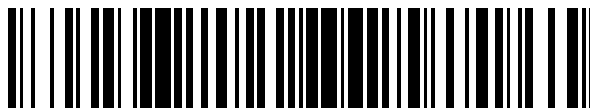


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 632 994**

21 Número de solicitud: 201631104

51 Int. Cl.:

C14C 3/06 (2006.01)

C14C 3/28 (2006.01)

C14C 3/14 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

18.08.2016

30 Prioridad:

16.03.2016 IN 201611009091

43 Fecha de publicación de la solicitud:

18.09.2017

71 Solicitantes:

**COUNCIL OF SCIENTIFIC & INDUSTRIAL
RESEARCH (100.0%)**

Anusandhan Bhawan

110 001 Rafi Marg, New Delhi IN

72 Inventor/es:

ARAVINDHAN, Rathinam;

THANIKAIVELAN, Palanisamy;

JAYAKUMAR, Gladstone Christopher;

SARAVANAN, Palanivel y

RAGHAV A RAO, Jonnalagadda

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

54 Título: **Un procedimiento mejorado de curtido al cromo**

57 Resumen:

Un procedimiento mejorado de curtido al cromo. La utilización de agua durante la fabricación de cuero es inevitable, ya que es importante para la difusión y la distribución de los productos químicos en la matriz de cuero. Debido a que se emplea un mayor volumen de agua durante varios procedimientos unitarios, la descarga de efluentes aumenta correspondientemente con los contaminantes. La presente invención se refiere a la prevención del uso de agua para un procedimiento de curtido al cromo libre de piquelado-basificación. Se usan productos químicos auxiliares, tales como licores grasos para mejorar el agotamiento de cromo durante el procedimiento de curtido. Además, el uso de sal y el procedimiento de basificación se evitan en el nuevo procedimiento. Las propiedades organolépticas y de resistencia de los cueros curtidos están a la par de las de los cueros procesados convencionalmente. Esta nueva invención hace un esfuerzo por utilizar el agua inherente en el cuero para el curtido con el fin de conseguir la sostenibilidad con cargas de contaminación reducidas.

ES 2 632 994 A1

DESCRIPCIÓN

Un procedimiento mejorado de curtido al cromo

Campo de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento mejorado de curtido al cromo. Más particularmente, la presente invención se refiere a la realización del procedimiento de curtido al cromo sin adición de agua. El agua inherente presente en el cuero es utilizada para el curtido al cromo. El procedimiento emplea productos químicos auxiliares, tales como licores grasos para mejorar la distribución y el agotamiento de cromo durante el procedimiento de curtido. Además, en el nuevo procedimiento se evitan el uso de sal y el procedimiento de basificación. Las propiedades organolépticas de los cueros curtidos están a la par de las de los cueros procesados convencionalmente. Las características de resistencia de los cueros curtidos crudos cumplen las normas estándar, que determinan la calidad de los cueros finales. Esta nueva invención hace un esfuerzo para conseguir la sostenibilidad con cargas de contaminación reducidas.

Antecedentes de la invención

Se utiliza un volumen de agua enorme durante el tratamiento del cuero, lo que conduce a la descarga de una cantidad enorme de aguas residuales (Rao et al., Journal of Cleaner Production, 11, 591-599, 2003). Los investigadores a lo largo del mundo están involucrados en el desarrollo de tecnologías para minimizar la utilización de agua en el tratamiento del cuero. El curtido al cromo es una metodología ampliamente practicada para preparar cueros debido a sus versátiles propiedades. El uso de agua durante el curtido al cromo es muy importante para la obtención de una difusión, una distribución y una hidrólisis uniformes de cromo. El licor de cromo usado contiene 1.500-3.500 ppm de cromo. La descarga de cromo representa una gran preocupación y la norma estipulada establece 2 ppm de cromo total para la descarga de efluentes de curtiduría en masas de agua continentales (Suresh y otros, Journal of Cleaner Production, 9, 483-491, 2001). Por lo tanto, se requieren tecnologías alternativas para reducir la contaminación de cromo o un sistema de curtido alternativo para luchar contra el escenario actual. Debido a la falta de disponibilidad de un agente de curtido alternativo más adecuado, parece más apropiado continuar con el uso de cromo trivalente como material de curtido principal y parece lógico gestionar el cromo mediante la reducción de la contaminación en la fuente o el tratamiento al final de la tubería.

