

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 641 560**

51 Int. Cl.:

C14C 3/06	(2006.01)
C14C 3/10	(2006.01)
C14C 3/30	(2006.01)
C14C 3/28	(2006.01)
D06P 3/32	(2006.01)
D06P 1/00	(2006.01)
D06P 1/96	(2006.01)
D06P 7/00	(2006.01)
D06P 3/14	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.04.2014 PCT/GB2014/051149**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **16.10.2014 WO14167359**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.04.2014 E 14717837 (0)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.07.2017 EP 2984188**

54 Título: **Método para el tratamiento de un sustrato hecho de fibras animales con partículas sólidas y una formulación química**

30 Prioridad:

11.04.2013 GB 201306607

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.11.2017

73 Titular/es:

**XEROS LIMITED (100.0%)
Unit 14, Advanced Manufacturing Park, Whittle
Way, Catcliffe
Rotherham, South Yorkshire S60 5BL, GB**

72 Inventor/es:

STEELE, JOHN, EDWARD

74 Agente/Representante:

IZQUIERDO BLANCO, María Alicia

Observaciones :

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques
o Bemerkungen) en el folleto original publicado
por la Oficina Europea de Patentes**

ES 2 641 560 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

Método para el tratamiento de un sustrato hecho de fibras animales con partículas sólidas y una formulación química

Descripción

Esta invención se refiere a un método mejorado para el tratamiento de un sustrato de animales y particularmente a métodos de tratar un sustrato animal por curtido y/o por uno o más procesos asociados de curtido.

FONDO

Los métodos actuales para el tratamiento o procesamiento de sustratos de animales tales como pieles, cueros, pieles, y cuero pueden necesitar el uso de grandes cantidades de agua. Por ejemplo, en los métodos de tratamiento en los que el sustrato animal comprende una piel, normalmente se requieren 30 kg de agua por kg de piel. Pueden ser necesarios grandes volúmenes de agua para eliminar materiales no deseados del sustrato animal (tales como los que son susceptibles de descomposición) y en etapas subsiguientes del proceso que implican una modificación química para conferir ciertas propiedades al sustrato animal. La modificación química del sustrato puede llevarse a cabo con el fin de, entre otras cosas, de conservación, impermeabilización, coloración y/o proporción de cualesquiera cualidades texturales o estéticas deseadas. Las diversas etapas descritas anteriormente se llevarán a cabo generalmente en presencia de una formulación de tratamiento que comprenden uno o más componentes.

Debido a la gran cantidad de agua con respecto al peso de sustrato animal, los procesos actuales de tratamiento conocidos en la técnica requieren un aumento proporcional en la cantidad de productos químicos utilizados en la formulación de tratamiento para asegurar un tratamiento eficaz del sustrato dentro de un periodo de tiempo aceptable. Por consiguiente, a partir de tales procesos se producen cantidades excesivas de efluentes contaminantes y dañinos para el medio ambiente. Además, debido a que sólo se pueden usar niveles bajos de acción mecánica para evitar dañar el sustrato animal, son necesarios tiempos de proceso largos.

Muchos de los métodos de preparación de sustratos de origen animal para uso humano todavía permanecen a base principalmente de procesos tradicionales y se han producido algunos avances en los últimos años. Por ejemplo, los métodos para el procesamiento y la fabricación de cuero han permanecido en gran parte sin cambios durante 75 años. El documento EP0439108, presentado en 1991 y dirigido a un procedimiento que utiliza dióxido de carbono para la delimitación de pieles, describe un ejemplo de uno de los pocos desarrollos recientes en este campo.

Antes del desarrollo del método descrito en este documento, los inventores han abordado anteriormente el problema de reducir el consumo de agua en un método de limpieza doméstica o industrial. Por lo tanto, en el documento WO-A-2007/128962 se describe un método y formulación para limpiar un sustrato sucio, comprendiendo el método el tratamiento del sustrato humedecido con una formulación que comprende una multiplicidad de partículas poliméricas, en donde la formulación está libre de disolventes orgánicos. Sin embargo, aunque el procedimiento descrito en el mismo se refiere a un medio mejorado para limpiar un sustrato sucio que requiere menos agua, la aplicación no describe un método o proceso para tratar un sustrato animal.

Por tanto se requiere un método mejorado para el tratamiento o la preparación de un sustrato animal mediante curtido y/o por uno o más procesos de curtiduría asociados que mejoran o superan los problemas indicados anteriormente asociados con los métodos de la técnica anterior. En particular, se necesita este método para tratar un sustrato animal que requiere menos agua que los métodos de la técnica anterior y que reduce el volumen de efluente contaminante y peligroso producido a partir de dicho método. Además, existe un método deseado para tratar un sustrato animal que es más rápido, más eficiente y proporciona un sustrato con propiedades mejoradas cuando se compara con los métodos de la técnica anterior. Además, existe la necesidad de un método de este tipo para tratar un sustrato animal que proporcione un sustrato con una o más de las siguientes propiedades:

- i. Una penetración más profunda de los componentes de la formulación de tratamiento en el sustrato animal;
- ii. Tratamiento más uniforme de la superficie del sustrato animal;
- iii. Una fijación mejorada de los componentes de la formulación de tratamiento en el sustrato animal;
- iv. Mejora de la estética superficial incluyendo sensación y apariencia;
- v. Mayor resistencia del sustrato animal tratado a la contracción;
- vi. Reducción de arrugas y/o daño mecánico al sustrato animal;
- vii. Mejora de la longevidad del sustrato tratado final> INSERTAR PÁGINA 2a

US 3.806.412 describe un procedimiento para la eliminación de pelo o la piel a partir de pieles de animales que utilizan enzimas que están inmovilizadas sobre un soporte insoluble en la forma de un polvo o gel.

5 GB 498506 describe un método de fabricación de cuero, en el que mientras que los materiales se curtan o se revistan los materiales se someten a vibraciones rápidas de pequeña amplitud impartidas al recipiente en el que están siendo tratadas. El recipiente se puede girar al mismo tiempo. Pueden estar presentes sólidos tales como bolas de rectificadas en el recipiente.

10 US 2004/0045092 describe un cuero que ha mejorado la resistencia a la abrasión y propiedades de lubricidad mejoradas por impregnación con un material cerámico de forma globular o generalmente esférica.

15 US 5.709.714 describe un método de tratamiento de cuero curtido de la utilización de polímeros anfóteros de dos etapas. El material curtido de cuero se pone en contacto, preferiblemente por inmersión, en un flotador que contiene partículas de un polímero anfótero dispersado en el mismo y un colorante deseado. Las partículas de polímero anfótero comprenden un copolímero de primera etapa polimerizado a partir de al menos un monómero que contiene una funcionalidad aniónica, con al menos un comonómero de primera etapa y un copolímero de segunda etapa polimerizado de al menos un monómero que contiene la funcionalidad catiónica, con al menos un comonómero de segunda etapa .

20 US 2009/0205142 describe un proceso para el cuero, que se caracteriza porque a) un cuero curtido se trata en licor acuoso en presencia de microesferas huecas llenas de agente de soplado de recurtido, b) el cuero obtenido de acuerdo con a) se seca después de los pasos de recurtido opcionales adicionales y c1) tratados con vapor de agua a 80 a 120°C, en particular de 80 a 100°C, o C₂) con radiación infrarroja que tiene una longitud de onda entre 0,7 y 100 μm, siendo también posible para una etapa de acabado b1) y/o una etapa de molienda b2) para seguir después de la etapa de secado b).

BREVE RESUMEN DE LA DIVULGACIÓN

30 De acuerdo con un primer aspecto de la presente invención, se proporciona un método para tratar un sustrato de animal, que comprende: agitar el sustrato animales humedecido con una formulación de tratamiento y un material sólido en partículas en un aparato de sellado, en el que la formulación de tratamiento comprende al menos un agente de tratamiento seleccionado entre agentes de curtido, agentes de re-curtido y agentes de proceso de curtido, donde el material en partículas sólido tiene un diámetro de partícula medio de 1 mm a 500 mm y/o una longitud de 1 mm a 500 mm, y en el que el sustrato animal es piel, o cuero.

35 En algunas realizaciones preferidas, la formulación de tratamiento puede ser acuosa.

40 **En** algunas variaciones de estas realizaciones, la formulación de tratamiento puede comprender agua y no disolvente orgánico.

45 En otras realizaciones preferidas, la formulación de tratamiento puede ser sin agua. en estas realizaciones, preferiblemente la formulación de tratamiento no tiene agua en el sentido de que la formulación de tratamiento no contiene agua añadida distinta a la introducida desde el sustrato animal humedecido. Por lo tanto, el agua puede llevarse a la formulación de tratamiento con la piel humedecida.

50 En algunas realizaciones preferidas, el agente de curtido y/o agentes de procesamiento de curtiduría pueden seleccionarse para modificar químicamente el sustrato animal, tal como, por ejemplo, mediante la vinculación y el bloqueo de filamentos de proteína de colágeno del sustrato animal. En algunas realizaciones la estructura tridimensional de la proteína del sustrato animal puede ser modificada.

En algunas realizaciones preferidas, al menos un agente de tratamiento puede ser un agente curtiente.

55 En algunas realizaciones preferidas, el agente de proceso de curtido puede comprender un producto químico utilizado en el tratamiento de un sustrato animal en uno o más procesos de curtiduría, estando dicho proceso seleccionado de uno o más de los tratamientos de limpieza, curado, tratamiento de vigas, tratamiento de enzimas y fijación de colorantes.

60 En algunas realizaciones preferidas, el agente de proceso de curtiduría puede comprender un producto químico usado en el tratamiento de un sustrato animal en uno o más procesos de curtiduría, estando dicho procedimiento seleccionado de uno o más de limpieza, curado, enalado, desenalado, tratamiento enzimático, y fijación del colorante.

65 En algunas realizaciones preferidas de remojo y/o procesos para desprender el calcio se puede llevar a cabo a un pH que es típicamente de base, preferiblemente mayor que pH 7, a menos de pH 14, más preferiblemente mayor de pH 9, a menos de pH 13.

En algunas realizaciones preferidas, el agente de curtido o recurtido puede seleccionarse de agentes sintéticos de curtido, curtido vegetal o agentes de recurtido y agentes de curtido minerales, tales como sales de cromo III.

5 En algunas realizaciones preferidas, la sal de cromo III puede estar presente en una cantidad de 6% en peso o menos basado en la masa del sustrato animal, y preferiblemente de 5% en peso o menos, más preferiblemente 4,5% en peso o menos.

10 En algunas realizaciones preferidas, el sustrato animal es piel.

En algunas realizaciones preferidas, el sustrato animal es de cuero.

15 En algunas realizaciones preferidas, el aparato sellado puede comprender una cámara de tratamiento en forma de un tambor montado rotatoriamente o una jaula cilíndrica montada rotativamente y el método puede comprender la agitación de dicho sustrato animal y dicha formulación de tratamiento haciendo girar dicha cámara de tratamiento.

20 En algunas realizaciones preferidas, el método puede comprender la aplicación del agente de curtido o agente de proceso de curtido al sustrato de animales en el que al menos algo del agente de curtido o agente de proceso de curtido aplicado de tal manera se origina a partir de la formulación de tratamiento. Más preferiblemente, sustancialmente todo el agente de curtido o agente de curtido tan aplicado se origina de la formulación de tratamiento.

25 En algunas realizaciones preferidas, el procedimiento puede comprender, antes o después de dicha agitación del sustrato animal humedecido con una formulación de tratamiento y un material sólido en partículas, sometiendo dicho sustrato animal para al menos un tratamiento adicional comprende poner en contacto el sustrato animal con al menos un colorante.

30 En algunas realizaciones preferidas dicho tratamiento adicional puede comprender:

agitar el sustrato animal humedecido con una formulación acuosa de tratamiento de colorante y un material particulado sólido en un aparato sellado, comprendiendo la formulación acuosa de tratamiento de colorante al menos un colorante.

35 En algunas realizaciones preferidas dicho tratamiento adicional puede comprender aplicar el colorante al sustrato de animales en el que al menos algunos de los colorantes aplicados de tal manera se origina de la formulación de tratamiento de colorante.

40 En algunas realizaciones preferidas sustancialmente todo el colorante aplicado de este modo se origina desde la formulación de tratamiento.

45 En algunas realizaciones preferidas, la formulación de tratamiento de colorante acuosa en dicho tratamiento adicional puede tener un pH de menos de 7.

50 En algunas realizaciones preferidas, el tratamiento adicional puede comprender una etapa de penetración del colorante y una etapa de fijación de colorante posterior, en la que la formulación de tratamiento para dicho tratamiento adicional comprende al menos un colorante, y donde dicha formulación de tratamiento tiene un pH de menos de 7 en la etapa de penetración del colorante y un pH inferior a 7 en la etapa de fijación del colorante.

55 En algunas realizaciones preferidas, el tratamiento adicional puede comprender una etapa de penetración del colorante y una etapa de fijación de colorante posterior, en la que la formulación de tratamiento para dicho tratamiento adicional comprende al menos un colorante, y donde dicha formulación de tratamiento tiene un pH de menos de 7 en la etapa de penetración del colorante y un pH mayor que 7 en la etapa de fijación del colorante.

En algunas realizaciones preferidas, el colorante puede ser seleccionado de uno o más colorantes, pigmentos, abrillantadores ópticos o mezclas de los mismos.

60 En algunas realizaciones preferidas, el colorante puede ser uno o más tintes seleccionados entre los tensioactivos aniónicos, catiónicos, ácidos, básicos, anfóteros, reactivos, directos, cromo-mordientes, premetalizados, colorantes de azufre.

65 En algunas realizaciones preferidas, el método puede comprender una etapa adicional de limpieza del sustrato animal. En algunas realizaciones, el método puede comprender limpiar el sustrato animal antes de agitar el sustrato animal humedecido con la formulación de tratamiento y un material particulado sólido en un aparato sellado en presencia de uno o más agentes curtidores, agentes de re-curtido o agentes de proceso de curtido.

ES 2 641 560 T3

En algunas realizaciones preferidas, la relación de material sólido en partículas a sustrato animal puede ser de 1.000: 1 a 1: 1000 en peso tal como de aproximadamente 5: 1 a aproximadamente 1: 5 en peso y en particular de aproximadamente 1: 2 a aproximadamente 1: 1 en peso.

5 En algunas realizaciones preferidas donde la formulación de tratamiento es acuosa, la relación de agua a material particulado sólido en la formulación de tratamiento puede ser de 1.000: 1 a 1: 1000 en peso tal como de aproximadamente 1: 1 a aproximadamente 1: 100 en peso.

10 En algunas realizaciones preferidas, el sustrato puede ser humedecido por humectación a fin de lograr una relación de agua a sustratos animales de entre 1000: 1 y 1: 1000 en peso tal como de aproximadamente 1: 100 a aproximadamente 1: 1 en peso

15 En algunas realizaciones preferidas donde la formulación de tratamiento es acuosa la relación de agua a sustrato animal en la formulación de tratamiento puede ser de al menos 1: 40 en peso hasta aproximadamente 10: 1 en peso.

En algunas realizaciones preferidas donde la formulación de tratamiento es acuosa la formulación de tratamiento puede comprender al menos 5% en peso de agua.

20 En algunas realizaciones preferidas donde la formulación de tratamiento es acuosa la formulación de tratamiento puede comprender no más de 99,9% en peso de agua.

25 En algunas realizaciones preferidas donde la formulación de tratamiento es acuosa, la relación del material sólido en partículas al sustrato animal al agua puede ser de aproximadamente 1: 1: 1 a aproximadamente 50: 50: 1 en peso tal como desde 4: 3: 1 a 2: 1: 1, en particular 4: 3: 1 o 2: 1: 1.

30 En algunas realizaciones preferidas donde la formulación de tratamiento es sin agua la relación del material sólido en partículas al sustrato animal al agua es de aproximadamente 1: 1: 0 a 50: 50: 0 en peso tal como de 4: 3: 0 a 2: 1: 0, en particular 4: 3: 0 o 2: 1: 0.

En algunas realizaciones preferidas en que el material particulado sólido puede tener una densidad media de 0,5 a 20 g/cm³ tal como en particular 0,5 a 3,5 g/cm³. en algunas formas de realización las partículas poliméricas que tienen una densidad de 0,5 a 3,5 g/cm³ son particularmente adecuadas.

35 En algunas realizaciones preferidas, el material particulado sólido puede tener una masa media de 1 mg a 5 kg. en algunas realizaciones, el material particulado sólido puede tener una masa media de 1 mg a 500 g, en otras realizaciones de 1 mg a 100 g y en otras realizaciones las partículas poliméricas o no poliméricas tienen una masa media de 5 mg a 100 mg.

40 En algunas realizaciones preferidas, el material particulado sólido puede tener un diámetro medio de partícula de 1 mm a 500 mm. en algunas realizaciones, el material particulado sólido puede tener un diámetro medio de partícula de 1,0 a 5,0 mm y en otras realizaciones de 2,5 a 4,5 mm. El diámetro medio efectivo también se puede calcular a partir del volumen medio de una partícula asumiendo simplemente que la partícula es una esfera. El promedio es preferiblemente un promedio numérico. El promedio se realiza preferiblemente sobre al menos 10, más preferiblemente al menos 100 partículas y especialmente al menos 1000 partículas.

