



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



(1) Número de publicación: 2 610 465

51 Int. Cl.:

C14C 1/08 (2006.01) C11D 3/20 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: 22.11.2013 PCT/IB2013/060335

(87) Fecha y número de publicación internacional: 19.06.2014 WO14091341

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 22.11.2013 E 13818426 (2)

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: 26.10.2016 EP 2929060

(54) Título: Un proceso y composiciones para desengrasar pieles

(30) Prioridad:

10.12.2012 IT FI20120276

Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 27.04.2017

(73) Titular/es:

COLORTEX S.P.A. (100.0%) Via dei Conciatori 44 56029 Santa Croce sull'Arno (Pisa), IT

(72) Inventor/es:

GORIA, ENRICO y CEPPARRONE, ANTONUCCIO

(74) Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

DESCRIPCIÓN

Un proceso y composiciones para desengrasar pieles

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere en general al campo de curtido del cuero, y más precisamente se refiere a un nuevo proceso de tratamiento de pieles que combina de manera óptima las necesidades de seguridad para la salud, ecológica y del medio ambiente, con las características estéticas y funcionales requeridas hoy para el cuero, gracias a la utilización de productos desengrasantes nunca utilizado hasta hoy en este campo.

Estado de la técnica

10

20

35

40

45

50

55

60

Se sabe que el proceso para la fabricación de cuero incluye diferentes etapas de trabajo: entre las primeras etapas del proceso se encuentra una etapa de desengrasado de pieles de animales, con el fin de eliminar el residuo de grasa natural generalmente contenida en la estructura de la dermis del animal. La presencia de grasa en la piel a tratar es, de hecho, una capa "repelente al agua" que se debe eliminar necesariamente si se desea una penetración más suave y más uniforme de los agentes de curtido y en general de cualquier producto soluble en agua o emulsionable en agua que se vaya a usar en una o más de las etapas de fabricación.

Actualmente, para este fin, se utilizan los denominados agentes "desengrasantes"; que son de varios tipos y de diferente naturaleza, tales como disolventes orgánicos clorados, emulsionantes de diversa naturaleza, alcoholes minerales, o extractos naturales que tienen un cierto poder disolvente tales como los extractos de cítricos.

Los disolventes orgánicos clorados presentan una alta capacidad de desengrasado, pero su uso tiene varios inconvenientes, tales como dificultades en la eliminación de grandes cantidades de disolventes de este tipo, altamente ser contaminantes, e incluso una peor calidad de la piel del animal desengrasada mediante el uso de estos disolventes. De hecho, la piel animal pierde su plenitud y compacidad típica, a menudo resultando demasiado vacía y seca, de modo que incluso los tratamientos de curtido posteriores se ven afectados de manera negativa.

30 Además, las regulaciones actuales prohíben el uso de este tipo de disolventes en sistemas abiertos.

Por estas razones, y en particular por la creciente conciencia ecológica y la atención a las condiciones de trabajo también en la industria del curtido, los agentes desengrasantes, tales como los disolventes clorados casi han desaparecido de esta industria, al menos en los países occidentales, donde la investigación se centra ahora en nuevos agentes de desengrasado que sean naturales o al menos no perjudiciales para las personas y el medio ambiente, que produzcan bajas cantidades de residuos y, por tanto, una menor contaminación. A este avance también han contribuido los reglamentos siempre cambiantes de la industria, lo que requiere el desarrollo de productos y procesos que cumplan con los requisitos cada vez más exigentes en términos de protección del medio ambiente y en términos de salud y seguridad de los trabajadores del proceso en la industria manufacturera.

Por otra parte se requiere que estos nuevos agentes desengrasantes sean al menos tan eficaces en el desengrasado como los disolventes químicos tradicionales, que tengan un coste razonablemente bajo y que no tengan demasiado peso en la economía del proceso de fabricación con sustancias que, siendo naturales y no perjudiciales, sin embargo, tienen un coste prohibitivo.

Entre los agentes desengrasantes conocidos y utilizados hasta hoy que no son disolventes clorados orgánicos vale la pena mencionar los minerales que se usan en combinación con tensioactivos no iónicos tales como etoxilatos de alquilfenol, en particular los etoxilatos de nonilfenol, utilizados por su alta eficiencia de desengrasado, pero ahora se consideran insatisfactorios debido a su toxicidad y el impacto ambiental asociado a su uso.