El reciclaje del licor de cromo usado al baño de curtido o de piquelado es uno de los mejores procedimientos de gestión de cromo para superar el problema de la contaminación de cromo

(Sreeram et al., The Journal of the American Leather Chemists Association, 100, 233-242, Muralidharan y John, patente WO 2012153203A1, 2012). Sin embargo, son necesarios un control y una supervisión regulares de la acidez y del contenido de sal del licor. La metodología de recuperación/reutilización es un procedimiento muy simple y eficaz para luchar contra la contaminación de cromo, que está ganando importancia (Sreeram y Ramasami, Resources, Conservation and Recycling, 38, 185-212, 2003). Se ha desarrollado el uso de ayudas de agotamiento de cromo, sales de curtido al cromo de alto agotamiento y tecnologías con menos cromo (Ramamurthy et al., Clean Technologies and Environmental Policy, 16, 647-654, 2014; Van y Brendler., patente US 7063728B2, 2014).

El curtido al cromo libre de piquelado-basificación es otro desarrollo comercialmente viable, en el que el curtido al cromo se realiza a un pH más alto de aproximadamente 5,0, sin el uso de sal común. Además, la basificación no es necesaria en este procedimiento (Legesse et al., The Journal of the American Leather Chemists Association, 97, 475-486 2002, Rao et al., The Journal of the American Leather Chemists Association, 99, 82-94, 2004, John y Muralidharan, patente WO 2012153203A1, 2006). Sin embargo, el procedimiento descrito emplea medio acuoso en cantidad significativa y descarga aguas residuales con cargas de contaminación bastante bajas en comparación con el piquelado convencional basado en el sistema de curtido al cromo. Además, los investigadores están estudiando también el empleo de un medio alternativo al agua durante el procedimiento de curtido al cromo. Silambarasan et al. (RSC Advances, 5, 66815-66823, 2015) han demostrado que el curtido al cromo puede ser llevado a cabo en etanol y sus derivados en lugar de agua. De manera similar, hay informes de la utilización de dióxido de carbono presurizado como un medio para el curtido al cromo (Manfred et al., The Journal of Supercritical Fluids, 66, 291-296, 2012). Un estudio reciente demuestra que se requiere un mínimo de contenido de humedad interna del 55-65% dentro de la matriz de colágeno para la fabricación de cueros curtidos al cromo con una calidad comparable (Silambarasan et al., Journal of Cleaner Production, 87, 567-572, 2015).

Tal como puede observarse en la técnica anterior, el conocimiento actual acerca de los procedimientos de curtido al cromo más limpios, así como otras opciones de gestión del cromo es bien conocido. La técnica anterior se centraba en tecnologías tales como un sistema de curtido alternativo, sin piquelado y el uso de un medio alternativo en el curtido al cromo. La recuperación y el reciclaje del licor usado se practican también en algunas industrias. Sin embargo, la generación de aguas residuales que contienen cromo sigue siendo un reto importante para los fabricantes de cuero. Además, la disponibilidad de fuentes de agua de calidad para el curtido al cromo es también cada vez más escasa. Por lo tanto, existe una

necesidad imperiosa de proporcionar un sistema de curtido al cromo sin agua.

Objetos de la invención

El objetivo principal de la presente invención es proporcionar un procedimiento de curtido al cromo sin agua, que supere las limitaciones indicadas anteriormente.

- 5 Otro objetivo de la presente invención es utilizar el agua inherente presente en el cuero para el curtido al cromo.

Todavía otro objetivo de la presente invención es el uso de productos químicos auxiliares, tales como licores grasos catiónicos estables a los ácidos, durante el procedimiento de curtido al cromo.