45 En algunas realizaciones preferidas, el material particulado sólido puede tener una longitud de 1 mm a 500 mm. en algunas realizaciones, el material particulado sólido puede tener una longitud de 1,0 a 5,0 mm y en otras realizaciones de 2,5 a 4,5 mm. La longitud se puede definir como la longitud máxima de 2 dimensiones de cada partícula polimérica o no polimérica tridimensional. El promedio es preferiblemente un promedio numérico. El promedio se realiza preferiblemente sobre al menos 10, más preferiblemente al menos 100 partículas y especialmente al menos 1000 partículas.

50 En algunas realizaciones preferidas, el material particulado sólido puede comprender una multiplicidad de partículas poliméricas, una multiplicidad de partículas no poliméricas o una mezcla de una multiplicidad de partículas poliméricas y no poliméricas.

55 En algunas realizaciones preferidas, las partículas poliméricas o no poliméricas pueden comprender o estar en forma de perlas.

60 En algunas realizaciones preferidas, las partículas poliméricas pueden tener un volumen promedio de 5 a 275 mm³.

65 En algunas realizaciones preferidas, las partículas poliméricas pueden comprender partículas de polialquenos, poliamidas, poliésteres, polisiloxanos, poliuretanos o copolímeros de los mismos.

En algunas realizaciones, las partículas poliméricas pueden comprender partículas de polialquenos o poliuretanos, o copolímeros de los mismos.

5 En algunas realizaciones, las partículas poliméricas pueden comprender partículas de poliamida o poliéster o copolímeros de los mismos.

En algunas realizaciones, dichas partículas de poliamida pueden comprender partículas de nylon.

10 En algunas realizaciones, las partículas de poliamida pueden comprender Nylon 6 o Nylon 6,6.

En algunas realizaciones, las partículas de poliéster pueden comprender partículas de tereftalato de polietileno o polibutileno. en una realización, las partículas poliméricas comprenden polímeros lineales, ramificados o reticulados.

15 En algunas realizaciones, las partículas poliméricas pueden comprender polímeros espumados o no espumados.

En algunas realizaciones, las partículas poliméricas o no poliméricas pueden ser sólidas, huecas o porosas.

20 En algunas realizaciones, las partículas poliméricas o no poliméricas pueden ser parcialmente o sustancialmente solubles.

25 En algunas realizaciones, las partículas poliméricas o no poliméricas pueden modificarse químicamente para incluir uno o más restos seleccionados del grupo que consiste en: enzimas, agentes oxidantes, catalizadores, metales, agentes reductores, agentes reticulantes químicos y biocidas.

30 En algunas realizaciones preferidas, las partículas no poliméricas pueden comprender partículas de material cerámico, el material refractario, minerales ígneos, sedimentarios o metamórficos, compuestos, metal, vidrio o madera.

35 En algunas realizaciones preferidas del método según la invención, la formulación de tratamiento puede comprender uno o más componentes seleccionados del grupo que consta de: disolventes, tensioactivos, agentes de reticulación, complejos de metales, inhibidores de corrosión, agentes complejantes, biocidas, enzimas, colorantes, pigmentos, aceites, ceras, impermeabilizantes, retardantes de llama, repelentes de manchas, agentes reductores, ácidos, bases, agentes neutralizantes, polímeros, resinas, agentes oxidantes y blanqueadores.

En algunas realizaciones preferidas, la formulación de tratamiento puede comprender dos o más porciones y cada porción de la formulación de tratamiento puede ser la misma o diferente.

40 En algunas realizaciones preferidas, la formulación de tratamiento puede comprender al menos una primera porción para la limpieza del sustrato animal y al menos una segunda parte que comprende dicho al menos un agente de tratamiento seleccionado de agentes curtientes, agentes de recurtido y agentes de proceso de curtiduría.

45 En algunas realizaciones preferidas cada porción de la formulación de tratamiento puede añadirse en diferentes puntos de tiempo durante el tratamiento del sustrato animal.

En algunas realizaciones preferidas, la formulación de tratamiento puede comprender al menos un tensioactivo.

50 En algunas realizaciones, dichos tensioactivos pueden seleccionarse entre tensioactivos no iónicos y/o aniónicos y/o catiónicos y/o tensioactivos no iónicos anfóteros y/o zwitteriónicos y/o semipolares.

En algunas realizaciones, dicho al menos un tensioactivo puede ser un tensioactivo no iónico.

55 En algunas realizaciones, la formulación de tratamiento puede comprender al menos un colorante.

En algunas realizaciones, la formulación de tratamiento puede comprender una primera porción que comprende enzimas y una segunda porción sustancialmente libre de enzimas.

60 En algunas realizaciones preferidas, el método puede incluir una etapa de exponer el sustrato animal para dióxido de carbono.

65 En algunas realizaciones preferidas, el método puede incluir una etapa de exponer el sustrato animal al ozono.

En algunas realizaciones la formulación de tratamiento puede comprender uno o más agentes de

abrillantamiento ópticos que se pueden seleccionar de forma útil entre el grupo constituido por: derivados de estilbena, benzoxazoles, bencimidazoles, 1,3-difenilo-2-pirazolinas, cumarinas, 1,3,5-triazina-2-ilos y naftalimidias.

5 En una realización, dichas enzimas se seleccionan de hemicelulasas, peroxidases, proteasas, anhidrasas carbónicas, celulasas, xilanasas, lipasas, fosfolipasas, esterases, cutinasas, pectinasas, queratanasas, reductasas, oxidasas, fenoloxidasas, lipoxigenasas, ligninasas, pululaninas, tanasas, pentosaninas, malanasas, β -glucanasas, arabinosidasas, hialuronidasa, condroitinasa, lacasa, amilasas y mezclas de las mismas.

10 En algunas realizaciones, dichos agentes oxidantes o blanqueantes se pueden seleccionar de compuestos de peróxido.

En algunas realizaciones, dichos compuestos peroxigenados se pueden seleccionar del grupo que consiste en: peróxido de hidrógeno, peróxido inorgánico y peroxiacidos orgánicos.

15 En algunas realizaciones preferidas, las partículas pueden ser re-utilizadas al menos una vez en un proceso de tratamiento posterior de acuerdo con el método. En algunas realizaciones preferidas, las partículas pueden reutilizarse al menos dos, tres, cuatro, cinco o más veces, tales como 10, 20, 50 o 100 o más veces, en un proceso de tratamiento subsiguiente de acuerdo con el método. Las partículas típicamente no se reutilizan más de 10.000 o más de 1.000 veces. Cuando las partículas poliméricas o no poliméricas son reutilizadas, es a menudo deseable limpiar intermitentemente las partículas. Esto puede ser útil para evitar que los contaminantes no deseados se acumulen y/o eviten que los componentes del tratamiento se degraden y después se depositen sobre el sustrato animal. El paso de limpieza de partículas se puede realizar cada 10, después de cada 5, después de cada 3, después de cada 2 o después de cada 1 paso(s) de agitación. La etapa de limpieza de partículas puede comprender lavar las partículas poliméricas o no poliméricas con una formulación limpiadora. La formulación de limpieza puede ser un medio líquido tal como agua, un disolvente orgánico o una mezcla de los mismos. Preferiblemente, la formulación limpiadora puede comprender al menos 10% en peso, más preferiblemente al menos 30% en peso, aún más preferiblemente al menos 50% en peso, especialmente al menos 80% en peso de agua, más especialmente al menos 90% en peso de agua. La formulación de limpieza puede comprender uno o más agentes limpiadores para ayudar a la eliminación de cualquier contaminante. Los agentes de limpieza adecuados pueden incluir agentes tensioactivos, detergentes, agentes de transferencia de colorantes, biocidas, fungicidas, constructores y agentes quelantes metálicos. Las partículas se pueden limpiar a una temperatura de 0 a 40°C para economía de energía, pero para mejores rendimientos de limpieza se pueden usar temperaturas de 41 a 100°C. Los tiempos de limpieza pueden ser generalmente de 1 segundo a 10 horas, típicamente de 10 segundos a 1 hora y más típicamente de 30 segundos a 30 minutos. La formulación de limpieza puede ser ácida, neutra o básica dependiendo del pH que mejor proporcione la limpieza de los componentes de la formulación del tratamiento específico. Durante la limpieza puede ser deseable que las partículas poliméricas o no poliméricas sean agitadas para acelerar el proceso de limpieza. Preferiblemente, la etapa de limpieza se puede realizar en ausencia de cualquier sustrato animal. Preferiblemente, el método puede realizarse en un aparato equipado con una unidad de control electrónico que está programada para realizar la etapa de agitación (ciclo) y luego intermitentemente la etapa de limpieza de partículas (ciclo). Cuando se usa una formulación de tratamiento diferente y/o un sustrato diferente, puede ser deseable realizar la etapa de limpieza de partículas para prevenir o reducir el potencial de cualquier contaminación cruzada de productos químicos o materiales.

45 Por lo tanto, En algunas realizaciones preferidas, el método de la invención puede incluir la etapa de someter las partículas a un procedimiento de limpieza después del tratamiento del sustrato animal.

En algunas realizaciones preferidas, el método puede comprender la recirculación de la materia en partículas sólidas en la cámara de tratamiento a través de medios o aparatos de recirculación.

50 En algunas realizaciones preferidas el material sin recubrimiento, lavado o limpiado sólido en partículas se puede introducir en la cámara de tratamiento.

55 En algunas realizaciones preferidas dicho material sin recubrir, lavado o limpiado sólido en partículas puede ser introducido en la presencia de dicho sustrato animal.

En algunas realizaciones preferidas, el material particulado sólido puede ser recuperado de la cámara de tratamiento después del tratamiento del sustrato animal.

60 En algunas realizaciones preferidas, el material particulado sólido no penetra en la superficie del sustrato animal.

En algunas realizaciones preferidas del método de acuerdo con la invención, el método puede consistir en un ciclo de tratamiento que comprende una o más fases o etapas.

65 En algunas realizaciones preferidas, la formulación de tratamiento puede comprender al menos una primera porción y una segunda porción, dicha primera porción se añade en una fase o etapa diferente en el ciclo de

tratamiento a la segunda porción de la formulación de tratamiento.

5 En algunas realizaciones preferidas, el método puede realizarse durante un periodo de 1 minuto a 100 horas.

En algunas realizaciones preferidas cada fase o etapa en el ciclo de tratamiento puede realizarse durante un periodo de 1 minuto a 100 horas. en algunas realizaciones, cada fase o etapa en el ciclo de tratamiento se puede realizar durante un periodo de 1 minuto a 100 horas o de 30 segundos a 10 horas.

10 En algunas realizaciones preferidas al menos una fase o etapa del método se puede llevar a cabo a una temperatura de entre 0°C y 100°C.

15 En algunas realizaciones preferidas al menos una fase o etapa del método se puede llevar a cabo a una temperatura de 20 a 60 °C.

En algunas realizaciones preferidas, al menos una fase o etapa del método puede llevarse a cabo bajo presión.

20 En algunas realizaciones preferidas, al menos una fase o etapa del método puede llevarse a cabo bajo vacío.

En algunas realizaciones preferidas, al menos una fase o etapa del procedimiento puede llevarse a cabo bajo enfriamiento.

25 En algunas realizaciones preferidas, al menos una fase o etapa del procedimiento puede llevarse a cabo bajo calentamiento.

30 En algunas realizaciones preferidas, el método puede comprender añadir una primera porción de la formulación de tratamiento y agitando el sustrato animal humedecido con la formulación de tratamiento en el aparato sellado antes de introducir el material particulado sólido.

En algunas realizaciones preferidas, el método puede comprender agitar el sustrato animal humedecido con el material sólido en partículas en el aparato de sellado antes de la adición de la formulación de tratamiento.

35 En algunas realizaciones preferidas, el método puede comprender las etapas de:

a) agitar el sustrato animal humedecido con una primera porción de la formulación de tratamiento y un material particulado sólido en un aparato sellado;

40 b) retirar el material particulado sólido;

c) añadir una segunda porción de la formulación de tratamiento y agitar el sustrato animal humedecido con la formulación de tratamiento.

45 En algunas realizaciones preferidas, el aparato de sellado puede comprender uno o más compartimentos de dosificación adecuados para contener una o más porciones de la formulación de tratamiento.

50 En algunas realizaciones preferidas, el método no comprende ningún paso configurado para recubrir el material particulado sólido con el agente de proceso del agente de curtido o curtiduría antes del contacto del material particulado con el sustrato animal.

En algunas realizaciones preferidas, la cámara de tratamiento puede comprender perforaciones.

55 En algunas realizaciones, el método puede comprender una etapa que comprende fresar el sustrato animal.

En algunas realizaciones, el método puede comprender una etapa de acondicionamiento del sustrato animal.

60 En algunas realizaciones, el método puede comprender una etapa de secado del sustrato animal.

En algunas realizaciones preferidas, el método de este primer aspecto puede comprender preparar un sustrato animal para uso humano.

65 En algunas realizaciones preferidas, el método puede comprender una o más etapas de procesamiento posteriores seleccionados de secado, revestimiento, lacado, pulido, corte, conformación, plegado, estampado,

troquelado, pegado, cosido, grapado y envasado del sustrato animal tratado o uno o más partes de los mismos.

En algunas realizaciones preferidas, el dicho uno o más pasos de procesamiento posteriores pueden comprender la producción de un sustrato de cuero acabado. Un sustrato de cuero acabado puede ser una piel entera o una porción o parte de la misma.

Un sustrato de cuero acabado como se define aquí es un sustrato de cuero al que ningún paso de procesamiento adicional ha de aplicarse para cambiar su color, estructura o acabado físico o químico para hacer que el cuero sea adecuado para la producción de un producto de cuero acabado. Para evitar dudas, un sustrato de cuero acabado puede someterse a etapas de procesamiento subsiguientes que incluyen uno o más de pulido, corte, conformado, conformado, gofrado, punzonado, pegado, cosido, grapado y empaquetado para producir un producto de cuero acabado.

En algunas realizaciones preferidas, el dicho uno o más pasos de procesamiento posteriores pueden comprender la producción de un producto de cuero acabado. El producto de cuero acabado puede ser preferiblemente un cuero adecuado para ser utilizado por industrias o manufacturas distintas de, o aptas para la distribución o venta a través del comercio o canales minoristas posteriores a la industria de la fabricación de cuero (curtido y/o teñido). en realizaciones de la invención se puede producir un producto de cuero acabado a partir de un sustrato de cuero acabado mediante una o más etapas de procesamiento seleccionadas de secado, recubrimiento, lacado, pulido, corte, conformado, gofrado, punzonado, pegado, cosido, grapado y embalaje del sustrato de cuero acabado. El cuero acabado se puede fabricar total o parcialmente de cuero, en particular de un sustrato de cuero acabado.

Dicho producto de cuero acabado puede seleccionarse de uno o más de: prendas de vestir y accesorios personales, calzado, maletas, maletines, carteras y maletas, artículos de guarnicionería, muebles y artículos tapizados, artículos deportivos y accesorios, collares para mascotas y correas, y cubiertas del interior del vehículo.

Cuando dicho producto de cuero acabado es calzado, el producto de cuero acabado puede seleccionarse de uno o más de los zapatos, botas, zapatos deportivos, entrenadores, bombas, zapatillas, sandalias y similares.

Cuando dicho producto terminado de cuero es una prenda de vestir, el producto de cuero acabado se puede seleccionar de uno o más de los guantes, chaquetas, abrigos, sombreros, pantalones, corbatas, cinturones, correas, ropa de protección (tales como cueros de motocicleta), y similares. Cuando dicho producto de cuero terminado es un accesorio personal, el producto de cuero acabado se puede seleccionar de uno o más de los monederos, billeteras, estuches de gafas, tarjeteros, correas de reloj, pulseras, cubiertas de protección para dispositivos electrónicos portátiles, libros encuadernados en piel, tales como diarios y cuadernos, y similares.

Cuando dicho producto de cuero terminado es un artículo tapizado, el producto de cuero acabado se puede seleccionar de uno o más artículos de mobiliario como sillas y asientos, tuffets, pufs, cojines, camas turcas, taburetes, mesas, escritorios (por ejemplo, tablas o escritorios que tienen una cubierta de), sofás, sillones, divanes, banquetas y cabezas de cama. Cuando dicho producto de cuero terminado es un asiento, el producto de cuero acabado puede ser un asiento de un vehículo, tal como un asiento de seguridad o un asiento de tren, autobús, coche o avión.

Cuando dicho producto de cuero acabado es un revestimiento interior del vehículo, el producto de cuero acabado puede ser una cubierta para una fascia, tablero de instrumentos, consola, tapado de puerta o similares. El método de la invención puede incluir la conformación de un sustrato de cuero acabado mediante la formación, de corte o similar y aplicando el sustrato de cuero acabado a una parte de soporte de dicho interior del vehículo.

Cuando dicho producto de cuero acabado es un artículo de guarnicionería, el producto de cuero acabado puede ser una silla de montar, arnés, freno, látigo o similar o de otro tack, en particular para uso equino.

De acuerdo con un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona un sustrato animal obtenido por el método del primer aspecto anterior de la invención. Los inventores creen que la acción mecánica resultante de la agitación del sólido en partículas con el sustrato de los animales y la formulación de tratamiento puede producir un sustrato animal con propiedades diferentes o mejoradas en comparación con las producidas por los métodos de la técnica anterior.

Según un tercer aspecto de la presente invención, se proporciona un producto de cuero acabado o un componente de un producto de cuero acabado obtenido mediante un método según el primer aspecto de la invención o que comprende un sustrato para animales según el segundo aspecto de la invención.

En algunas realizaciones de este tercer aspecto, el producto de cuero acabado puede ser como se ha definido anteriormente en relación con el primer aspecto.