Se han propuesto otros etoxilatos de alcohol para reemplazarlos: son satisfactorios tanto desde el punto de vista económico como desde el punto de vista ecológico, pero son menos eficientes como desengrasantes de amplio espectro.

Por estas razones hasta ahora, hasta donde sabe el solicitante, todavía está sin resolver el problema técnico de disponer de un proceso de desengrasado que sea ecológico, económica pero eficaz, capaz de proporcionar, además, un producto final de alta calidad.

La patente de Estados Unidos n.º 5.525.120 describe un proceso para desengrasar pieles de animales con productos de desengrasado basados en alcoxilatos de alcoholes grasos no iónicos.

Sumario de la invención

Ahora el solicitante ha encontrado que los productos que se definen a continuación son agentes desengrasantes que tienen una alta eficiencia para la eliminación de la grasa natural de las pieles de animales a tratar, así como para la eliminación de grasas de los productos intermedios en la fabricación de cuero; por otra parte se trata de productos que están disponibles en el mercado o que de todos modos se pueden fabricar a bajo costo, y que no son perjudiciales para la salud humana y para el medio ambiente.

El cuero obtenido mediante el uso de los presentes agentes de desengrasado es, además, de alta calidad, y tiene valiosas características estéticas y funcionales, ya que la compacidad y la suavidad de las pieles de partida se mantiene ventajosamente sin cambios.

- Por tanto, el objeto de la presente invención es un proceso para el desengrasado de pieles o de productos intermedios en la fabricación de cuero, que comprende el tratamiento de dichas pieles o de dichos productos intermedios con un agente desengrasante seleccionado entre diacetato de glicerol y derivados del mismo, triacetato de glicerol, y mezclas del mismo de acuerdo con la reivindicación 1.
- 10 Un objeto adicional de la invención es una composición de desengrasado de pieles o de productos intermedios en la fabricación de cuero adecuados para su uso en dicho proceso anterior, que es una dispersión acuosa que comprende un agente desengrasante seleccionado entre diacetato de glicerol y derivados del mismo, triacetato de glicerol, y mezclas del mismo, uno o más co-disolventes, agentes tensioactivos y/o agentes co-emulsionantes.
- Otras características importantes del proceso y de la composición de la invención se describen en la siguiente descripción detallada.
 - Descripción detallada de la invención