- 10 Todavía otro objetivo de la presente invención es el uso de ácidos orgánicos para ajustar el pH antes del curtido al cromo.

Todavía otro objetivo de la presente invención es mejorar la absorción de cromo.

Todavía otro objetivo de la presente invención es reducir la contaminación y los productos químicos tóxicos en el efluente.

- 15 Todavía otro objetivo de la presente invención es proporcionar características de resistencia física al cuero similares a las del cuero curtido al cromo convencional.

Todavía otro objetivo de la presente invención es reducir el tiempo de procesamiento para el curtido al cromo, en comparación con el procesamiento convencional.

- 20 Todavía otro objetivo de la presente invención es eliminar los procedimientos de basificación en comparación con el procesamiento convencional.

Sumario de la invención

Por consiguiente, la presente invención proporciona un procedimiento mejorado de curtido al cromo, que comprende

- 25 I. tratar el cuero/piel desencalado con entre el 0,5 y el 1,5% de ácido orgánico en presencia de entre el 40 y el 60% de agua para ajustar el pH en el intervalo de 4,8 a 5,8,
- II. drenar las capas flotantes y tratar el cuero/la piel, tal como se obtiene en la etapa (i), con entre el 0,5 y el 2,0% de licor graso convencional durante un período comprendido en el intervalo de 20 a 60 minutos,

III. tratar el cuero/la piel, tal como se obtiene en la etapa (ii), con entre el 5 y el 8% de agente de curtido al cromo convencional, añadido en una o más veces, durante un período comprendido en el intervalo entre 240 y 360 minutos para obtener cuero curtido al cromo.

5 En una realización de la presente invención, el ácido orgánico usado puede seleccionarse de entre ácido fórmico, ácido acético, ácido oxálico, individualmente o en combinaciones diferentes.

En otra realización de la presente invención, el licor graso convencional usado puede seleccionarse de entre licor graso catiónico, licor graso estable a los ácidos, licor graso universal, licor graso estable al cromo, individualmente o en combinaciones diferentes.

Descripción detallada de la invención

10 La invención se describe a continuación en detalle.

El cuero/piel desencalado es tratado con entre el 0,5 y el 1,5% de ácido orgánico en presencia del 40-60% de agua. El pH del cuero se ajusta en el intervalo de 4,8 a 5,8. Después de conseguir el pH, las capas flotantes son drenadas y el cuero/piel es tratado con entre el 0,5 y el 2,0% de licor graso convencional. Después de un período de 20 a 60 minutos, el cuero/piel es tratado con
15 entre el 5 y el 8% de agente de curtido al cromo convencional, añadido en una o más veces, durante un período comprendido en el intervalo de 240 a 360 minutos. Se comprueba que el pH esté comprendido en el intervalo de 3,6 a 4,4 para obtener cuero curtido al cromo.

La etapa inventiva de la presente invención reside en la utilización del contenido de humedad interna de la materia prima para el curtido al cromo para reducir la descarga de efluentes.
20 Además, en la nueva invención se consigue una eliminación de la sal común y una reducción considerable en el requerimiento de agua, la duración y el costo del procedimiento.

Los ejemplos siguientes se proporcionan solamente a modo de ilustración y, por lo tanto, no deberían interpretarse como limitativos del alcance de la presente invención.

Ejemplo 1

25 Un cuero desencalado con un peso de 1,5 kg se trató con 7,5 g de ácido fórmico diluido con 75 ml de agua y se trató en tambor en presencia de 600 ml de agua. Se comprobó que el pH del cuero era de 4,8. Después de conseguir el pH, las capas flotantes se drenaron y el cuero se trató con 7,5 g de licor graso estable a los ácidos. Después de un período de 20 minutos, el cuero se trató con 75 g de agente de curtido al cromo convencional (BCS) añadido en 2 alimentaciones
30 con un intervalo de 30 minutos durante un periodo de 240 minutos. Se comprobó que el pH era de 3,6 para obtener cuero curtido al cromo.