En el contexto de la presente solicitud, el término "método para tratar un sustrato animal" se puede referir a

la modificación o la transformación de las propiedades de un sustrato derivado inmediatamente de un animal, en particular antes de que el sustrato animal se trata o procesa para formar un artículo fabricado. Cabe destacar que el método de la invención se distingue de los procesos tales como "blanqueo" en el que el sustrato es típicamente una prenda de vestir o tejido (siendo un artículo manufacturado) y las propiedades del sustrato no se transforman después de realizarse el proceso.

Ventajosamente, el procedimiento de la invención facilita el uso de sólo cantidades limitadas de agua, ofreciendo así beneficios medioambientales significativos en comparación con los procesos convencionales empleados habitualmente en este campo. De hecho, el método de la invención típicamente puede proporcionar un ahorro de consumo de agua de al menos 75% en comparación con el mejor ahorro de consumo de agua que se puede lograr por los métodos de la técnica anterior. A medida que la cantidad de agua utilizada en el método de la invención se reduce significativamente, se disminuye la cantidad de productos químicos necesarios en la formulación de tratamiento con el fin de proporcionar un tratamiento eficaz del sustrato animal. Además, una acción mecánica más uniforme y mejorada o efectiva sobre el sustrato que resulta de la agitación con el material particulado sólido puede reducir la duración del ciclo de tratamiento necesario proporcionando mejoras en la eficiencia de los procesos de la técnica anterior.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

Las realizaciones de la invención se describen adicionalmente a continuación con referencia a los dibujos adjuntos, en los cuales:

La Figura 1 es una imagen de un microscopio óptico que muestra muestras curtidas con extracto Tara después de 30 minutos comparando (A) muestra de control con 50%: 50% sustrato: agua y (B) PET muestra de perlas de agua con sustrato: perlas: agua 100%: 50%: 50%.

La Figura 2 muestra imágenes de un microscopio óptico a 35X aumento que muestra imágenes de la superficie del grano de las muestras del experimento de curtido al cromo como se indica en la Tabla 2.

La Figura 3 muestra imágenes de un microscopio óptico de las muestras de corteza-cuero teñidas comparando procesos de control de perlas-agua y a base de agua utilizando diferentes concentraciones de colorante Trupocor 2B.

La Figura 4 muestra un gráfico de croma para perlas de agua PET y muestras de Control 1 a diferentes concentraciones de colorante Trupocor Red 2B. La muestra de perlas de agua PET (Xeros) está representada por la línea superior con valor R^2 de 0,9763 y la muestra de control 1 está representada por la línea inferior con valor R^2 de 0,8565.

La Figura 5 muestra imágenes de un microscopio óptico de una sección transversal de piel desencalado teñido con solución indicadora fenoltaleína alcalina. La imagen de la izquierda muestra una muestra de control desencalada con agua (es decir, sustrato: agua fue del 100% en peso: 25% en peso) y la imagen de la derecha muestra una muestra desencalada con las perlas de PET (es decir, sustrato: perlas: agua fue del 100% en peso: 75% en peso: 25% en peso).

La Figura 6 muestra imágenes de un microscopio óptico para grasa de cueros curtidos de cromo licorada con emulsión de aceite sulfatado durante 15 minutos comparando la (A) muestra de control con sustrato 100%: 25% agua y (B) muestra de perlas de agua PET con 100%: 75%: 25% sustrato: perlas: agua.

La Figura 7 muestra imágenes de un microscopio óptico para la grasa cromo cueros curtidos licorados con emulsión de aceite sulfatado durante 30 minutos compararon (A) muestra de control con sustrato 100%: 25% de agua y (B) PET muestra de perlas de agua con 100%: 75%: 25% sustrato: perlas: agua.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

El método de la invención comprende agitar un sustrato animal humedecido con una formulación de tratamiento y un material sólido en partículas en un aparato de sellado. El método de la invención se refiere a un proceso de tratamiento para modificar o transformar las propiedades de un sustrato derivado inmediatamente de un animal. Así, en algunas formas de realización, el sustrato animal puede requerir uno o más tratamientos antes de que sea adecuado para uso humano. Tales tratamientos pueden por lo tanto ser requeridos antes de que el sustrato animal pueda ser utilizado para consumo, con fines domésticos y/o industriales (por ejemplo, en la ropa, tapicería o la industria automotriz).

El método de tratamiento de la invención puede comprender una etapa de limpieza. En ciertas realizaciones, la etapa de limpieza puede llevarse a cabo antes de una modificación química del sustrato. La limpieza puede ser necesaria para retirar cualquier material no deseado adherido al exterior del sustrato animal. En algunas realizaciones, una formulación de tratamiento que se utilizará en la etapa de limpieza puede comprender

una o más enzimas. En ciertas realizaciones, la formulación de tratamiento puede comprender enzimas proteólisis. Con el fin de mejorar la limpieza del sustrato animal, en particular en una etapa de limpieza, la formulación de tratamiento puede comprender uno o más tensioactivos. En algunas realizaciones preferidas, la formulación de tratamiento puede comprender tensioactivos no iónicos.

El método de tratamiento de la invención puede comprender una o más etapas adicionales para eliminar los materiales no deseados desde el sustrato animal. Por ejemplo, el sustrato animal puede ser objeto de encalado y desenclado. en tales realizaciones, la formulación de tratamiento, al menos para este tipo de medidas adicionales, puede comprender agentes reductores, bases, ácidos y/o agentes neutralizantes.

En otras realizaciones, el sustrato de los animales puede ser modificado con el fin de modificar la estructura de la escala o impartir propiedades de resistencia al encogimiento. en una realización particular, la formulación de tratamiento puede incluir agentes oxidantes (tales como ácido peroximonosulfúrico), cloro, enzimas, o agentes reductores (tales como metabisulfito de sodio para evitar la distorsión de bucle).

El material particulado sólido puede comprender una multiplicidad de partículas poliméricas o no poliméricas. Lo más preferiblemente, el material particulado sólido puede comprender una multiplicidad de partículas poliméricas. Alternativamente, el material sólido en partículas puede comprender una mezcla de partículas poliméricas. Lo más preferiblemente, el material particulado sólido puede comprender una multiplicidad de partículas poliméricas. Alternativamente, el material particulado sólido puede comprender una mezcla de partículas poliméricas y partículas no poliméricas. en otras realizaciones, el material particulado sólido puede comprender una multiplicidad de partículas no poliméricas. Así, el material sólido en partículas en las realizaciones de la invención puede comprender partículas exclusivamente poliméricas, exclusivamente partículas no poliméricas o mezclas de partículas poliméricas y no poliméricas en cualesquiera cantidades relativas deseadas. en toda esta descripción siempre que sea una relación citada con respecto a partículas poliméricas y/o no poliméricas se entenderá como una referencia a la suma total de partículas poliméricas y/o no poliméricas que pueden constituir el material particulado sólido.

Las partículas poliméricas o no poliméricas son de una forma y tamaño como para permitir una buena capacidad de flujo y el contacto íntimo con el sustrato animal. Una variedad de formas de las partículas se puede utilizar, tal como cilíndrica, elipsoidal esférica, o esferoidal en forma de paralelepípedo; formas de sección transversal adecuadas se pueden emplear incluyendo, por ejemplo, anillo anular, de hueso de perro y circular. Las partículas pueden tener estructuras de superficie lisa o irregular y pueden ser de construcción sólida, porosa o hueca. Las partículas no poliméricas que comprenden materiales de origen natural tales como piedra pueden tener diversas formas, que dependen de su propensión a escindir en una variedad de maneras diferentes durante la fabricación. Más preferiblemente, sin embargo, dichas partículas pueden comprender perlas cilíndricas, elipsoidales, esferoidales o esféricas.

Las partículas poliméricas o no poliméricas son preferiblemente de un tamaño tal que tienen una masa media en la región de 1 mg a 5 kg, preferiblemente en la región de 1 mg a 500 g, más preferiblemente de 1 mg a 100 g y más preferiblemente 5 mg a 100 mg. en el caso de las partículas más preferidas, denominadas habitualmente perlas, el diámetro medio de partícula preferido puede estar en la región de 1 a 500 mm, de 1 a 25 mm o de 50 mm, de 1 a 15 mm, de 1 a 10 mm o más preferiblemente de 1,0 a 5,0 mm, más preferiblemente de 2,5 a 4,5 mm, y la longitud de las perlas puede ser preferentemente en el intervalo de 1 a 500 mm, más preferiblemente de 1 a 25 mm o 50 mm, o de 1 a 15 mm o de 1 a 10 mm, más preferiblemente de 1,5 a 4,5 mm, y es más preferiblemente en la región de 2,0 a 3,0 mm.

En algunas realizaciones, las partículas poliméricas o no poliméricas pueden ser parcial o sustancialmente solubles.

El polímero o partículas no poliméricas pueden ser modificadas químicamente para incluir restos adicionales. Así, en algunas realizaciones, las partículas se pueden modificar químicamente para incluir además uno o más restos seleccionados del grupo que consiste de: enzimas, agentes oxidantes, catalizadores, metales, agentes reductores, agentes de reticulación químicos y biocidas.

Las partículas poliméricas pueden comprender polialquenos tales como polietileno y polipropileno, poliamidas, poliésteres, polisiloxanos o poliuretanos. Además, dichos polímeros pueden ser lineales, ramificados o reticulados. En ciertas realizaciones, dichas partículas poliméricas pueden comprender poliamida o partículas de poliéster, en particular partículas de nylon, tereftalato de polietileno o tereftalato de polibutileno, típicamente en forma de perlas. Copolímeros de los materiales poliméricos anteriores también se pueden emplear para los fines de la invención. Las propiedades de los materiales poliméricos se pueden adaptar a los requisitos específicos de la inclusión de unidades monoméricas que confieren propiedades particulares en el copolímero. Varios homo o copolímeros de nylon se pueden usar, incluyendo, pero no limitado a, Nylon 6 y Nylon 6,6. en una realización, el nylon comprende copolímero de Nylon 6,6, que tiene preferiblemente un peso molecular en la región de desde 5,000 a 30,000 Daltons, más preferiblemente de 10.000 a 20.000 Daltons, lo más preferiblemente de 15.000 a 16.000 Daltons. El poliéster puede tener típicamente un peso molecular correspondiente a una medición de la viscosidad

intrínseca en el intervalo de 0,3 a 1,5 dl/g, según se mide por una técnica de solución tal como ASTM D-4603. En ciertas realizaciones, dichas partículas poliméricas pueden comprender caucho sintético o natural.

El polímero o partículas no poliméricas pueden ser sólidas, porosas o huecas. Además, las partículas poliméricas o no poliméricas pueden ser con o sin relleno. Cuando se llenan las partículas poliméricas o no poliméricas, dichas partículas pueden comprender, por ejemplo, restos adicionales dentro del interior de las partículas.

En algunas realizaciones, las partículas poliméricas pueden tener una densidad media de 0,5 a 3,5 g/cm³ y un volumen medio de 5 a 275 mm³.

En ciertas realizaciones, el material particulado sólido comprende partículas no poliméricas. En tales realizaciones, las partículas no poliméricas pueden comprender partículas de material cerámico, material refractario, ígneas, sedimentarias o minerales metamórficas, materiales compuestos, metal, vidrio o madera. Los metales adecuados incluyen, pero no se limitan a, zinc, titanio, cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel, cobre, tungsteno, aluminio, estaño y plomo, y aleaciones de los mismos (como el acero). Cerámica adecuada puede incluir, pero no se limita a, alúmina, zirconia, carburo de tungsteno, carburo de silicio y nitruro de silicio.

En algunas realizaciones, las partículas no poliméricas pueden tener una densidad media de 0,5 a 20 g/cm³, más preferiblemente de 2 a 20 g/cm³ y especialmente de 4 a 15 g/cm³.

Con el fin de proporcionar lubricación para el sistema de tratamiento, el sustrato animal se humedece. Esto puede lograrse mojando el sustrato con agua y, lo más convenientemente, el sustrato se puede humedecer simplemente por el contacto con la red o el agua del grifo. La humectación del sustrato puede llevarse a cabo a fin de lograr una relación de agua a sustrato animal de entre 1000: 1 y 1: 1000 en peso. Típicamente, la relación de agua a sustrato animal puede ser de 1: 100 a 1: 1 en peso más típicamente de 1:50 a 1: 2 en peso, especialmente típicamente de 1:40 a 1: 2 en peso, más especialmente típicamente de 1:20 a 1: 3 en peso y más típicamente de 1:15 a 1: 5 en peso. En algunas realizaciones, la relación de agua a sustrato animal es al menos 1: 40 en peso, por lo menos 1: 30 en peso, por lo menos 1: 20 en peso o al menos 1: 15 en peso. En algunas realizaciones, la relación de agua a sustrato animal es no más de 10: 1 en peso, no más de 5: 1 en peso, no más de 2: 1 en peso o no más de 1: 1 en peso.

La formulación de tratamiento de la invención puede comprender uno o más componentes eficaces para modificar el sustrato animal en alguna manera y opcionalmente impartir ciertas propiedades al sustrato modificado. Así, la formulación de tratamiento puede contener ingredientes que realizan una función de limpieza y los ingredientes que provocan otros efectos tales como la modificación química del sustrato. La formulación de tratamiento de la invención puede comprender uno o más componentes seleccionados del grupo que consiste en: disolventes, tensioactivos, agentes de reticulación, complejos metálicos, inhibidores de corrosión, agentes de complejo, biocidas, constructores, catalizadores, agentes quelantes, dispersantes, perfumes, agentes abrillantadores ópticos, enzimas, colorantes, pigmentos, aceites, ceras, agentes impermeabilizantes, agentes ignífugos, repelentes de manchas, agentes reductores, ácidos, bases, agentes de neutralización, polímeros, resinas, agentes oxidantes y blanqueadores.

Los tensioactivos pueden ser seleccionados entre tensioactivos no iónicos y/o aniónicos y/o catiónicos y/o anfólicos y/o zwitteriónicos y/o tensioactivos no iónicos semi-polares.

En algunas realizaciones, constructores adecuados pueden incluirse en la formulación de tratamiento y estos incluyen, pero no se limitan al metal alcalino, amonio y alcanolamónio de polifosfatos, silicatos de metales alcalinos, alcalinotérreos y carbonatos de metales alcalinos, aluminosilicatos, policarboxilato compuestos, hidroxipolicarboxilatos de éter, copolímeros de anhídrido maleico con etileno o vinilo metilo éter, ácido 1,3,5-trihidroxibenceno-2,4,6-trisulfónico, y ácido carboximetilo-oxisuccínico, diversos metales alcalinos, amonio y amonio sustituido de ácidos poliácéticos tales como ácido etilendiaminotetraacético y ácido nitrilotriacético, así como policarboxilatos tales como ácido melítico, ácido succínico, ácido oxidisuccínico, ácido polimaleico, ácido benceno-1,3,5-tricarboxílico, ácido carboximetiloxisuccínico y sales solubles de los mismos.

Opcionalmente, la formulación de tratamiento puede contener también dispersantes. Materiales orgánicos solubles en agua adecuados son los ácidos homo o co-poliméricos o sus sales, en los que el ácido policarboxílico puede comprender al menos dos radicales de carboxilo separados entre sí por no más de dos átomos de carbono.

Opcionalmente, la formulación de tratamiento puede contener también perfumes. Perfumes adecuados generalmente pueden ser formulaciones químicas orgánicas de múltiples componentes que pueden contener alcoholes, cetonas, aldehídos, ésteres, éteres y alquenos de nitrilo, y mezclas de los mismos. Los compuestos comercialmente disponibles que ofrecen una sustentividad suficiente para proporcionar fragancia residual incluyen Galaxolido (1,3,4,6,7,8-hexahidro-4,6,6,7,8,8-hexametilciclopenta(g)-2-benzopirano), Liral (3- y 4-(4-hidroxi-4-metilo-pentilo) ciclohexeno-1-carboxaldehído y Ambroxan ((3aR, 5aS, 9aS, 9bR)-3a, 6,6,9a-tetrametilo-2,4,5,5a,7,8,9,9b-O-Ctahidro-1 H-benzo [e] [1] benzofuran). un ejemplo de un perfume completamente formulado comercialmente

disponible es Amour Japonais suministrado por Symrise® AG.

En algunas realizaciones, el sustrato animal puede incluir un agente abrillantador óptico. Abrillantadores ópticos adecuados que se pueden incluir en la formulación de tratamiento se clasifican en varias clases químicas orgánicas, de las cuales las más populares se derivan de estilbeno, mientras que otras clases adecuadas incluyen benzoxazoles, benzimidazoles, 1,3-difenilo-2-pirazolinas, cumarinas, 1,3,5-triazina-2-ilos y naftalimidias. Ejemplos de tales compuestos pueden incluir, pero no se limitan a, 4,4'-bis [[6-anilino-4 (metilamino) 1,3,5-triazina-2-ilo] amino] estilbeno-2,2' ácido -disulfónico, 4,4'-bis [[6-anilino-4-[(2hidroxietilo)metilamino]-1,3,5-triazina-2-ilo]amino]estilbeno-2,2'-ácido disulfónico, sal disódica, 4,4-bis [[2-anilino-4-[bis(2-hidroxietilo)amino]-1,3,5-triazina-6-ilo]amino]estilbeno-2,2'-ácidodisulfónico, sal disódica, 4,4-bis [(4,6-dianilino-1,3,5-triazina-2-ilo)amino] estilbeno-2,2'-ácido disulfónico, sal disódica, 7-dietilamino-4-metilo-cumarina, 4,4'-bis [(-2-anilino-4-morfolino-1,3,5-triazina-6-ilo)amino]-2,2'-ácido estilbenedisulfónico, sal disódica, y 2,5-bis(benzoxazol-2-ilo)-tiofeno.