55

65

- 20 En la presente invención por el término "diacetato de glicerol" se quiere decir un isómero estructural del diacetato de glicerol, es decir, 1,2-diacetato de glicerol o 1,3-diacetato de glicerol, o mezclas de los mismos.
- Por el término "derivados" de diacetato de glicerol, se entiende que son los derivados, por ejemplo, seleccionados entre ésteres de diacetato de glicerol con ácidos orgánicos aromáticos o alifáticos, lineales o ramificados, y preferentemente con ácidos orgánicos que tienen un número de átomos de carbono que oscila de 3 a 10; derivados particularmente preferidos de diacetato de glicerol son ésteres de diacetato de glicerol con ácido benzoico, ácido butanoico y ácido iso-octanoico.
- El diacetato de glicerol y triacetato de glicerol, también conocido como diacetina o GDA y triacetina o GTA, respectivamente, además de tener por su naturaleza un grado de peligro prácticamente nulo y un impacto ambiental muy reducido, son compuestos estables, no volátiles, no inflamables, y fácilmente dispersable en agua por adición de un co-disolvente o de agentes tensioactivos.
- Además, son productos disponibles en el mercado a bajo coste, o se pueden preparar fácilmente a partir de productos disponibles en el mercado como glicerol y ácido acético, usando procesos conocidos, cuyas condiciones experimentales óptimas se pueden definir fácilmente por cualquier experto en la materia. En ambos casos, se trata de productos que se han conocido durante décadas, pero que se han utilizado en campos completamente diferentes y para usos que son completamente diferentes a los de la invención.
- 40 El uso principal de estos productos es por ejemplo como plastificante para filtros de cigarrillos, aunque se conocen otros usos; la triacetina, de hecho, también se utiliza como aditivo alimentario o como un agente fungicida en productos cosméticos.
- Ahora el solicitante ha encontrado sorprendentemente que estos productos también son excelentes agentes desengrasantes para pieles de animales y que resuelven el problema técnico que se ilustra más arriba. De hecho, han demostrado un alto poder disolvente hacia los triglicéridos naturales presentes en pieles de animales, que por lo tanto se extraen más fácilmente de la estructura fibrosa de la dermis facilitando así un desengrasado en profundidad, de lo contrario no practicable o en cualquier caso difícil, si se lleva a cabo con los otros agentes desengrasantes que se han utilizado hasta ahora en un entorno acuoso.
 - Un agente desengrasante particularmente preferido según la invención es la triacetina.
 - Los presentes agentes de desengrasado se pueden utilizar, por ejemplo, en solución acuosa y en una cantidad comprendida entre el 0,1 y el 5 % en peso con respecto al peso total de las pieles tratadas, y preferentemente en una cantidad comprendida entre el 2 y el 3 %. Dependiendo de la clase de piel de partida a tratar, de la estacionalidad y del tipo de producto final deseado, la cantidad de agente desengrasante se puede variar en consecuencia, y las cantidades óptimas de producto a utilizar se pueden encontrar cada vez.
- Según la invención, los presentes agentes desengrasantes también se pueden utilizar "en seco", es decir, en ausencia de agua u otros disolventes, de acuerdo con los procesos y con el equipo usado habitualmente para este tipo de aplicación.
 - Los presentes agentes desengrasantes además se pueden usar solos o en combinación con otros agentes desengrasantes, naturales o no, y/o con tensioactivos de diversa naturaleza. Durante el desengrasado en un entorno acuoso, además se pueden añadir al agua uno o más co-disolventes con el fin de aumentar la solubilidad de los posibles componentes adicionales de la formulación, además del agente desengrasante.

Los agentes desengrasantes típicos de acuerdo con la invención pueden comprender, por ejemplo:

	% en peso/peso total
Agente desengrasante según la invención	20-80
Agua	10-60
Tensioactivos	5-50
Agentes co-emulsionantes	0,5-10
Co-disolvente	0,5-10

Los tensioactivos de posible uso en las presentes composiciones se seleccionan del grupo que consiste en:

5

- polietilenglicol 200-1200,
- etoxilato C₁₀-C₁₆ de alcoholes lineales con 2-10 moles de óxido de etileno (en adelante "m OE"),
- etoxilato de isoalcoholes C₁₀-C₁₆ con 2-10 m OE,
- sal sulfatada de alcoholes lineales C₁₀-C₁₆ con sodio o potasio,
- 10 etoxilato de alcoholes lineales C₁₀-C₁₆ con 2-10 m OE de sal sulfatada con sodio o de potasio,
 - alcoholes lineales C₁₀-C₁₆ fosfatados con sal de sodio o de potasio,
 - etoxilato de alcoholes lineales C₁₀-C₁₆ con 2-10 m OE fosfatados con sal de sodio,
 - sulfosuccinatos de alcohol C₈-C₁₆ con sal de sodio o de potasio,
 - etoxilato de ácidos grasos C₁₂-C₂₂ saturados o insaturados con 2-10 m OE,
- 15 ácidos grasos C₁₂-C₂₂ saturados o insaturados esterificados con etoxilato de sorbitol con 5-20 m OE,
 - ácidos grasos C₁₂-C₂₂ saturados o insaturados esterificados con etoxilato de glicerol con 5-20 m OE,
 - etoxilato de aceite de ricino con 15-100 m OE,
 - etoxilato de aminas grasas C₁₂-C₂₂ con 3-30 m OE,
 - amidas de etanolaminas y ácidos grasos C₁₂-C₂₂,
- 20 amidas de etanolaminas y etoxilato de ácidos grasos C₁₂-C₂₂ con 2-10 m OE,
 - alcanos C₁₂-C₂₂ de sal de Cl de dimetilamonio cuaternario-SO₄,
 - ácidos de alcano C₁₂-C₁₈ sulfonados con sal de sodio o de potasio,
 - ácidos bencenosulfónicos,
 - derivados de alquilo C₁₀-C₁₆ con sal de sodio o de potasio, y mezclas de los mismos.