Ejemplo 2

Tres cueros desencalados con un peso de 5 kg se trataron con 50 g de ácido acético diluido con 500 ml de agua y se trataron en tambor en presencia de 2,5 l de agua. Se comprobó que el pH del cuero era de 5,0. Después de conseguir el pH, las capas flotantes se drenaron y los cueros se trataron con 50 g de licor graso catiónico. Después de un período de 45 minutos, los cueros se trataron con 350 g de agente de curtido al cromo convencional (BCS) añadido en 3 alimentaciones con un intervalo de 30 minutos durante un periodo de 300 minutos. Se comprobó que el pH era de 3,8 para obtener cuero curtido al cromo.

Ejemplo 3

Dos cueros desencalados con un peso de 3 kg se trataron con 45 g de ácido acético diluido con 450 ml de agua y se trataron en tambor en presencia de 1,8 l de agua. Se comprobó que el pH del cuero era de 5,8. Después de conseguir el pH, las capas flotantes se drenaron y los cueros se trataron con 60 g de licor graso universal. Después de un período de 60 minutos, los cueros se trataron con 240 g de agente de curtido al cromo convencional (BCS) añadido en 4 alimentaciones con un intervalo de 30 minutos durante un periodo de 360 minutos. Se comprobó que el pH era de 4,4 para obtener cuero curtido al cromo.

Ejemplo 4

Cuatro cueros desencalados con un peso de 10 kg se trataron con 100 g de ácido acético diluido con 1 l de agua y se trataron en tambor en presencia de 6 l de agua. Se comprobó que el pH del cuero era de 5,0. Después de conseguir el pH, las capas flotantes se drenaron y los cueros se trataron con 100 g de licor graso catiónico. Después de un período de 30 minutos, los cueros se trataron con 600 g de agente de curtido al cromo convencional (BCS) añadido en 2 alimentaciones con un intervalo de 30 minutos durante un periodo de 300 minutos. Se comprobó que el pH era de 4,0 para obtener cuero curtido al cromo.

Ejemplo 5

Dos cueros desencalados con un peso de 6 kg se trataron con 60 g de ácido oxálico diluido con 600 ml de agua y se trataron en tambor en presencia de 3,6 l de agua. Se comprobó que el pH del cuero era de 5,2. Después de conseguir el pH, las capas flotantes se drenaron y los cueros se trataron con 60 g de licor graso estable al cromo. Después de un período de 60 minutos, los cueros se trataron con 360 g de agente de curtido al cromo convencional (BCS) añadido en 3 alimentaciones con un intervalo de 30 minutos durante un periodo de 240 minutos. Se comprobó que el pH era de 4,4 para obtener cuero curtido al cromo.

Ejemplo 6

Un cuero desencalado con un peso de 1 kg se trató con 10 g de ácido oxálico diluido con 50 ml de agua y se trató en tambor en presencia de 400 ml de agua. Se comprobó que el pH del cuero era de 4,8. Después de conseguir el pH, las capas flotantes se drenaron y el cuero se trató con 5 g de licor graso catiónico. Después de un período de 30 minutos, el cuero se trató con 60 g de agente de curtido al cromo convencional (BCS) añadido en 2 alimentaciones con un intervalo de 30 minutos durante un periodo de 240 minutos. Se comprobó que el pH era de 4,4 para obtener cuero curtido al cromo.

Ejemplo 7

Tres cueros desencalados con un peso de 6 kg se trataron con 30 g de ácido acético y 30 g de ácido fórmico diluido con 900 ml de agua y se trataron en tambor en presencia de 3,6 l de agua. Se comprobó que el pH del cuero era de 5,2. Después de conseguir el pH, las capas flotantes se drenaron y los cueros se trataron con 30 g de licor graso estable a los ácidos y 30 g de licor graso estable al cromo. Después de un período de 60 minutos, los cueros se trataron con 360 g de agente de curtido al cromo convencional (BCS) añadido en 2 alimentaciones con un intervalo de 30 minutos durante un periodo de 240 minutos. Se comprobó que el pH era de 4,2 para obtener cuero curtido al cromo.