El método de la invención puede comprender una etapa en la que el sustrato de los animales se agita con una formulación de tratamiento que comprende uno o más aceites. La inclusión de uno o más aceites en la formulación de tratamiento puede impartir propiedades específicas al sustrato. en algunas realizaciones, la formulación de tratamiento puede comprender aceites con al menos un resto de azufre tal como aceites sulfatados y/o sulfitados para proporcionar suavidad y flexibilidad al sustrato animal. en otras realizaciones, los aceites pueden incluirse para proporcionar un control anti-estático, reducir la fricción y/o para mejorar la lubricación.

Los ácidos adecuados que pueden estar contenidos en la formulación de tratamiento incluyen, pero no están limitados a, ácido sulfúrico, ácido fórmico y sales de amonio. Las bases adecuadas pueden incluir, pero no se limitan a, hidróxido de calcio e hidróxido de sodio. Agentes neutralizantes adecuados incluyen, pero no se limitan a, carbonato de sodio y bicarbonato de sodio.

Las enzimas que se pueden usar en la formulación de tratamiento pueden incluir, pero no se limitan a, hemicelulasas, peroxidases, proteasas, anhidrasas carbónicas, celulasas, xilanasas, lipasas, fosfolipasas, esterases, cutinasas, pectinasas, queratanasas, reductasas, oxidasas, fenoloxidasas, lipoxigenasas, ligninasas, pululanasas, tanasas, pentosanasas, malanasas, [beta] glucanasas, arabinosidasas, hialuronidasa, condroitinasa, lacasa, amilasas y sus mezclas.

Los colorantes que pueden usarse en la formulación de tratamiento pueden incluir, pero no se limitan a colorantes tensioactivos aniónicos, catiónicos, ácidos, básicos, anfóteros, directos, cromo-mordiente, reactivos, pre-metalizados y de azufre.

En algunas realizaciones de la invención, la formulación de tratamiento puede incluir uno o más agentes de blanqueo y/o agentes oxidantes. Ejemplos de tales agentes de blanqueo y/o agentes oxidantes pueden incluir, pero no se limitan a, ozono, compuestos peroxigenados, incluyendo peróxido de hidrógeno, sales peroxi inorgánicas, tales como perborato, percarbonato, perfosfato, persilicato, y sales de mono persulfato (por ejemplo, tetrahidrato de perborato sódico y percarbonato de sodio), y ácidos de peroxi orgánicos tales como ácido peracético, ácido monoperoxiftálico, ácido diperoxidodecanodioico, N,N'-tereftaloilo-di(ácido 6-aminoperoxiproico), ácido N,N'-ftaloilaminoperoxiproico y amidoperoxiácido. Los agentes de blanqueo y/o los agentes oxidantes pueden ser activados por un agente de activación química. Los agentes activadores pueden incluir, pero no se limitan a, ésteres de ácidos carboxílicos tales como tetraacetiletilendiamina y sulfonato de sodio nonanoiloxibenceno. Alternativamente, los compuestos de blanqueo y/o los agentes oxidantes pueden ser activados mediante el calentamiento de la formulación.

En algunas realizaciones, el método de tratamiento de la invención puede incluir una o más etapas de modificación química con el fin de colorear el sustrato. Así, en tales realizaciones, la formulación de tratamiento puede incluir al menos un colorante. El colorante se puede seleccionar de, por ejemplo, uno o más colorantes, pigmentos, abrillantadores ópticos o mezclas de los mismos.

El material particulado sólido puede estar sin recubrir sustancialmente con uno, varios o todos los componentes de la formulación de tratamiento (excluyendo por supuesto agua). en particular, antes de al menos una primera etapa de agitación se prefiere que el material particulado sólido no está recubierto con un colorante (por ejemplo, un colorante o un pigmento). La formulación de tratamiento y el material sólido en partículas se pueden mezclar previamente antes de la etapa de agitación, pero es preferiblemente en condiciones que no promuevan o causan el colorante para revestir las partículas del material sólido en partículas. Así, por ejemplo, el colorante puede ser un colorante que es soluble en la formulación de tratamiento, por ejemplo, que tiene una solubilidad mayor de 1 g por litro, más preferiblemente mayor que 2 g por litro y, especialmente, mayor que 5 g por litro de la formulación de tratamiento, y/o disolventes orgánicos adicionales pueden ser añadidos al agua en la formulación de tratamiento para promover la solubilidad del tinte, y/o el material particulado sólido puede ser elegido que tiene específicamente ninguna afinidad con el colorante. Los disolventes orgánicos adecuados pueden incluir alcoholes en agua miscibles, glicoles, amidas y similares. Cuando el colorante es insoluble o sólo parcialmente soluble en la formulación de tratamiento, se prefiere que el colorante se dispersa con uno o más dispersantes. Estos pueden ser catiónicos, aniónicos o dispersantes no iónicos. en un revestimiento de realización del material sólido en partículas se evita o

inhibe tener dispersantes del mismo tipo que estabilizan tanto el material sólido en partículas como el colorante durante la etapa de agitación. Por ejemplo, tanto el colorante como el material sólido en partículas se pueden dispersar con un dispersante aniónico, ambos pueden ser dispersados con un dispersante catiónico o ambos pueden ser dispersados con un dispersante no iónico. Cuando la dispersión del colorante es preferiblemente un pigmento, un colorante insoluble o un colorante ligeramente soluble (<1 g litro). Cuando el colorante se dispersa o disuelve en la formulación de tratamiento en presencia del sólido en partículas esto se hace preferiblemente por debajo de 30°C, más preferiblemente por debajo de 25°C. El uso de temperaturas más bajas tiende a reducir la posibilidad de recubrir el material particulado sólido.

El colorante se puede dispersar o disolver en la formulación de tratamiento. en algunas realizaciones, el colorante se puede dispersar o disolver en la formulación de tratamiento en ausencia del material en partículas sólido. Esto puede ayudar a prevenir cualquier posibilidad de que el colorante pre-recubre el material particulado sólido. El material sólido en partículas se puede añadir antes o durante la agitación. Alternativamente, el colorante se puede dispersar o disolver en un medio líquido acuoso (de nuevo en ausencia del material en partículas sólido) y después se añadió a la formulación de tratamiento.

En algunas realizaciones preferidas, una mezcla de la formulación de tratamiento que contiene un colorante y el material sólido en partículas puede ser tal que no resulta recubrimiento sustancial del material particulado sólido y el colorante no penetra en el material particulado sólido. en una realización, esta puede ser determinada por: i. la adición de 100 g de material particulado sólido a 100 g de agua que contiene 2% en peso de colorante; ii. la agitación de la mezcla durante 1 hora a 25°C; iii. la retirada del material particulado sólido del agua por medio de filtración; iv. la medición de la cantidad de colorante que queda en el agua (por ejemplo, por colourimetic, UV, índice de refracción o análisis gravimétrico); y v. el cálculo de la cantidad de colorante que no se ha recubierto o penetrado en el material particulado sólido. Preferiblemente, este valor debe significar que más del 90% en peso, más preferiblemente más del 95% en peso, especialmente más del 98% en peso y más especialmente más del 99% en peso del colorante permanece en el agua. Preferiblemente, el agua está a pH 7.

En algunas realizaciones, la formulación de tratamiento puede comprender un colorante y las etapas adicionales de tratamiento de acuerdo con el método pueden comprender aplicar el colorante al sustrato animal en el que al menos algunos de los colorantes se originan así aplicados de la formulación de tratamiento. Típicamente, al menos algunos, más típicamente esencialmente todo el colorante así aplicado fue, antes de la aplicación, físicamente separado del material particulado sólido. Preferiblemente, al menos 50% en peso, más preferiblemente al menos 70% en peso, especialmente al menos 90% en peso, más especialmente al menos 99% en peso y lo más especialmente esencialmente todo el colorante que se aplica al sustrato animales se origina a partir de la formulación de tratamiento (y no de la superficie o el interior del material particulado sólido). Preferiblemente, durante el método que comprende la aplicación de un colorante al sustrato animal no hay pérdida neta medible de colorante a partir del material sólido en partículas. Esto demuestra que esencialmente todo el color aplicado al sustrato animal se origina de la formulación de tratamiento. Típicamente, la cantidad de colorante en o revistiendo el sólido en partículas se mantendrá constante o puede ligeramente aumentar durante el proceso de agitación.

La formulación de tratamiento puede tener un pH básico (>7), ácido (<7) o neutro (7). en muchas realizaciones puede ser deseable que el pH de la formulación de tratamiento en ciertas etapas de tratamiento o etapas sea ácido. El pH ácido es típicamente menos de 6,9, más típicamente menos de 6,5, incluso más típicamente menos de 6 y más típicamente menos de 5,5. El pH ácido es típicamente no menos de 1, más típicamente no menos de 2 y lo más típicamente no menos de 3. El pH o la formulación de tratamiento pueden diferir en diferentes momentos, puntos o etapas en el proceso de tratamiento de acuerdo con realizaciones de la invención. Preferiblemente, la formulación de tratamiento tiene el valor de pH típico anterior por durante al menos cierto tiempo durante la agitación.

En algunas realizaciones de la invención, antes o después de dicha agitación del sustrato animal humedecido con una formulación acuosa de tratamiento o sin agua y un material sólido en partículas, los métodos de la presente invención pueden incluir una cualquiera o más de las etapas siguientes utilizadas en la producción de cuero que incluye: curado, operaciones de ribera, engrase, conservación, remojo, encalado, pelambre, descarnado, división, reencalado, rendido, desengrasado, blanqueo, decapado, precurtido, curtido, recurtido, formación de costras, recubrimiento, coloración (teñido) y acabado.

En algunas realizaciones, la formulación de tratamiento puede incluir uno o más agentes de curtido. Los agentes de curtido pueden ser agentes de curtido sintéticos. Agentes de curtido sintéticos adecuados incluyen, pero no se limitan a resinas de amino, poliácridatos, polímeros fluorados y/o de silicona y polímeros de condensación de formaldehído basados en fenol, urea, melamina, naftaleno, sulfona, cresol, bisfenol A, naftol y/o bifenilo éter.

Los agentes de curtido pueden ser agentes de curtido vegetales. Agentes curtientes vegetales comprenden taninos que son típicamente polifenoles. Curtientes vegetales se pueden obtener a partir de hojas de plantas, raíces y especialmente las cortezas de árbol. Los ejemplos de agentes curtientes vegetales pueden incluir los extractos de las cortezas de árbol de castaño, roble, redoul, tanoak, cicuta, quebracho, manglar, acacia zarzo; y myrobalan.

Los agentes de curtido pueden ser agentes de curtido minerales. en particular los agentes de curtido minerales adecuados comprenden compuestos de cromo, especialmente sales de cromo y complejos. El cromo está preferiblemente en un estado de oxidación de cromo (iii). Un agente de curtido de cromo preferido (iii) es el cromo sulfato (iii).

Otros agentes de curtido pueden incluir aldehídos (glioxal, glutaraldehído y formaldehído), oxazolidina, sales de fosfonio, compuestos metálicos distintos de cromo (por ejemplo, hierro, titanio, zirconio y compuestos de aluminio). La formulación de tratamiento, especialmente para el curtido, puede ser ácido, neutro o básico. Agentes vegetales y de curtido de cromo se utilizan preferiblemente con formulaciones de tratamiento de ácidos.

La formulación de tratamiento puede comprender preferiblemente ácido sulfúrico, clorhídrico, fórmico o oxálico en realizaciones en las que se van a utilizar formulaciones ácidas.

En algunas realizaciones, el agua en la formulación de tratamiento se ha ablandado o desmineralizado.

Cuando, en una etapa de tratamiento adicional, se desea que el método coloree un cuero o una piel entonces el tratamiento adicional se puede realizar durante o después del curtido, comprendiendo la formulación de tratamiento un colorante. en una realización, un cuero o la piel primero se pueden curtir por ejemplo, usando cromo para proporcionar un producto "azul húmedo". Este producto (por ejemplo, azul húmedo) curtido se puede usar entonces como el sustrato en los métodos de la presente invención en el que al menos uno de los componentes de la formulación de tratamiento es un colorante. Se ha encontrado que la realización de la coloración de esta manera produce cueros y pieles de animales con un tono de color, intensidad, uniformidad del color y sustantividad de la coloración especialmente buena.

En ciertas realizaciones, la formulación de tratamiento puede incluir uno o más agentes impermeabilizantes. Ejemplos de agentes impermeabilizantes adecuados son las siliconas hidrófobas. en realizaciones adicionales, la formulación de tratamiento puede incluir uno o más retardantes de llama. Retardantes de llama adecuados pueden incluir, pero no se limitan a, hexfluoruro de titanio o hexafluoruro de circonio. en realizaciones particulares, la formulación de tratamiento puede incluir uno o más repelentes de manchas. Repelentes de manchas adecuados pueden incluir, pero no se limitan a, polisulfonas, ceras, sales, polímeros de silicona y politetrafluoroetileno (PTFE).

A medida que el método de la invención se puede utilizar con significativamente menos agua que los métodos de la técnica anterior, en las realizaciones de la invención, puede reducirse la cantidad de productos químicos o de carga química en la formulación de tratamiento.

En algunas realizaciones, la formulación de tratamiento comprende agua. en realizaciones en las que el material sólido particulado comprende partículas poliméricas y/o no poliméricas, la relación de agua a las partículas poliméricas y/o no poliméricas puede estar en la región de desde 1,000: 1 a 1: 1000 en peso. Preferiblemente, la relación de formulación de tratamiento de partículas poliméricas poliméricas y/o no es de 10: 1 a 1: 100 en peso, más preferiblemente de 1: 1 a 1: 100 en peso, incluso más preferiblemente de 1: 2 a 1: 100 en peso, todavía más preferiblemente de 1: 5 a 1: 50 en peso y especialmente de 1:10 a 1: 20 en peso. En algunas realizaciones la relación de formulación de tratamiento de partículas poliméricas y/o no poliméricas puede ser de 1: 1 a 1: 3.

En algunas realizaciones, la relación de partículas poliméricas y/o no poliméricas a sustrato es de 1000: 1 a 1: 1000 en peso, más preferiblemente de 10: 1 a 1: 10 en peso, especialmente de 5: 1 a 1: 5 en peso, más especialmente de 4: 1 a 1: 2 en peso y más especialmente de 1: 2 a 1: 1 en peso.

En algunas realizaciones, la formulación de tratamiento puede comprender agua sola o puede comprender agua y uno o más disolventes orgánicos. En ciertas realizaciones, los disolventes orgánicos son miscibles con agua. Los disolventes orgánicos preferidos pueden ser alcoholes, glicoles y amidas. En ciertas realizaciones, la formulación de tratamiento comprende al menos 10% en peso, más preferiblemente al menos 50% en peso, especialmente al menos 80% en peso, más especialmente al menos 90% en peso y más especialmente al menos 95% en peso de agua. En algunas realizaciones no hay disolventes orgánicos presentes en la formulación de tratamiento otros que cantidades traza de impurezas en otros componentes de la formulación de tratamiento.

Ya que la formulación de tratamiento puede comprender múltiples componentes, partes de la formulación pueden añadirse en diferentes puntos de tiempo durante un ciclo de tratamiento típico para el método de la invención. en este contexto, el término "ciclo de tratamiento" se refiere a la duración total que se requiere para modificar o transformar el sustrato de los animales y puede comprender una o más fases o etapas. Por ejemplo, una primera porción de la formulación de tratamiento se puede añadir al sustrato animal antes de la adición del material particulado sólido. Así, el sustrato animal puede ser agitado con la formulación de tratamiento solo en el aparato de sellado antes de la agitación con la formulación de tratamiento y el material sólido en partículas como una primera fase del proceso de tratamiento. Una segunda porción de la formulación de tratamiento se puede añadir en un punto de tiempo diferente en el ciclo de tratamiento. En ciertas realizaciones, el material sólido en partículas se puede quitar antes de añadir la segunda porción de la formulación de tratamiento. Después de la eliminación del material particulado y la adición de la segunda porción de la formulación de tratamiento, una segunda fase del proceso de

tratamiento se puede comenzar con agitación adicional del sustrato animal con la formulación de tratamiento. Las respectivas porciones primera y segunda de formulación de tratamiento pueden comprender los mismos o diferentes componentes. Además, la formulación de tratamiento se puede dividir en múltiples partes en las que cada parte comprende los mismos o diferentes componentes. Una serie de fases de tratamiento o etapas de este modo puede llevarse a cabo durante la duración del ciclo de tratamiento en el que la formulación de tratamiento puede mantenerse constante o variarse para cada fase respectiva.

En algunas realizaciones, el ciclo de tratamiento de la invención puede comprender una etapa de limpieza y una etapa de modificación química. en tales realizaciones, la formulación de tratamiento puede comprender una primera parte con uno o más componentes para la limpieza del sustrato y una segunda parte con uno o más componentes para modificar químicamente (por curtido o procesos de curtiduría) el sustrato. Las respectivas porciones primera y segunda pueden añadirse en diferentes puntos de tiempo durante el ciclo de tratamiento. Por lo tanto el ciclo de tratamiento puede consistir en la limpieza de fase y una fase de modificación química en la que la adición de la primera porción de la formulación de tratamiento instiga la fase de limpieza y la adición de la segunda porción de la formulación de tratamiento instiga la fase de modificación química. en otras realizaciones, la modificación de limpieza y química del sustrato puede ocurrir simultáneamente.