25

Los agentes co-emulsionantes de posible uso en las presentes composiciones se seleccionan del grupo que consiste en:

- mono- o di-ésteres con sorbitol de ácidos grasos C₁₂-C₂₂ saturados o insaturados,
- 30 mono- o di-ésteres con glicerol de ácidos grasos C₁₂-C₂₂ saturados o insaturados,
 - alcoholes C₁₀-C₁₆,
 - aminas grasas C₁₂-C₂₂, y mezclas de los mismos.

Los co-disolventes de posible uso en las presentes composiciones se seleccionan del grupo que consiste en:

35

- hexilenglicol,
- butilglicol,
- di-butil glicol,
- propilenglicol,
- 40 di-propilenglicol,
 - alcohol n-propílico,
 - alcohol i-propílico,alcohol n-butílico,
 - alcohol i-butílico,
- 45 1-metoxi-2-propanol, y mezclas de los mismos.

Las composiciones desengrasantes preferidas según la invención comprenden:

	% en peso/peso total
Agente desengrasante según la invención	20-50
Agua	20-50
Etoxilato de alcohol C ₁₀ -C ₁₆ con 2-10 m OE	20-40
Etoxilato de aceite de ricino con 15-100 m OE	5-15
Monoésteres de ácidos grasos C ₁₂ -C ₂₂ saturados-insaturados con sorbitol	1-5
Hexilenglicol	1-10

Se pueden añadir posibles agentes colorantes y/o perfumes a la presente composición de desengrasado, así como otros posibles excipientes o diluyentes utilizados habitualmente en este tipo de composiciones, por ejemplo con el fin de modificar sus características organolépticas y/o hacer que la presente composición sea más fácilmente reconocible en el mercado.

El cuero obtenido con el proceso de la invención es resistente, pero también suave y en general de calidad altamente satisfactoria. Además, por este proceso de desengrasado, las características de las pieles de partida no se alteran, aunque sea mínimamente, salvo para la eliminación de la capa de grasa. Además, en el cuero desengrasado no hay rastro de sustancias perjudiciales para las personas o para el medio ambiente que, si posteriormente se curte con las diversas técnicas conocidas, se puede usar para la fabricación de cualquier producto acabado.

Por consiguiente, el presente proceso ha demostrado ser una solución eficaz al problema técnico destacado más arriba de no ser capaces de obtener un desengrasante eficiente con agentes no tóxicos o no bioacumulativos, sino de únicamente obtener un desengrasante satisfactorio con productos químicos, con un fuerte impacto sobre el medio ambiente y sobre la seguridad. El uso de las presentes composiciones en las condiciones del presente proceso permite en su lugar reducir fuertemente el uso de productos químicos que son altamente bioacumulativos y peligrosos para los ambientes de trabajo, pero aun así, obtener un producto de cuero acabado que tenga las características estéticas y funcionales de suavidad y resistencia requeridas por el mercado.

15

10

5

Más específicamente, los análisis realizados sobre los productos de cuero desengrasados mediante el presente proceso mostraron una cantidad residual de grasa, que es menor o igual a la presente en los productos de cuero tratados con disolventes orgánicos tradicionales, manteniendo al mismo tiempo una alta calidad del producto de cuero acabado.

20

25

El presente proceso, además de para la eliminación de la capa de grasa de la dermis de pieles de animales utilizadas como producto de partida en la fabricación de cuero, se puede usar para desengrasar cualquiera de los productos intermedios en este tipo de fabricación, que necesiten desengrasado, por ejemplo, en la denominada fase de remojo para facilitar las operaciones de lavado; en el re-curtido para asegurar la eliminación adecuada de los triglicéridos de pieles que tienen altas cantidades de grasa y para actuar como "detergente" de la superficie de las propias pieles; en la etapa de engrasado para favorecer una distribución uniforme de los suavizantes proporcionados durante el proceso de aplicación; en la recuperación de los productos de cuero que tienen problemas causados por un mal engrasado u otros defectos similares causados por un exceso de grasa sobre la superficie.