Ventajas de la presente invención

Las principales ventajas de la presente invención incluyen:

1. Utilización de la humedad inherente presente en el cuero desencalado para el curtido
2. Eliminación del uso del agua de procesamiento durante el procedimiento de curtido al cromo
3. Reducción de la carga de contaminación para el medio ambiente
4. Reducción del tiempo de procesamiento
5. Un procedimiento adecuado para todos los tipos de materia prima
6. Producción de cuero suave y flexible

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de curtido al cromo mejorado, que comprende:
 - I. tratar el cuero/piel desencalado con entre el 0,5 y el 1,5% de ácido orgánico en presencia de entre el 40 y el 60% de agua para ajustar el pH en el intervalo de 4,8 a 5,8,
 - 5 II. drenar las capas flotantes y tratar el cuero/la piel, tal como se obtiene en la etapa (i), con entre el 0,5 y el 2,0% de licor graso convencional durante un período comprendido en el intervalo de 20 a 60 minutos,
 - 10 III. tratar el cuero/la piel, tal como se obtiene en la etapa (ii), con entre el 5 y el 8% de agente de curtido al cromo convencional, añadido en una o más veces, durante un período comprendido en el intervalo entre 240 y 360 minutos para obtener cuero curtido al cromo.
2. Procedimiento mejorado según la reivindicación 1, en el que el ácido orgánico usado se selecciona de entre ácido fórmico, ácido acético, ácido oxálico, individualmente o en combinaciones diferentes.
- 15 3. Procedimiento mejorado según la reivindicación 1, en el que el licor graso convencional usado se selecciona de entre licor graso catiónico, licor graso estable a los ácidos, licor graso universal, licor graso estable al cromo, individualmente o en combinaciones diferentes.



②① N.º solicitud: 201631104

②② Fecha de presentación de la solicitud: 18.08.2016

③② Fecha de prioridad: **16-03-2016**

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	US 2005138738 A1 (SARAVANABHAVAN SUBRAMANI et al.) 30/06/2005, resumen; ejemplos 5 y 12; párrafos 19, 20, 53; reivindicación 1	1-3
A	WO 2004015148 A1 (RHODIA POLIAMIDA E ESPECIALIDA et al.) 19/02/2004, todo el documento	1-3
A	EP 0994195 A2 (IBEJI INVERSIONES E SERVICIOS) 19/04/2000, todo el documento	1-3

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
27.04.2017

Examinador
M. Ojanguren Fernández

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C14C3/06 (2006.01)

C14C3/28 (2006.01)

C14C3/14 (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C14C

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 27.04.2017

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones	SI
	Reivindicaciones 1-3	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones	SI
	Reivindicaciones 1-3	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	US 2005138738 A1 (SARAVANABHAVAN SUBRAMANI et al.)	30.06.2005

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la presente solicitud es un procedimiento de curtido al cromo de pieles.

El documento D1 divulga un procedimiento para curtir pieles que reduce el número de etapas necesarias para la obtención del cuero curtido y disminuye de forma significativa la cantidad de agua, tiempo y energía consumidos. En concreto en el ejemplo 5 se parte de pieles de oveja desgrasadas y con un pH de 8 que se ajusta a 6 mediante la adicción de ácido fórmico. A continuación se añaden entre otros componentes compuestos engrasantes sintéticos y semisintéticos y por último se añade sulfato de cromo básico y se mantiene en el tambor durante 3 horas. En el ejemplo 12 se realiza el mismo procedimiento pero el pH inicial es ajustado a 5 y las pieles se hacen reaccionar con una combinación de engrasantes durante 1 hora antes de añadir el agente de curtido basado en cromo.

Por lo tanto, a la vista de este documento, las características técnicas de la invención tal y como se recogen en las reivindicaciones 1 a 3 de la presente solicitud carecen de novedad y de actividad inventiva. (Art 6.1 y 8.1 LP11/1986).