En ciertas realizaciones, la formulación de tratamiento puede comprender una primera parte y una segunda parte en la que la primera porción está sustancialmente libre de enzimas y una segunda porción comprende enzimas. en tales formas de realización, la primera porción de la formulación de tratamiento se puede añadir en una primera fase en el ciclo de tratamiento y la segunda parte de la formulación de tratamiento se puede añadir en una segunda fase en el ciclo de tratamiento.

En algunas realizaciones, el material particulado sólido puede ser retenido durante todo el ciclo de tratamiento a medida que se añaden porciones de la formulación de tratamiento como se describe anteriormente. en otras realizaciones, el material particulado sólido puede ser reemplazado antes de la adición de una porción adicional de la formulación de tratamiento. Esto puede ser necesario para asegurar que el sustrato animal no se ve afectado negativamente por las interacciones que se producen entre restos químicos incompatibles. Por ejemplo, restos químicos que potencialmente podrían adherirse al material sólido en partículas después de la introducción de una porción de la formulación de tratamiento pueden no ser compatibles con restos químicos presentes en una porción posterior de la formulación de tratamiento necesitando así el reemplazo del material sólido en partículas antes de continuar el ciclo de tratamiento.

En una o más etapas del ciclo de tratamiento de la invención, el sustrato animal puede ser sometido a calentamiento o enfriamiento. Además, el sustrato animal puede ser colocado bajo condiciones de vacío o presión. Además, el sustrato animal puede ser sometido a molienda, acondicionamiento o secado.

En ciertas realizaciones, el método de la invención puede comprender exponer el sustrato animal a uno o más agentes durante el ciclo de tratamiento, además de la formulación de tratamiento. La exposición a dichos uno o más agentes puede llevarse a cabo cuando el sustrato animal humedecido se agita con la formulación de tratamiento o en una etapa separada durante el ciclo de tratamiento cuando la formulación de tratamiento no está presente. en tales realizaciones, uno o más agentes pueden ser gaseosos. La exposición del sustrato animal para los agentes gaseosos se puede producir mediante la introducción de dichos agentes en el aparato de sellado a uno o varios puntos durante el ciclo de tratamiento. En algunas realizaciones los agentes gaseosos pueden ser dióxido de carbono y/o el ozono.

La duración del ciclo de tratamiento puede ser cualquier periodo de 1 minuto a 100 horas y en otras realizaciones de la duración del ciclo de tratamiento puede ser de 1 minuto a 48 horas. en realizaciones en las que el ciclo de tratamiento es de más de una fase, cada fase respectiva del ciclo de tratamiento puede ser cualquier período de 30 segundos o mayor o 1 minuto o mayor donde la suma de las respectivas fases comprende la duración total del ciclo de tratamiento. En ciertas realizaciones cada fase respectiva del ciclo de tratamiento puede ser un periodo de tiempo de 30 segundos a 10 horas. El método de la invención puede facilitar una reducción considerable de la duración de un ciclo de tratamiento típico ya que la presencia del material particulado sólido puede mejorar el efecto o grado de acción mecánica realizada sobre el sustrato animal. Así, la duración de cada fase del proceso se puede reducir dando lugar a una reducción típica de 20 a 50% de la duración total del ciclo de tratamiento en comparación con los métodos empleados en la técnica anterior. En algunas realizaciones, la acción mecánica realizada sobre el sustrato animal en virtud de agitación con el material particulado sólido nunca es suficiente para romper el sustrato animal.

Una o más fases del método de la invención pueden llevarse a cabo a una temperatura de entre 0 y 100 °C. Además, el método puede incluir una o más etapas de calentamiento o enfriamiento. Así, la temperatura puede elevarse o bajarse entre los valores de 0 y 100 °C en uno o más puntos a lo largo del ciclo de tratamiento. En algunas realizaciones una o más fases del método se pueden realizar a una temperatura de 0 a 60 °C, tal como de 20 a 60 °C y en otras realizaciones a una temperatura de 30 a 50 o 60 °C. A medida que el método de la invención puede conducir a una reducción en la duración del ciclo de tratamiento, es posible que el método funcione eficazmente a temperaturas más bajas. Por ejemplo, en una o más fases del ciclo de tratamiento, el método de la

invención puede efectivamente ser realizado a temperatura ambiente en contraposición a temperaturas más altas que en general se requieren en los procesos de la técnica anterior. Además, debido a que menores cantidades de formulación de tratamiento se pueden utilizar, la cantidad de energía requerida para obtener estas temperaturas se puede reducir sustancialmente.

5 El método de la invención puede comprender una forma discontinua o un proceso continuo. Alternativamente, el método de la invención puede comprender una combinación de forma discontinua y procesos continuos.

10 El método de la invención no tiene que llevarse a cabo en el mismo aparato sellado. Por lo tanto una fase o etapa del tratamiento pueden llevarse a cabo en un aparato de sellado y más fases o etapas del tratamiento pueden llevarse a cabo en diferentes aparatos sellados. Así, el sustrato animal puede ser transferido de un aparato de sellado a otro con el fin de continuar o completar el tratamiento. El método de la invención puede incluir fases o etapas donde el procesamiento adicional se lleva a cabo en el aparato sin sellar tales como ciertas operaciones de ribera. El método de la invención puede incluir una fase o etapa en la que la separación de partículas poliméricas o no poliméricas se lleva a cabo en un aparato de sellado o no sellado adicional.

15 En realizaciones de la invención en las que el material particulado sólido comprende partículas poliméricas y/o no poliméricas, dichas partículas pueden ser tratadas o reaccionar con compuestos o materiales adicionales. En algunas realizaciones, dichas partículas pueden ser tratadas con agentes tensioactivos. En ciertas realizaciones, dichas partículas pueden ser tratadas con uno o más compuestos seleccionados del grupo que consiste en: los hidróxidos de sodio y de potasio, hipocloratos, hipocloritos, peróxido de hidrógeno, sales peroxi inorgánicas y ácidos peroxi orgánicos.

20 El método de la invención puede llevarse a cabo en un aparato que es suficientemente grande como para acomodar el sustrato animal a tratar y de la formulación de tratamiento, mientras que todavía proporciona suficiente espacio vacío para permitir la circulación y el mezclado de los materiales cuando se agita eficientemente durante el proceso de tratamiento. Típicamente, la asignación se debe hacer para valores vacíos de los tanques de al menos 10% en volumen, preferiblemente al menos 20% en volumen, y lo más preferiblemente de 30 a 70% o 30-60% en volumen con el fin de proporcionar una mezcla eficiente, mientras que se maximiza la utilización de la capacidad del método.

25 El aparato de sellado para tratar el sustrato animal puede comprender una cámara de tratamiento y, opcionalmente, uno o más compartimentos de dosificación en los que cada compartimento de dosificación respectiva puede contener al menos una porción de la formulación de tratamiento. Uno o más compartimentos de dosificación pueden adaptarse para dispensar una o más porciones de la formulación de tratamiento en uno o más puntos de tiempo predeterminados en el ciclo de tratamiento.

30 El aparato de sellado para realizar el método de la invención puede ser un dispositivo adaptado para la rotación mecánica. El aparato de sellado puede incluir una cámara de tratamiento que sirve para contener el sustrato de los animales y la formulación de tratamiento durante la agitación. En ciertas realizaciones, la cámara de tratamiento comprende un tambor giratorio o una jaula cilíndrica montada de forma giratoria. El aparato de sellado puede comprender medios de carcasa dentro de la cual está montado el tambor o jaula. Típicamente, el tambor o jaula incluye una abertura o medios para permitir la entrada o la salida de la formulación de tratamiento al tiempo que garantiza que el sustrato animales permanezca dentro de los confines del tambor o jaula. En ciertas realizaciones, el tambor o jaula pueden comprender perforaciones. Las perforaciones pueden ser de tamaño suficiente para permitir la entrada y salida del material sólido en partículas.

35 El aparato de sellado puede comprender además al menos un medio de circulación o aparatos que permitan la circulación de la formulación de tratamiento. Por ejemplo, el aparato puede incluir conductos y un dispositivo de bombeo para permitir la salida y la reentrada de la formulación de tratamiento en la cámara de tratamiento. Además, el aparato sellado puede comprender adicionalmente al menos un medio de recirculación o aparatos para facilitar la recirculación del material particulado sólido que permite la reutilización del material sólido en partículas a lo largo de la duración del ciclo de tratamiento. Por ejemplo, el aparato de sellado puede incluir conductos y medios de bombeo para facilitar la entrada y salida del material en partículas desde la cámara de tratamiento.

40 En funcionamiento, durante un ciclo de tratamiento típico que comprende una o más fases, el sustrato animal humedecido se puede colocar primero dentro de la cámara de tratamiento del aparato de sellado. La formulación de tratamiento y el material sólido en partículas entonces se pueden introducir en la cámara de tratamiento. La rotación de la cámara de tratamiento asegura la agitación del sustrato animal con la formulación de tratamiento y el material sólido en partículas. En ciertas realizaciones durante el curso de la agitación mediante la rotación de la cámara de tratamiento, los fluidos pueden pasar a través de una abertura o perforaciones en la cámara de tratamiento y se devuelven a la cámara de tratamiento a través de medios de circulación. El proceso de circulación continua puede proceder hasta que se completa la fase en el ciclo de tratamiento. En otras formas de realización, la agitación del sustrato animal en la cámara de tratamiento con la formulación de tratamiento puede

ocurrir sin circulación continua de fluidos, tales que los fluidos sólo se les permite salir de la cámara de tratamiento cuando se ha completado la fase en el ciclo de tratamiento.

En realizaciones adicionales, el aparato de sellado puede incluir medios para facilitar la retirada fácil del material en partículas sólidas después del final de una fase en el ciclo de tratamiento o después de la finalización del ciclo de tratamiento. En ciertas realizaciones en las que la cámara de tratamiento incluye perforaciones de tamaño suficiente, una cantidad de material sólido en partículas puede pasar a través de las perforaciones junto con los fluidos. Opcionalmente, el material sólido en partículas también se puede recircular de nuevo en la cámara de tratamiento a través de medios de recirculación. En ciertas realizaciones, la cámara de tratamiento puede incluir un vacío, un ventilador, un imán u otro aparato apropiado para facilitar la extracción de partículas sólidas.

El aparato de sellado puede ser adaptado para la posterior reutilización del material sólido en partículas y también su almacenamiento dentro del aparato antes de volver a usarse. En ciertas realizaciones, el material particulado sólido puede ser retirado del aparato de sellado y se limpia antes de su reutilización en una fase adicional en el ciclo de tratamiento. En realizaciones adicionales, el material particulado sólido puede ser reemplazado antes de comenzar una fase adicional en el ciclo de tratamiento.

En algunas realizaciones, el sustrato animal es un cuero, o piel. en una realización, el sustrato animal es de cuero.

La invención se ilustrará ahora adicionalmente, aunque sin limitar en modo alguno el alcance de la misma, con referencia a los siguientes ejemplos y ejemplos asociados.

Ejemplos

Cantidades mencionadas en el proceso de tratamiento o para el medio de proceso (que, en algunos casos, se refiere a la formulación de tratamiento), como se usa en el presente documento y en todos los ejemplos se expresan comúnmente el uso de uno o más términos tales como flotador (por ejemplo, tinte de flotador), proporciones, porcentajes en peso (o % en peso) y las cargas. A menos que el contexto indique lo contrario, estos valores se refieren a la cantidad de uno o más componentes ("X") en relación con el peso o la cantidad del sustrato. Por medio de ilustración, las expresiones tales como 100 p/p X, 100% de X y 1: 1 de sustrato: X y similares indican que la misma cantidad de X se utiliza como la cantidad de sustrato. Del mismo modo, un 100% "carga" de X o de un 100% de flotante de X y similares indican que la misma cantidad de X se utiliza como la cantidad de sustrato. Además, expresiones tales como 50 p/p de X, 50% de X y 1: 0,5 sustrato: X y similares indican que la cantidad de X utilizado es 50% de la cantidad de sustrato. Además, un 50% "carga" de X o de un 50% de flotante de X indican que la cantidad de X utilizado es 50% de la cantidad de sustrato. Además, expresiones tales como 150 p/p X, 150% de X y 1: 1,5 sustrato: X y similares indican que la cantidad de X utilizada es 150% de la cantidad de sustrato. Del mismo modo, un 150% "carga" de X o un 150% de flotante de X y similares indican que la cantidad de X utilizada es 150% de la cantidad de sustrato. Además, el término "flotar" puede interpretarse para significar la cantidad o la cantidad de agua utilizada (que puede incluir opcionalmente uno o más disolventes orgánicos) con exclusión de los agentes auxiliares adicionales tales como colorantes, agentes tensioactivos o productos químicos suplementarios, por ejemplo.

Ejemplo 1 - Ensayo de curtido vegetal inicial

Materiales curtientes vegetales, tales como Tara y Mimosa, son extraídos por agua de las hojas de plantas, corteza de árbol, etc., y representan un método tradicional de cuero curtido. Como curtido primario, curtido vegetal ha sido casi completamente sustituido por la metodología de curtido al cromo, pero tiene aplicaciones especializadas tales como encuadernación de libros antiguos. Sin embargo, los extractos curtientes vegetales todavía se utilizan comúnmente en los procesos (curtido secundario) de recurtido utilizados para la producción de cueros destinados para su uso en empeines de calzado y muebles. Estos extractos consisten en grandes moléculas de polifenol ácido, y son similares a los taninos encontrados en el té. Este proceso de curtido vegetal puede considerarse como una deshidratación de la proteína de colágeno húmedo, en sustitución de las moléculas de agua con una vaina de moléculas vegetales.

Las muestras laterales combinadas de una piel conservada (bovina, Scottish Leather Group, Reino Unido) se descurtieron (ácido eliminado) y se precurtieron con agente de curtido de glutaraldehído (Derugan 3080, Schill y Seillacher GmbH, Alemania) de acuerdo con el proceso descrito en la Tabla 1 a continuación:

Tabla 1 - proceso de curtido vegetal:

Etapas del proceso	Cantidades (% en peso) y tiempo de ejecución
+ Muestras conservadas (espesor, 3,5 mm, pH 2,5)	
+ Agua a 25°C	100%
+ Sal	5%, Ejecutar 10 minutos (pH 3,2)
+ Derugan 3080	1%, Ejecutar 60 minutos (pH 3,5)
+ Formiato de sodio (VWR, Lutterworth, Reino Unido)	1,5% (Ejecutar 60 minutos, pH 5,5)
+ Bicarbonato de sodio (VWR, Lutterworth, Reino Unido)	(Ejecutar 30 minutos, pH final 7,0)
+ Drenaje,	
+ Lavado: 200% de agua a 25°C	
Pasos del proceso	Cantidades (% en peso) y tiempo de ejecución

Partículas poliméricas en forma de Teknor Apex™ perlas de grado TA101M (poliéster - PET) suministradas por Teknor Apex UK se utilizaron en los ensayos. Ensayos curtientes vegetales se llevaron entonces a cabo con sustrato: perlas PET: proporción de agua de 100% en peso: 50% en peso: 50% en peso. Ensayos de curtido se llevaron a cabo a pH 6,5 usando 10% en peso de extracto Tara (SilvaTeam, Piedmont, Italia) a 30°C durante dos horas. Los ciclos de tratamiento se llevaron a cabo en bidones de dosis (Anillo Maschinenbau GmbH (dosis), Lichtenau, Alemania) (modelo de 08-60.284 con un volumen interno de 85L). Secciones de muestras de curtido vegetal se tomaron cada 10 minutos durante el procesamiento, y se tiñeron con solución etanólica que contiene sulfato de amonio férrico (VWR, Lutterworth, Reino Unido). El grado de penetración de los taninos se evaluó mediante la observación del perfil de la mancha de color de metal-tanino azul-oscuro. El proceso asistido por partícula polimérica se comparó con una muestra de control sin perlas que tiene un sustrato: proporción de agua de 50% en peso: 50% en peso.

La Figura 1 muestra secciones transversales manchadas de sulfato de amonio férrico de análisis de Optical Microscopy (Modelo nº VHX-100k, Keyence Corporation, Osaka, Japón) de las muestras teñidas con extracto de Tara después de 30 minutos. Manchas azul-verdes son manchas de hierro-tanino que indican el grado de penetración, mientras que las áreas de color amarillo claro son zonas en las que los taninos están ausentes. Después de 30 minutos, las muestras curtidas en el sistema PET de perlas de agua (Figura 1A) mostró un aumento en la penetración y la dispersión de los taninos en la estructura de fibras de colágeno en comparación con la muestra de control correspondiente (Figura 1 B), como se indica por una mancha azul-verde más intensa. Los cueros tratados en el sistema de perlas de agua PET tenían un patrón de perla uniforme que no muestran marcas superficiales o deposición. La prueba inicial indicó que la penetración del tanino de Tara fue mayor después de 30 minutos con el sistema de PET de perlas de agua en comparación con el control indicando potencial para reducciones significativas en el consumo de agua y tiempo de ciclo.

Ejemplo 2A - Ensayo de curtido al cromo inicial

La etapa de curtido es la etapa de preservación esencial en la fabricación de cuero. El proceso convierte la proteína de colágeno en el cuero crudo en un material estable que resiste la putrefacción, y entonces actúa como una base para la introducción de más química que en última instancia produce las características estéticas requeridas de artículos de cuero terminados. La gran mayoría de curtido de cuero implica sales de cromo III, que actúan mediante la vinculación y el bloqueo de las cadenas de proteínas de colágeno.