30 Ejemplos

Ejemplo 1

Se ha preparado un ejemplo de composición de acuerdo con la presente invención con los siguientes componentes:

35

Componentes	% en peso con respecto al peso total de la composición
Triacetato de glicerol	25
Agua	32
Etoxilato de iso-alcohol C ₁₀ 3 m OE	5
Etoxilato de iso-alcohol C ₁₀ 5 m OE	25
Etoxilato de aceite de ricino 25 m OE	3
Etoxilato de aceite de ricino 40 m OE	3
Monooleato de sorbitán	2
Hexilenglicol	5

La preparación de la composición se llevó a cabo en un reactor de tamaño adecuado que contiene el triacetato de glicerol, a la que se añadieron bajo agitación lenta en el siguiente orden: etoxilato de iso-alcohol C₁₀ 3 m OE, etoxilato de aceite de ricino 25 m OE, etoxilato de iso-alcohol C₁₀ 5 m OE, etoxilado de aceite de ricino 40 m OE, y, finalmente, monooleato de sorbitán y hexilenglicol. Cada componente se añadió solo después de la dispersión completa de los componentes anteriores. Por último, una vez que la composición era homogénea, se añadió agua.

Ejemplo 2

45

40

En un tambor de tamaño adecuado que contiene pieles de oveja de Nueva Zelanda a desengrasar, se añaden agua y la composición preparada como se describe en el ejemplo 1, en una cantidad de aproximadamente el 4,5 % en peso con respecto al peso total de pieles de animales, a una temperatura de aproximadamente 30 °C durante aproximadamente 1 hora.

Al final de este tratamiento, la piel se lava con agua y se envía a las fases posteriores para obtener finalmente un producto semi-acabado curtido con cromo y habitualmente indicado como "Wet Blue".

Ejemplo 3

55

50

El producto obtenido tal como se describe en el Ejemplo 2 se comparó con el mismo tipo de cuero, pero desengrasado con las formulaciones comerciales basadas en disolventes minerales y agentes tensioactivos no iónicos: la excelencia del producto desengrasado con el proceso de la invención se subrayó tanto en términos de una mayor eficacia de desengrasado y limpieza como en términos de una mejor distribución de las grasas naturales presentes en el propio cuero.

Sobre este producto se realizaron análisis, en particular para evaluar la cantidad de residuos de grasa que queda en la piel, y por lo tanto para evaluar la eficacia del desengrasado ejecutado. Más específicamente, se lleva a cabo la determinación de sustancias extraíbles con cloruro de metileno según el método IUC/4 tomando diferentes muestras de material en varios puntos diferentes de las pieles tratadas. El resultado de este análisis ha demostrado que la grasa residual estaba en una cantidad de aproximadamente el 2,7-3 % en peso con respecto al peso del propio cuero, un valor muy por debajo de la cantidad media de grasa residual detectable para pieles desengrasadas con los desengrasantes conocidos y que se han utilizado hasta hoy. El resultado es aún más significativo por el hecho de que se obtuvo a partir de una piel como la de las ovejas de Nueva Zelanda, que tiene un alto contenido de grasa natural, aproximadamente igual al 25 % en peso.

10

5

REIVINDICACIONES

- 1. Un proceso para el desengrasado de pieles o de productos intermedios en la fabricación de cuero, que comprende el tratamiento de dichas pieles o de dichos productos intermedios con un agente desengrasante seleccionado entre diacetato de glicerol y derivados del mismo, triacetato de glicerol, y mezclas de los mismos, en el que dicho agente desengrasante se utiliza en dispersión acuosa en combinación con uno o más co-disolventes, agentes tensioactivos y/o agentes co-emulsionantes.
- 2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho agente desengrasante es triacetato de glicerol.
- 3. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho agente desengrasante se utiliza en una cantidad que oscila entre el 0,1 y el 5 % en peso con respecto al peso total de las pieles o de los productos intermedios a tratar.
- 4. El proceso de acuerdo con la reivindicación 3, en el que dicho agente desengrasante se utiliza en una cantidad que oscila entre el 2 y el 3 % en peso con respecto al peso total de las pieles o de los productos intermedios a tratar.
 - 5. Una composición desengrasante para el tratamiento de pieles o de productos intermedios en la fabricación de cuero, que es una dispersión acuosa que comprende un agente desengrasante seleccionado entre diacetato de glicerol y derivados del mismo, triacetato de glicerol, y mezclas de los mismos, en combinación con uno o más codisolventes, agentes tensioactivos y/o agentes co-emulsionantes.
 - 6. La composición de acuerdo con la reivindicación 5, que comprende triacetato de glicerol como agente desengrasante.
 - 7. La composición de acuerdo con la reivindicación 5, que comprende:

	% en peso/peso total
Agente desengrasante de la invención	20-80
Agua	10-60
Tensioactivos	5-50
Agentes co-emulsionantes	0,5-10
Co-disolventes	0,5-10

- 8. La composición de acuerdo con la reivindicación 5 o 7, en la que dicho co-disolvente se selecciona del grupo que consiste en hexilenglicol, butilglicol, di-butilglicol, propilenglicol, di-propilenglicol, alcohol n-propílico, alcohol i-butílico, alcohol i-butílico, 1-metoxi-2-propanol y mezclas de los mismos.
- 9. La composición de acuerdo con la reivindicación 5 o 7, en la que dichos agentes co-emulsionantes se seleccionan del grupo que consiste en mono- o di-ésteres de ácidos grasos C_{12} - C_{22} , saturados o insaturados, con sorbitol, mono- o di-ésteres de ácidos grasos C_{12} - C_{22} , saturados o insaturados, con glicerol, alcoholes C_{10} - C_{16} , aminas grasas C_{12} - C_{22} y sus mezclas.
- 10. La composición de acuerdo con la reivindicación 5 o 7, en la que dichos tensioactivos se seleccionan del grupo que consiste en polietilenglicol 200-1200, etoxilato C₁₀-C₁₆ de alcoholes lineales con 2-10 m OE, etoxilato de isoalcoholes C₁₀-C₁₆ con 2-10 m OE, sal sulfatada de alcoholes lineales C₁₀-C₁₆ con sodio o potasio, sal sulfatada de etoxilato de alcoholes lineales C₁₀-C₁₆ con 2-10 m OE con sodio o potasio, sal de sodio o potasio fosfatada de alcoholes lineales C₁₀-C₁₆, etoxilato de alcoholes lineales C₁₀-C₁₆ con 2-10 m OE, sal de sodio fosfatada, sal de sodio o potasio de sulfosuccinatos de alcohol C₈-C₁₆, etoxilato de ácidos grasos C₁₂-C₂₂ saturados o insaturados con 2-10 m OE, ácidos grasos C₁₂-C₂₂ saturados o insaturados esterificados con etoxilato de sorbitol con 5-20 m OE, ácidos grasos C₁₂-C₂₂ saturados o insaturados esterificados con etoxilato de glicerol con 5-20 m OE, etoxilato de aceite de ricino con 15-100 m OE, etoxilato de aminas grasas C₁₂-C₂₂ con 3-30 m OE, amidas de etanolaminas y ácidos grasos C₁₂-C₂₂, amidas de etanolaminas y etoxilato de ácidos grasos C₁₂-C₂₂ con 2-10 m OE, sal de dimetilamonio cuaternario de alcanos C₁₂-C₂₂ Cl-SO₄, sal sulfonada de ácidos de alcano C₁₂-C₁₈ de sodio o potasio, ácidos bencenosulfónicos, sal de derivados de alquilo C₁₀-C₁₆ de sodio o potasio y mezclas de los mismos.
- 11. La composición de acuerdo con la reivindicación 7, que comprende:

Componentes	% en peso con respecto al peso total de la composición
Triacetato de glicerol	25
Agua	32
Etoxilato de alcohol isodecílico (C ₁₀) 3 mOE	5
Etoxilato de alcohol isodecílico (C ₁₀) 5 mOE	25
Etoxilato de aceite de ricino 25 mOE	3
Etoxilato de aceite de ricino 40 mOE	3
Monooleato de sorbitán	2
Hexilenglicol	5

25

20

5

10

30

40

35

50

45