En este ejemplo, los ensayos de curtido al cromo-secundarios emparejados se llevaron a cabo en pieles de 3,5 mm (bovina, Scottish Hide Group, Reino Unido). El curtido al cromo se realizó usando 6% (en peso) Cromosal B de Lanxess GmbH, Leverkusen, Alemania (25% de óxido crómico, 33% de basicidad). Los ciclos de tratamiento se llevaron a cabo en bidones de dosis (Ring Maschinenbau GmbH (dosis), Lichtenau, Alemania)(modelo 08-60284 con un volumen interno de 85L).

Los experimentos se llevaron a cabo utilizando un conjunto de medios de proceso que comprenden adicionalmente partículas poliméricas en forma de perlas de PET y un conjunto de medios de proceso sin partículas poliméricas. La Tabla 2 describe las perlas: las proporciones de agua que se utilizaron en los ensayos.

Tabla 2 - Contenido de perlas y agua utilizado en los ensayos de curtido al cromo:

Nº de ensayo	Medio de proceso: PET perlas en agua Sustrato: Perlas: Agua (relación % en peso)	Medio de proceso: Muestra de control Sustrato: Agua (relación % en peso)
1	100% Sustrato: 50% perlas PET: 50% agua	100% Sustrato: 50% agua
2	100% Sustrato: 75% perlas PET: 25% agua	100% Sustrato: 25% agua
3	100% Sustrato: 100% perlas PET: 0% agua	100% Sustrato: 0% agua

El curtido se llevó a cabo de acuerdo con el proceso descrito en la Tabla 3 a continuación.

Tabla 3 - El proceso de tanino seguido en los ensayos de curtido al cromo:

Proceso, sustrato y productos químicos	Observación
+ Sustrato (500 g de pieles conservadas), dimensión de 20 cm X 50 cm y espesor medio de 3,5 mm	pH 2,8
+ Medio de proceso para el curtido	Véase la Tabla 2
+ 6% (en peso) Chromosal B (sal de curtido, 25% de Cr ₂ O ₃ , 33% de basicidad, Lanxess GmbH, Leverkusen, Alemania)	Ejecutar 240 minutos, temperatura 35°C
+ 0,5% (en peso) de bicarbonato de sodio	30 minutos
+ 0,5% (en peso) de bicarbonato de sodio	30 minutos
+ 0,5% (en peso) de bicarbonato de sodio	30 minutos, pH final 4,0
Agotamiento (finalización de la curtición)	Ejecutar 120 minutos, temperatura 45°C

Las muestras se analizaron con microscopía óptica digital (Modelo N° VHX-100k, Keyence Corporation, Osaka, Japón) y un calorímetro de barrido diferencial (DSC). Análisis DSC se realizó en un DSC Mettler Toledo 822e y se escanearon a 5°C/minuto, con referencia a una bandeja pesada de aluminio perforada vacía. Los termogramas se analizaron usando Star Software (v 1.13) grabando temperatura de inicio de grabación/pico y integral normalizado.

En estos experimentos, los ensayos a base de agua (ensayos 1 y 2) y sin agua (Trial 3) se compararon en términos de tasa de penetración, el perfil en sección transversal de cromo (iii) en la piel, temperatura de contracción y uniformidad de superficie de las muestras.

Se observó que la penetración de la sal de curtido fue rápida en todos los casos, con una penetración completa en muestras de piel de 3,5 mm obtenidas dentro de los 30 minutos. La temperatura de contracción (medida usando calorimetría diferencial de barrido, DSC) de todas las muestras fue mayor que 105°C (húmedo) mostrando que el curtido fue completo en todos los casos.

Con referencia ahora a la Figura 2, las muestras de control (es decir, en ausencia de perlas) en los ensayos 2 y 3 tenían un aspecto de la superficie no uniforme, que muestra manchas irregulares de la deposición de sal de cromo concentrado. En comparación, el PET que contienen perlas de muestras usando 75% de perlas: 25% de agua y 100% de perlas: 0% de agua no mostró la deposición de sal de superficie de cromo. Manchas superficiales e irregularidades en las muestras de control, sin estar ligado por la teoría, era probable que se causó por una reacción rápida en ausencia de acción mecánica suficiente para dispersar cromo agregado (iii) complejo de sal de curtido. Por el contrario, se creía que las perlas de PET serían muy eficaces para garantizar la nivelación de la superficie y la distribución uniforme del agente de curtido en todo el cuero de la piel al actuar como un cromo eficiente (iii) dispersor de sal debido al aumento uniforme, acción mecánica. Esto permitió curtido uniforme y eficaz en ausencia de agua adicional (véase ensayo 3 en la Figura 2B). El uso de partículas poliméricas en el curtido de cromo puede por lo tanto reducir el consumo de agua del proceso de curtido al cromo por 100%, por lo que no se requiere agua adicional. Esto tiene profundas implicaciones para la industria del cuero en que elimina eficazmente el cromo que contiene el efluente del proceso.

Ejemplo 2B - Ensayo adicional de curtido al cromo usando partículas poliméricas

Ensayos de curtido al cromo secundarios se llevaron a cabo en 4,5 mm de espesor de piel bovina/pieles (Scottish Hide Group, Reino Unido). Para los ensayos, curtido al cromo se realizó usando 4,5% (en peso) (es decir una reducción del 25% en el uso convencional de 6% en peso) Baycrome A de Lanxess GmbH, Leverkusen, Alemania (21% de óxido crómico, 33% de basicidad). Una muestra de control adicional se procesó utilizando la cantidad de cromo estándar, 6,0% (en peso) Baycrome A de Lanxess Chemicals Ltd UK (óxido crómico 21%, 33% de basicidad). El curtido se llevó a cabo a 55°C, el pH inicial fue de 2,7 ± 0,1 y el pH final fue de 4,0 ± 0,1. Los ciclos

de tratamiento se llevaron a cabo en bidones de dosis (Ring Maschinenbau GmbH (dosis), Lichtenau, Alemania) (modelo 08-60284 con un volumen interno de 85L). Teknor Apex™ grado TA101 M (poliéster - PET) suministrado por Teknor Apex UK se utilizaron en los ensayos. El espacio vacío (espacio es decir, libre) en el tambor para todos los ensayos se mantuvo constante a 68%.

Para evaluar si se produce la conservación de la piel, las muestras curtidas al cromo se sometieron a una prueba de ebullición. Esto determina la temperatura a la que se contrae el cuero curtido; si la contracción del curtido al cromo cuero no se produce a o por debajo de 100°C a continuación, el cuero se considerará que se conserva de manera satisfactoria. Las muestras de cuero curtidas al cromo se sometieron adicionalmente a una prueba de calorimetría diferencial de barrido (DSC). El análisis DSC se realizó en un DSC Mettler Toledo 822e y se escaneó a 5°C/minuto, con referencia a una bandeja pesada de aluminio perforada vacía. Termogramas se analizaron usando Star Software (v 1.13) de grabación de temperatura de inicio/pico y normalizado integral.

La Tabla 4 a continuación muestra una comparación de cueros curtidos con Baycrome A en 4,5% ofrecen la utilización de perla PET: ocultan sustrato: relación agua p/p%.

Tabla 4 - Resultados de curtido de cromo mediante la prueba de ebullición y calorimetría diferencial de barrido para confirmar la conservación:

Muestra	Contenido de Baycrome A (%)	Perla % en peso en sustrato: relación perla:agua	Ocultar Substrato % en peso en sustrato: relación perla:agua	Agua % en peso en sustrato : relación perla:agua	Ensayo de ebullición (°C)	Temperatura de aplicación DSC (°C)
Perlas de PET (X1)	4,5	0,5	1,0	0,0	>100 (aprobado)	106,4 (aprobado)
Control bajo de agua 1 (LWC1)	4,5	0,0	1,0	0,0	85 (fallo)	62,0 (fallo)
Control de agua convencional 1 (CWC1)	4,5	0,0	1,0	1,0	95 (fallo)	98,1 (fallo)
Control de agua convencional	6,0	0,0	1,0	1,0	>100 (aprobado)	121,7 (aprobado)

Si la temperatura de inicio de la contracción fue mayor que 100°C (medido por DSC) a continuación, el cuero se considerará que se ha satisfactoriamente conservado. El proceso de perlas de PET (X1) sin usar agua adicional y en una oferta de cromo reducida de 4,5% (es decir, reducción de cromo 25% sobre el SCWC1 estándar) pasa tanto la prueba de ebullición como la prueba de DSC, mientras que tanto los controles de agua baja (LWC1) como agua convencional (CWC1) en una oferta de cromo 4,5% fallaron tanto la prueba de ebullición como la prueba de DSC. Esto indicó que el uso de perlas poliméricas, curtido de cromo efectivo se puede lograr tanto en una reducción del uso de cromo del 25% sobre estándar y al mismo tiempo no utilizando agua adicional (y por tanto cero efluente de cromo).

Cabe señalar que la muestra estándar de control de agua convencional (SCWC1) utilizando 6% Baycrome A tenía significativamente una temperatura de comienzo de DSC en exceso de 100°C. Sin estar ligado por la teoría, esto es una indicación de que un exceso significativo de cromo se utiliza para curtido de la piel, lo que resulta en el efluente gravemente contaminante del medio ambiente cuando se utilizan cantidades de agua convencionales.

Los ensayos adicionales se realizaron utilizando un sistema de agua baja (es decir, 10% de agua en comparación con SCWC1 estándar convencional) para las perlas de PET que contienen proceso (X2) y un control de agua bajo equivalente (LWC₂). Los resultados se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5 - Resultados de curtido de cromo utilizando la prueba de ebullición y calorimetría diferencial de barrido para confirmar la preservación con un sistema de bajo nivel de agua:

Muestra	Contenido de Baychrome A (%)	Perla % en peso en sustrato: relación perla:agua	Ocultar Substrato %en peso en sustrato: relación perla:agua	Agua % en peso en sustrato : relación perla:agua	Ensayo de ebullición (°C)	Temperatura de aplicación DSC (°C)
Perlas PET (X2)	4,5	0,5	1,0	0,1	>100 (aprobado)	103,4 (aprobado)
Control de agua baja 2 (LWC2)	4,5	0,0	1,0	0,1	95 (fallo)	97,2 (fallo)
Control de agua convencional 1 (CWC1)	4,5	0,0	1,0	1,0	95 (fallo)	98,1 (fallo)
Control de agua convencional estándar 1 (SCWC1)	6,0	0,0	1,0	1,0	>100 (aprobado)	121,7 (aprobado)

El procedimiento que incluye partículas poliméricas (X2) utilizando agua baja (es decir, 10% de proceso estándar) y una oferta reducida de Baychrome A de 4,5% (es decir, reducción de cromo 25% sobre el SCWC1 estándar) aprobó tanto la prueba de ebullición como la prueba de DSC, mientras que tanto los controles de equivalente de control de bajo nivel de agua (LWC₂) y de agua convencional (CWC1) a una oferta de cromo de 4,5% fallaron tanto la prueba de ebullición como la prueba de DSC. Esto indicó que mediante el uso de perlas poliméricas, el curtido de cromo efectivo se puede lograr tanto en una reducción del uso de cromo de 25% sobre estándar y al mismo tiempo mediante un proceso de agua baja (es decir 90% del efluente de cromo reducido).

Los ensayos adicionales se realizaron utilizando un sistema de bajo nivel de agua (es decir, 10% de agua en comparación con el SCWC1 estándar convencional) y cantidades crecientes de perlas para el proceso de agua baja (X2) en comparación con el sustrato de cuero y un control equivalente de agua baja (LWC₂). Los resultados se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6 - Resultados de curtido de cromo utilizando la prueba de ebullición y calorimetría diferencial de barrido para confirmar preservación con un sistema de bajo nivel de agua y el aumento del contenido de perlas:

Muestra	Contenido de Baychrome A (%)	Perla % en peso en sustrato: relación perla:agua	Ocultar Substrato %en peso en sustrato: relación perla:agua	Agua % en peso en sustrato: relación perla:agua	Ensayo de ebullición (°C)	Temperatura de aplicación DSC (°C)
Perlas PET (X2)	4,5	0,5	1,0	0,1	>100 (Aprobado)	103,4 (Aprobado)
Perlas PET (X3)	4,5	0,75	1,0	0,1	>100 (Aprobado)	105,9 (Aprobado)
Perlas PET (X4)	4,5	0,9	1,0	0,1	>100 (Aprobado)	112,9 (Aprobado)
Perlas PET (X5)	4,5	1,0	1,0	0,1	>100 (Aprobado)	103,8 (Aprobado)
Control agua baja 2 (LWC2)	4,5	0,0	1,0	0,1	95 (Fallo)	97,2 (Fallo)
Control agua convencional 1 (CWC1)	4,5	0,0	1,0	1,0	95 (Fallo)	98,1 (Fallo)
Control agua convencional estándar 1 (SCWC1)	6,0	0,0	1,0	1,0	>100 (Aprobado)	121,7 (Aprobado)

Los procesos que incluyen partículas poliméricas (X2, X3, X4 y X5) utilizando agua baja (es decir, 10% de proceso estándar) y una oferta Baychrome A reducida de 4,5% (es decir, reducción de cromo 25% sobre el SCWC1 estándar) aprobaron tanto la prueba de ebullición como prueba de DSC, mientras que tanto el equivalente de control de bajo nivel de agua (LWC₂) como controles de agua convencionales (CWC1) a una oferta de cromo 4,5% fallaron tanto la prueba de ebullición como la prueba de DSC.

Hay que señalar que las perlas de PET de polímero de proceso X2 luego fueron reutilizadas en X3, a continuación, en X4 y luego en el X5. Esto demostró que las perlas de PET se pueden reutilizar varias veces sin un efecto perjudicial sobre las perlas o el proceso de curtido de cromo. Además, los resultados también indicaron una temperatura de comienzo de DSC significativamente mayor de 112,9°C para el ensayo de perlas PET X4 en comparación con los otros ensayos de perlas PET (X2, X3 y X5). Esto indica el potencial para nuevas reducciones de uso de cromo por debajo de 4,5% (es decir, mayor que un ahorro de uso de cromo 25%) y una perla polimérica preferida: sustrato: relación de agua de 0,9: 1,0: 0,1% en peso.

A continuación, se llevaron a cabo experimentos adicionales para determinar la concentración de cromo en las porciones de perlas, de unión y de carne de las pieles curtidas al cromo. Los cueros wet-blue se muestrearon después de la basificación y se secaron para determinar su contenido de volátiles de acuerdo con IUC 5. Muestras de 400 mg (\pm 100 mg) se pesaron y se digirieron según la norma en ISO 5398-4:2007. Las muestras se diluyeron hasta 250 ml con agua ultrapura y se midieron entonces para el óxido crómico.

Espectroscopia de emisión plasma-óptica acoplada inductivamente (ICP-OES) se llevó a cabo para determinar el óxido crómico (y por lo tanto la concentración de cromo) de acuerdo con BS en ISO 5398-4: 2007. El instrumento se calibró usando una solución estándar de potasio dicromato compuesta a concentraciones tales que las muestras de ensayo caerían dentro de la porción lineal de la curva estándar. Tabla 7 indica la cantidad relativa de óxido de cromo en las muestras.

Tabla 7 - Concentración de óxido de cromo III en capas de granos, de unión y de carne cuando se utiliza una oferta de Baychrome A reducida a 4,5% en peso:

Muestra	Contenido Baychrome A (%)	Perla % en peso en el sustrato: relación perla:agua	Ocultar Sustrato % en peso en el sustrato: relación grano:agua	Agua % en peso en el sustrato: relación grano:agua	Conc. cromo en la capa de grano (g/100 g piel curtida de cromo)	Conc. cromo en la capa de unión (g/100 g piel curtida de cromo)	Conc. cromo en capa de piel (g/100g piel curtida de cromo)
Perlas PET (X1)	4,5	0,5	1,0	0,0	5,735	3,475	4,670
Control agua baja 1 (LWC1)	4,5	0,0	1,0	0,0	5,570	1,826	5,185
Control agua convencional 1 (CWC1)	4,5	0,0	1,0	1,0	4,611	2,983	3,628

Mientras que la concentración de óxido de cromo III para todas las muestras en la Tabla 7 es mayor que 3,5 g/100 g en las capas de grano y piel, es evidente que los niveles relativamente bajos de cromo están presentes en la capa de unión más densa (que separa el grano de las porciones de carne del cuero) para el bajo nivel de agua y controles de agua estándar cuando se utiliza la reducción de cromo (es decir LWC1 y CWC1). Esto resulta inevitablemente en estas muestras de control que fallan las pruebas de ebullición y de DSC como se muestra anteriormente. Esto también sugiere superiores efectos de transferencia de acción/masa mecánica de la utilización de perlas poliméricas en la conducción del cromo (especialmente en el uso reducido) en la capa de unión más densa y los resultados del proceso, por lo tanto a base de perlas por qué el proceso a base de perlas PET resulta en rendimiento curtido de cromo sustancialmente mejor como se mide por la ebullición y pruebas de DSC en la reducción de escenarios de cromo y consumo de agua.

Un experimento adicional se realizó para evaluar la concentración promedio de cromo en el cuero curtido incluyendo una comparación con una muestra de control adicional con aumento de la concentración de cromo. Los resultados se muestran en la Tabla 8.

Tabla 8 - Comparación de óxido de cromo III medio en piel curtida:

Muestra	Contenido de Baychrome A (%)	Perla % en peso en el sustrato: relación perla:agua	Sustrato de piel % en peso en el sustrato: relación perla:agua	Agua % en peso en el sustrato: relación perla:agua	Concentración promedio cromo (g/100 g piel curtida de cromo)
Perlas PET (X1)	4,5	0,5	1,0	0,0	4,627
Control Agua Baja1 (LWC1)	4,5	0,0	1,0	0,0	4,194
Control Agua Convencional 1 (CWC1)	4,5	0,0	1,0	1,0	3,741
Control Agua Convencional Estandar 1 (SCWC1)	6,0	0,0	1,0	1,0	4,039

Tabla 8 demostró que el proceso basado en perla polimérica (X1) da rendimiento de curtido al cromo superior (evidenciado por la concentración de cromo promedio mayor en el cuero curtido), incluso cuando se compara con el control de agua convencional estándar (SCWC1), que utiliza 25 % más de cromo.

Además, el porcentaje de cromo desperdiciado al efluente se calculó para el control de agua convencional y

el control de agua estándar (CWC1 y SCWC1 respectivamente) en comparación con la muestra de X1 como se muestra en la Tabla 9 a continuación.

Tabla 9 - Comparación de cromo desperdiciado a efluente

Muestra	Contenido Baychrome A (%)	Perla % en peso en el sustrato: relación grano:agua	Sustrato de piel % en peso en el sustrato: relación grano:agua	Agua % en peso en el sustrato: relación grano:agua	Concentration cromo desperdiciado a efluente (%)
Perlas PET (X1)	4,5	0,5	1,0	0,0	0,0
Control Agua Convencional 1 (CWC1)	4,5	0,0	1,0	1,0	7,6
Control Agua Convencional Estandar 1 (SCWC1)	6,0	0,0	1,0	1,0	12,0

Puede verse en la Tabla 9 que cantidades significativas de cromo se pierden al efluente en ausencia de perlas de PET que inevitablemente resulta en efluentes peligrosos para el medioambiente. Esto también demuestra la ineficacia de los sistemas de curtido al cromo convencionales en comparación con el proceso de incorporación de perlas poliméricas. En contraste, el proceso a base de perlas PET proporciona curtido al cromo eficaz en 25% menos uso de cromo con una ausencia de efluente ambientalmente peligroso.

Se llevaron a cabo experimentos adicionales para investigar el reciclado y la reutilización de las perlas poliméricas en experimentos de curtido al cromo. Teknor Apex™ grado TA101 M (poliéster - PET) suministrado por Teknor Apex UK se utilizaron en los ensayos. Cabe señalar que las perlas de PET de polímero de proceso X2 fueron reutilizadas en X3, a continuación, en X4, y luego en X5 como se indica en los experimentos con respecto a la Tabla 6 anterior. Estas perlas se sometieron a calorimetría diferencial de barrido (DSC) para determinar si había habido algunos cambios de composición a las perlas. El análisis DSC se realizó en un Mettler Toledo 822e DSC y se escaneó a 15°C/minuto, con referencia a un bandeja pesada de aluminio perforada vacía. Los termogramas se analizaron usando Star Software (v 1.13) temperatura de inicio de grabación/pico y normalizado integral. Los resultados para la comparación de las temperaturas de comienzo de DSC después de múltiples ensayos de curtido se muestran en la Tabla 10.

Tabla 10 - Comparación de las temperaturas de comienzo de DSC para los granos de PET después de múltiples ensayos consecutivos curtido al cromo

Muestra	Temperatura de inicio DSC (°C)
Perlas PET (X3) Antes de Curtido de Cromo	138,91
Perlas PET (X3) Después de Curtido de Cromo	138,44
Perlas PET (X4) Antes de Curtido de Cromo	136,97
Perlas PET (X4) Después de Curtido de Cromo	138,06
Perlas PET (X5) Antes de Curtido de Cromo	134,01
Perlas PET (X5) Después de Curtido de Cromo	138,68

Si la temperatura de inicio DSC se mantuvo dentro de un rango estrecho entonces esto indicaría que el curtido al cromo no tuvo efectos adversos sobre las perlas y que las perlas pueden ser recicladas y reutilizadas. De hecho, después de los ensayos del curtido al cromo consecutivos las temperaturas de comienzo de DSC para X3, X4 y X5 (después del curtido) estaban todos en el intervalo de 134-139°C, que indicaron que no se había producido degradación significativa o modificación química de las perlas de PET. La desviación ~5°C a través de los resultados establecidos en la Tabla 10 fue por lo tanto considerada como dentro de un rango explicado por error asociado con la técnica experimental solo.

Ejemplo 3A - Ensayo de teñido

Se llevaron a cabo experimentos adicionales para establecer si las partículas poliméricas se podrían utilizar con éxito en etapas de procesamiento de cuero tras curtido. En particular, para investigar si las partículas poliméricas con éxito podrían ser utilizadas en un proceso de teñido.

Los experimentos se realizaron en los cueros de la corteza de la especie bovina que fueron recurtidos y grasa y sometidos a un proceso de teñido. El teñido de la piel durante la etapa post curtido es casi universal para el calzado, prendas de vestir, tapicería y aplicaciones de automoción. Los procesos de engrasado en general, de recurtido y de teñido se realizaron como se describe a continuación y con referencia a la Tabla 11 y la Tabla 12. El procedimiento de recurtido y teñido se describe en la Tabla 11 es comparable al realizado para la preparación de cueros de automoción, tales como los utilizados para tapicería de coche.

Tabla 11 - Proceso de curtido y teñido sin perlas:

Proceso	Material: % se refiere a	peso wet blue bovino		peso wet blue (kg): Sustancia:		10,50	
		%	Productos	dilución	min.	temperatura	1,4 ± 0,1 PH
Proceso de control	+	150	Agua			40	
Neutralización	+	2	Formato de sodio	1,3	10	40	
		1,5	Bicarbonato de sodio	1,3	10		
	+	2	Tanigan PAK	1,3	30		6,0 ± 0,2
recurtido	+	3	Trupotan RKM	1: 3	10		
	+	3	Tanigan OS	1: 3	10		
		3	Mimosa WS	1: 3	30		6,0 ± 0,1
Engrase		0,5	Invaderm LU	1: 3	10	50	
		2	Tinte trupocor		60		
engrase	+	4	Truposol LEX	1: 3		50	
	+	5	Truposol AWL	1: 3	60		
fijación	+	0,5	Ácido fórmico	01:10	15		
	+	0,5	Ácido fórmico	01:10	15		4,0 ± 0,2 (chk)
Desagüe							
Lavado (Control)		200	Agua		5	40	
Productos químicos utilizados: Formiato de sodio, bicarbonato de sodio y ácido fórmico (VWR International Ltd. Lutterworth, Reino Unido); Tanigan PAK (sintán neutralizante) y Tanigan OS (sintán de sustitución) de Lanxess GmbH. Leverkusen, Alemania); Mimosa WS (tanino vegetal modificado, SilvaTeam Spa, Piemonte, Italia.); Truposol LEX y Truposol AWL (Trumpler GmbH, Worms, Alemania.); Invaderm LU (TFL Ledertechnik GmbH, Weil am Rhein, Alemania).							

Tabla 12 - Proceso curtido y teñido utilizando perlas de PET:

5	Material: % se refiere a		peso wet blue bovino		peso wet blue (kg): Sustancia:		10,50 1,4 ± 0,1		
	Proceso		%	Productos	dilución	min.	temp	PH	
								Observaciones	
10	Agua baja con Perlas PET	+	10	Agua			40		
		+	140	Perlas TeknorApex				sustrato: agua: perla = 10: 1: 14	
15	Neutralización	+	2	Formato de sodio	1.3	10	40		
			1,5	Bicarbonato de sodio	1.3	10			
20		+	2	Tanigan PAK	1.3	30		6,0 ± 0,2	
25	recurtido	+	3	Trupotan RKM	1: 3	10			
		+	3	Tanigan OS	1: 3	10			
			3	Mimosa WS	1: 3	30		6,0 ± 0,1	
30	Tintura		0,5	Invaderm LU	1: 3	10	50		
			2	Tinte Trupocor		60			
35	engrase	+	4	Truposol LEX	1: 3		50		
		+	5	Truposol AWL	1: 3	60			
40	fijación	+	0,5	ácido fórmico	01:10	15			
		+	0,5	ácido fórmico	01:10	15		4,0 ± 0,2	
45	Desagüe							muestra recogida para el análisis	
50	Lavado		50	agua		5	40		
	Productos químicos utilizados: Formiato de sodio, bicarbonato de sodio y ácido fórmico (VWR International Ltd. Lutterworth, Reino Unido); Tanigan PAK (sintán neutralizante) y Tanigan OS (sintán de sustitución) de Lanxess GmbH. Leverkusen, Alemania); Mimosa WS (tanino vegetal modificado, SilvaTeam Spa, Piamonte, Italia.); Truposol LEX y Truposol AWL (Trumpler GmbH, Worms, Alemania.); Invaderm LU (TFL Ledertechnik GmbH, Weil am Rhein, Alemania).								

Con el fin de preparar cueros de corteza sin teñir, cueros wet blue fueron recurtidos y grasa licorada de acuerdo con el proceso descrito en la Tabla 11 y la Tabla 12 anterior. El sustrato se trata con un agente de recurtido acrílico (Trupotan RKM), entonces un tanino vegetal (Mimosa WS) y seguido por teñido. Después del teñido, el sustrato se engrasó (Truposol LEX y Truposol AWL), luego se fijó con ácido fórmico y lavado.

Cueros de corteza de vacío secado se cortaron a varias piezas del mismo tamaño (20 cm X 30 cm) que tiene un peso medio en seco de 89 g (± 1 g). Todas las piezas de la muestra se ajustaron a pH 6,2 con ciclos de tratamiento llevados a cabo en los tambores de la dosis (Ring Maschinenbau GmbH (dosis), Lichtenau, Alemania) (modelo de 08-60284 con un volumen interno de 85L) siguiendo los procedimientos en la Tabla 11 y 12. Teknor Apex™ grado TA101M (poliéster - PET) suministrado por Teknor Apex UK se utilizaron en los ensayos. El espacio vacío (espacio es decir, libre) en el tambor para todos los ensayos se mantuvo constante a 68%.

Las muestras fueron teñidas por separado con Trupocor Red 2B utilizando 0,5, 1,0, 1,5 y 2,0% en peso de la oferta de tinte, es decir, la cantidad de colorante calculado en base al peso húmedo de las muestras de corteza

sin teñir. en cada caso, las cuatro muestras (peso húmedo medio de 740g) y el teñido se llevó a cabo con referencia al procedimiento en las Tablas 11 y 12 y con un procedimiento adicional bajo control de agua como se destaca por las condiciones generales y pasos indicados en la Tabla 13.

5 **Tabla 13 - Ensayos de colorante Trupocor Red 2B:**

10	15	20	25	30
Proceso de Control 1 Muestras húmedas + Agua a pH 6,5 = 150% de flotante (1,2 l) + X% Trupocor Red 2B, Ejecución 60 minutos + 0,5% de ácido fórmico, pH 4.0 cuero teñido, secad al vacío	Proceso perlas de agua PET Muestras húmedas + Agua a pH 6,5 = 10% del flotador (80 ml) + Teknor Apex PET perlas = 140% (1,1 l) + X% Trupocor Red 2B, Ejecutar 60 minutos + 0,5% ácido fórmico, pH 4,0 cuero teñido, se secó al vacío	Proceso de Control 2 Muestras húmedas + agua a pH 6,5 = 10% del flotador (80 ml) + X% Trupocor Red 2B, Ejecutar 60 minutos + 0,5% de ácido fórmico, pH 4.0 cuero teñido, se secó al vacío		

Se determinó el fin de determinar la concentración de colorante de la solución de tinte agotada y una estimación de desperdicio de colorante, se tomaron muestras de los licores de tinte agotadas después de la finalización de cada proceso de teñido y las concentraciones de colorante en cada muestra usando un espectrofotómetro (CM-2600d, Konica Minolta Europe GmbH, Langenhagen, Alemania). Las mediciones de color se hicieron utilizando D65 como un iluminante en un ángulo de observador 10°, con el componente especular incluido. Los valores de porcentaje de colorante de agotamiento se calcularon. La curva de calibración para la determinación de concentración de colorante se preparó mediante la medición de la absorbancia de 0,25, 0,50, 0,75, 1,00 y 1,25 g/L de soluciones de Trupocor Red 2B (Trumpler GmbH, Worms, Alemania) a 530 nm (máximo de absorción del colorante). Las concentraciones medias en los licores de tinte agotados se determinaron y la relación de los valores obtenidos para las concentraciones iniciales de colorante (calculado sobre la base de la aplicación inicial de colorante) se utilizaron para determinar el porcentaje de colorante de agotamiento.

Los resultados para el proceso de control (150% de agua), proceso de perlas-agua PET y proceso de control de agua baja (10% de agua) se muestran en las Tablas 13A, 13B y 13C a continuación.

35 **Tabla 13A - Proceso de Control 1 (150% de agua):**

Tinte%	Cantidad de colorante usado (g)	Cantidad de colorante en efluente (g)	% de colorante desperdicio
0,5	3,70	0,67	18,2
1,0	7,40	1,28	17,3
1,5	11,10	1,80	16,2
2,0	14,80	2,33	15,7

45 **Tabla 13B - PET Proceso Beads-agua (140% de perlas + 10% de agua):**

Tinte%	Cantidad de colorante usado (g)	Cantidad de colorante en efluente (g)	% de colorante desperdicio
0,5	3,70	0,15	3,94
1,0	7,40	0,26	3,49
1,5	11,10	0,64	5,76
2,0	14,80	0,92	6,24

55 **Tabla 13C - Proceso de Control 2 (10% de agua, no perlas):**

Tinte%	Cantidad de colorante usado (g)	Cantidad de colorante en efluente (g)	% desperdicio colorante
0,5	3,70	0,34	9,1
1,0	7,40	0,59	7,9
1,5	11,10	1,93	17,4
2,0	14,80	2,87	19,4

65 El resultado de teñido con 10% de agua con respecto al peso de sustrato en ausencia de perlas de PET (proceso de control 2) indicaron que una mayor cantidad de colorante se pierde al efluente en comparación con el

proceso que incluye perlas (usando 10% de agua relativa al sustrato peso) y el proceso convencional (usando estándar de 150% de flotante con respecto al sustrato de peso, es decir, proceso de control 1). El desperdicio de colorante a efluente tanto para ambos procesos de control era extremadamente alto en comparación con el proceso basado en perlas de agua. También se observó que las muestras teñidas en 10% de agua (proceso de control 2 en ausencia de perlas) mostraron el exceso de tinte-deposición en la superficie y por lo tanto requiere dos veces la cantidad estándar de etapas de lavado, y, además, la penetración del tinte también era incompleta. Sin estar ligado por la teoría, esto es probable que sea debido al mayor potencial para la agregación de partículas de colorante en la superficie de la solución de colorante concentrada en ausencia de perlas. No se observó ningún exceso de deposición de colorantes en la superficie del cuero con el sistema de perlas de agua, y se postula que las perlas inhiben la agregación de colorante a la superficie del cuero en los sistemas de colorantes concentrados permitiendo de este modo la difusión del colorante más eficiente y eficaz en toda la piel.

Se encontró que la penetración del colorante era incompleta en todas las muestras teñidas con 0,5% de colorante. Del mismo modo, las muestras de control con 1% de colorante mostraron porciones sin teñir en el centro de la sección transversal. Por encima de la cantidad de colorante 0,5%, todas las muestras teñidas con el sistema de perlas de agua mostraron una penetración completa. Las muestras teñidas con 1,5% y 2% de tinte usando el proceso convencional (control 1) mostraron una penetración completa.

Con referencia ahora a la Figura 3, las muestras se analizaron mediante microscopía óptica (Modelo N° VHX-100k, Keyence Corporation, Osaka, Japón). Las muestras teñidas de acuerdo con el proceso de control 2 (10% de agua), como se ilustra por las imágenes de la tercera columna, mostraron color relativamente más ligero en todos los niveles de concentración en comparación con el proceso de perlas de agua y el proceso de control convencional 1. en 2 % de uso de tinte, el sistema de perlas de agua mostró claramente color de tinte reforzado en comparación con las muestras de control. Además, el sistema de perlas-agua dio tintura mejorada a un ahorro de agua de 93% con respecto al control convencional 1. El teñido utilizando el proceso convencional se lleva a cabo en una solución relativamente diluida para evitar la fijación espontánea y la deposición de colorante en la superficie. Este experimento teñido preliminar ha indicado que el desperdicio de colorante observado en proceso de tintura con agua 150% (proceso convencional, Control 1) se puede reducir en un 50% (al menos) si se utiliza el proceso de perlas de agua. La reducción dramática de desperdicio de colorante en el proceso de perlas de agua se postula que es debido a una mayor absorción de tinte en la piel, lo que aumenta entonces la profundidad de tono de color. La inclusión de las perlas en el proceso de teñido y también el uso de 10% de agua en comparación con el sustrato permitió penetración mejorada así como una mayor difusión del colorante en el cuero. Mientras que el control de agua baja (Control 2) parecía mostrar una mejor coloración de superficie en comparación con el control 1, hay que señalar que el desperdicio de colorante a los efluentes es significativamente mayor, haciendo tal proceso no viable. Esto es probable que sea debido a la fijación relativamente mala, ya que el tinte pareció concentrarse en la superficie que fue eliminado durante el lavado y el tratamiento posterior, tal como secado al vacío.

Además, las muestras sin moler, secado al vacío se analizaron mediante un espectrofotómetro (CM-2600d, Konica Minolta Europe GmbH, Langenhagen, Alemania) para medir a * (enrojecimiento) de la muestra. Los resultados se muestran en la Tabla 13D.

Tabla 13D - Comparativa de a * en diferentes concentraciones de colorante Trupacor Red 2B:

Concentración de colorante (% en peso)	Control 1 (150% de agua)(a*)	Perlas-agua PET (140% de perlas, 10% de agua)(a*)	Control 2 (10% de agua)(a*)
0,5	27,20	36,28	28,84
1,0	30,74	39,50	37,15
1,5	39,62	41,00	42,29
2,0	38,74	44,00	43,23

Hue describe color o tonalidad de color. Cabe señalar que el enrojecimiento (medido por un *) para la muestra de perlas-agua usando 1% en peso de colorante es mayor que el enrojecimiento (a*) para la muestra de control 1 usando 2% en peso de tinte. Además, el enrojecimiento (a*) para la muestra de control 1 usando 1,5% en peso de tinte es similar a la muestra de perlas de agua usando 1% en peso de tinte.

Además, las muestras se analizaron mediante un espectrofotómetro para medir b* (coloración azul) de la muestra. Los resultados se muestran en la Tabla 13E.

Tabla 13E - Comparativa de b* a diversas concentraciones de colorante Trupocor Red 2B:

Concentración de colorante (% en peso)	Control 1 (150% de agua)(b*)	Perlas de agua PET (140% de perlas, 10% de agua)(b*)	Control 2 (10% de agua)(b*)
0,5	2,90	-6,32	-4,92
1,0	0,02	-6,76	-6,28
1,5	0,31	-5,47	-6,29
2,0	3,00	-6,06	-5,52

Con referencia a la Tabla 13E y la Tabla 13D, además de tener a* alta (enrojecimiento), la muestra de perlas de agua también tiene b* altamente negativo (coloración azul) en comparación con el control 1. Un b* positivo para el proceso de Control 1 indicado indica una tonalidad amarilla.

Hue se puede determinar utilizando el cálculo del ángulo de tonalidad donde:

$$\text{ángulo Hue } h_{ab} = \text{Arctan } b^*/a^*$$

Los ángulos de Hue se determinaron por tanto para las diversas muestras y se muestran en la Tabla 13F.

Tabla 13F - Comparativa de ángulo Hue a diversas concentraciones de colorante Trupocor Red 2B:

Concentración de colorante (% en peso)	Control 1 (150% de agua) Ángulo de tono (h _{ab})	PET perlas de agua (140% de perlas, 10% de agua) Ángulo de tono (h _{ab})	Control 2 (10% de agua) Ángulo de tono (h _{ab})
0,5	0,11	-0,17	-0,17
1,0	0,00	-0,17	-0,17
1,5	0,01	-0,13	-0,15
2,0	0,08	-0,14	-0,13

La medición del ángulo Hue puede permitir que el croma se determine. El croma (es decir, la pureza o la intensidad del color/hue) se puede definir como:

$$\text{Croma } C^*_{ab} = [(a^*)^2 + (b^*)^2]^{0,5}$$

Tabla 13G a continuación compara el Croma (es decir, la pureza o la intensidad del color/hue) para las diversas muestras de tinte Trupocor Red 2B medida que se aumenta la concentración de colorante.

Tabla 13G - Comparativa de Croma a diversas concentraciones de colorante Trupocor Red 2B:

Concentración de colorante (% en peso)	Control 1 (150% de agua) Ángulo de tono (h _{ab})	PET perlas de agua (140% de perlas, 10% de agua) Ángulo de tono (h _{ab})	Control 2 (10% de agua) Ángulo de tono (h _{ab})
0,5	0,11	-0,17	-0,17
1,0	0,00	-0,17	-0,17
1,5	0,01	-0,13	-0,15
2,0	0,08	-0,14	-0,13

Como se muestra en la Tabla 13G, las muestras de perlas de agua en concentraciones de colorante de 0,5-2,0% p/w producen un croma superior (intensidad de color/tonalidad) en comparación con el Control 1 (es decir, proceso convencional). Como se señaló anteriormente para el Control 2, hay insuficiente fijación de colorante, la deposición de colorante superficial y las pérdidas excesivas de tinte para efluente lo que sugiere que el uso de un sistema de colorante a base de agua sería no viable.

Además, como se muestra en la Figura 4, se puede demostrar que existe una correlación significativamente mayor entre croma y concentración de colorante para la muestra de perlas de agua en comparación con el control. Esta correlación mejorada, cuando se combina con un ángulo de tono constante a medida que aumenta la concentración de colorante, tiene la ventaja de que un fabricante de cuero potencialmente pueden controlar las características de teñido del cuero acabado con mayor eficacia minimizando de este modo la reanudación y/o técnicas de acabado caras para minimizar la variabilidad de teñido.

Después de una etapa de secado y molienda, la muestra de perlas de PET agua y los controles

correspondientes de experimentos de teñido de 2% en peso se sometieron a ensayos físicos como se muestra en la Tabla 13H.

Tabla 13H - Comparación de desempeño en pruebas físicas después del tratamiento con tinte de Trupocor Red 2B

Proceso	Carga de desgarro (MPa) (BS en ISO 3376: 2011)	Resistencia a desgarro (kN/m)(BS en ISO 3376: 2011)	Resistencia a la tracción (BS en ISO 3376: 2011)(MPa)	Alargamiento al desgarro (BS en ISO 3376: 2011)(%)	Densidad aparente (BS en ISO 2420: 2002)(g/cm ³)
Control 1	70,4	313,5	18,2	57,4	0,614
Perlas en agua PET	65,4	309,3	20,4	54,6	0,655
Control 2	55,8	411,0	12,1	36,4	0,624

La tabla anterior indica que el tratamiento de perlas de agua de PET de cuero con carga de desgarro, resistencia al desgarro, resistencia a la tracción y el alargamiento al desgarro producido similar al proceso de control 1. La densidad aparente del cuero producido por perlas de agua PET fue ligeramente más densa que el proceso de control 1. Las propiedades físicas para el control 2 eran generalmente inferiores que las de control 1 y las muestras de perlas de agua de PET para la carga al desgarro, resistencia a la tracción y alargamiento al desgarro.

Ejemplo 3B - Reutilización de perlas en la prueba de curtido y teñido

Se llevaron a cabo experimentos adicionales para establecer si las partículas poliméricas podrían ser recicladas y reutilizadas para pasos más allá de procesamiento de cuero después de su uso en el curtido al cromo con éxito. En particular, para investigar si las partículas poliméricas con éxito podrían ser retenidas en las posteriores etapas de recurtido y teñido.

Las perlas de PET de polímero de X5 como se indica en la Tabla 10 anterior (antes de haber sido utilizadas en 3 procesos de curtido al cromo consecutivos) se utilizaron posteriormente en un proceso adicional de recurtido y teñido. Un primer procedimiento se llevó a cabo mediante el cual cueros de corteza sin teñir que comprenden cueros wet-blue se recurtieron con un agente de recurtido acrílico (Trupotan RKM), entonces un tanino vegetal (Mimosa WS) siguiendo las condiciones que se indican en la Tabla 12 anterior. Después del tratamiento de recurtido, el sustrato de cuero se teñió usando Trupocor Red 2B con 2,0% en peso de la oferta de tinte de acuerdo con el procedimiento descrito en la Tabla 12 y la Tabla 13 con respecto al Ejemplo 3A anterior.

Las perlas de PET presentes en el primer procedimiento de recurtido se usaron posteriormente en la etapa de teñido. Las muestras de las perlas procedentes de la etapa de recurtido y también después de su uso en el tratamiento de teñido se sometieron a calorimetría diferencial de barrido (DSC) para determinar la temperatura de inicio y por lo tanto si había habido cambios de composición a las perlas. El análisis DSC se realizó en un Mettler Toledo 822e DSC y se escaneó a 15°C/minuto, con referencia a una bandeja pesada de aluminio perforado vacío. Los termogramas se analizaron usando inicio de grabación/temperatura de pico de Star Software (v 1.13) y normalizado integral.

La temperatura de comienzo de DSC para las perlas de PET después de la etapa de recurtido se midió como 138,38°C. Tras el teñido del sustrato usando Trupocor Red 2B, la temperatura de inicio DSC era 136,52°C. La temperatura de inicio DSC mostró poco cambio y se considera que está dentro de una gama explicada por error asociado con la técnica experimental solo. Los resultados indicaron que el teñido con Trupocor Red 2B no causa la degradación química o modificación de las perlas de PET que demuestran que las perlas pueden ser recicladas y reutilizadas en posteriores procesos de recurtido y teñido incluso después de su uso a principios de curtido al cromo.

Ejemplo 4- Estudios de curtido adicionales realizados en pieles de cabra

Piel de cabra de origen del Reino Unido (Latco Ltd, Cheshire, Reino Unido) se sometió a operaciones de ribera incluyendo remojo, reencalado, desenclado, rendido y decapado antes de la etapa de curtido. Los procesos de ribera y curtido para las pieles de cabra se resumen en la Tabla 14 a continuación.

Tabla 14 - Operaciones de ribera y curtición de pieles de cabra:

% se refiere al peso de sustrato					
Proceso	%	Químico	T (°C)	Hora	Comentarios
Remojo	400 3g/L 1 g/L	Agua Eusapon OC Preventol Z-L	26	6h	
<i>Desagüe</i> Carne Verde, Pelambre de pintura Dejar durante 3 h, tirar y volver a pesar					
Proceso	%	Químico	T°C	Hora	Comentarios
Reescalado	400 0,1 0,2 1,5	Agua Eusapon OC Na2S Lima	24	20h	5'/60'
<i>Desagüe</i>					
Proceso	%	Químico	T°C	Hora	Comentarios
Lavar	200	Agua	35	10 min	

(continuación)

<i>Desagüe</i>					
Proceso	%	Químico	T (°C)	Hora	Comentarios
Lavado	200	Agua	35	10 min	
<i>Desagüe</i>					
Proceso	%	Químico	T (°C)	Hora	Comentarios
Desencalado	100 2,5 0,3	Agua Cloruro de amonio <i>m</i> -Bisulfito sódico	35	45 min	fenolftaleína, pH
Adobo+	0,5	Oropon ON2		120 min	Impresión de pulgar
<i>Desagüe</i>					
Proceso	%	Químico	T (°C)	Hora	Comentarios
Lavado	200	Agua	Frío	10 min	
<i>Desagüe</i>					
Proceso	%	Químico	T (°C)	Hora	Comentarios
Decapado	50 5	Agua Cloruro sódico	35	5 min	
+	0,8 0,8	Ácido sulfúrico (1:10) Ácido fórmico (1:10)		120 min	pH bromocresol green
Curtido +	4,5	Baychrome A			Ejecutar hasta penetrar e iniciar el ciclo térmico
<i>Eusapon® y Baychrome® - BASF SE, Ludwigshafen, Alemania; Oropon® - TFL Ledertechnik GmbH, Weil Am Rhein, Germany</i>					

Los ciclos de tratamiento se llevaron a cabo en tambores Simplex-4 (Inoxvic, Barcelona, España). Ensayos de curtido se realizaron tanto en la presencia de partículas como en ausencia de partículas. Una serie de partículas poliméricas y no poliméricas se utilizaron independientemente en experimentos separados, las partículas que tienen las características descritas en la Tabla 15. Para curtido al cromo de un sustrato: partículas: proporción de agua % en peso 1,0: 0,9: 0,1 se utilizó como base para los ensayos, calculado sobre el supuesto de que se utilizaron perlas de Teknor Apex PET. El área de la superficie de partículas se normalizó (suponiendo que el área superficial Teknor

Apex PET tenía un área de superficie relativa de 1,0) de manera que el área de superficie de la partícula idéntica se presentó a la piel para cada una de las partículas usadas. Dos muestras de control se incluyeron, además, un control de agua convencional (CWC) en el que el contenido de agua equiparado a la descrita en la Tabla 14 para la etapa de proceso respectiva correspondiente y un control de agua baja (LWC) en base a un sustrato: relación de agua % en peso de 1,0: 0,1 (es decir, equivalente a la cantidad de agua utilizada para el proceso asistido de partículas).

Tabla 15 - Comparación de diferentes tipos de partículas utilizados en el proceso de tratamiento:

Partícula	Composición	Forma	Dimensión más larga (mm)	Dimensión media (mm)	Dimensión más corta (mm)	Densidad (g/cm ³)	Área de superficie por partícula (mm ²)
Cristal	Cristal	Esférica	4,71	4,71	4,71	3,49	69,7
Perlas cerámicas (cocción)	Cerámica	Elipsoide	10,53	10,07	10,04	2,31	327,9
Cojinetes (pequeños)	Acero	Esférica					

(continuación)

Partícula	Composición	Forma	Dimensión más larga (mm)	Dimensión media (mm)	Dimensión más corta (mm)	Densidad (g/cm ³)	Área de superficie por partícula (mm ²)
Cojinetes (grandes)	Cristal	Esférica	5,49	5,49	5,49	8,22	94,6
Pelotas squash	Cerámica	Elipsoide	39,7	39,7	39,7	0,74	4937,3
Teknor Apex PET 101	Acero	Esférica	4,24	3,67	3,34	1,365	44,26
Sabic P	Polipropileno	Cilíndrica	4,22	3,97	3,50	0,66	71,4
Technyl XA1493	Nilon 6,6	Elipsoide	4,79	3,59	3,29	1,496	47,16

Perlas cerámicas (grado de granos para hornear cerámicos, Lakeland Limited, Windermere, Reino Unido), pelotas de squash (grado de pelota de squash no aplastable, Sports Ball Shop, Garford, Reino Unido), perlas de vidrio (Worf Glaskugeln GmbH, Mainz, Alemania), se utilizaron rodamientos de bolas (grandes) y rodamientos de bolas (pequeños) (JS Ramsbottom, Poulton Le Fylde, Reino Unido) como se suministraron.

Se recogieron muestras de calorimetría diferencial de barrido (DSC) después de la operación de curtido y basificación, asegurando que las muestras estaban libres de carne y con folículos pilosos como libres de la raíz del cabello como sea posible. Después de acondicionar la piel azul húmeda durante 12 horas la piel húmeda wet-blue se seccionó en muestras de 3 mg (\pm 1 mg) que contenían la misma proporción de la capa de grano/fibra. Las muestras se sellaron en recipientes de aluminio después de haberse registrado la sartén y peso de muestra.

El análisis DSC se realizó en un Mettler Toledo 822e DSC y se escanearon a 5°C/minuto, con referencia a una bandeja pesada de aluminio perforado vacío. Los termogramas se analizaron usando inicio de grabación/temperatura de pico Star Software (v 1.13) y normalizado integral. La Tabla 16 indica las temperaturas de inicio que implican la temperatura de contracción para los diversos tratamientos asistidos de partícula y no partícula.

Tabla 16 - Resultados en calorimetría diferencial de barrido para indicar preservación de sustratos curtidos al cromo tras procesamiento con partículas poliméricas y no poliméricas:

Muestra	Temperatura de inicio (°C)
Control de agua convencional (CWC) - Media	115,77
Control de agua baja (LWC) - Media	116,12
Perlas de cerámica	118,10
Perlas de vidrio	114,91
Pelotas de squash	115,94
PET	116,99
Polipropileno	116,15
Nailon 6,6	117,52

Los datos de la Tabla 16 sugieren que a medida que las temperaturas de contracción fueron todos superiores a 100°C, a continuación, esto indicaría que todos los tipos de partículas ensayadas (incluyendo partículas poliméricas y no poliméricas) se podrían utilizar en el curtido y basificar etapas para dar cuero curtido de forma satisfactoria.

En un experimento complementario, los cueros curtidos al cromo se muestrearon después del curtido y basificación y se secó para determinar su contenido de volátiles de acuerdo con IUC 5. Muestras de 400 mg (\pm 100 mg) se pesaron y se digirieron según la norma en ISO 5398-4: 2007. Las muestras se diluyeron hasta 250 ml con agua ultrapura y se midieron entonces para el contenido de óxido de cromo.

Espectroscopia de emisión óptica con plasma acoplada inductivamente (ICP-OES) se utilizó para determinar el óxido crómico de acuerdo con BS en ISO 5398-4: 2007. El instrumento de Thermo iCAP 6000 Series se calibró usando una solución estándar de dicromato de potasio hecha hasta concentraciones tales que las muestras de ensayo caerían dentro de la porción lineal de la curva estándar. Los resultados se muestran en la Tabla 17.

Tabla 17 - Contenido de óxido crómico de sustratos curtidos de cromo después del procesamiento con las partículas poliméricas y no poliméricas

Muestra	Cr ₂ O ₃ (%)
Control de agua convencional (CWC) - Media	3,46
Control de agua baja (LWC) - Media	3,16
Perlas de cerámica	3,00
Perlas de vidrio	4,18
pelotas de squash	4,35
PET	3,24
Polipropileno	3,21
Nailon 6,6	3,85

Los niveles de óxidos crómicos mostrados en la Tabla 17 son indicativos del efecto que tienen las partículas sobre las pieles procesadas. Las partículas poliméricas y no poliméricas pueden producir cueros de contenidos de cromo comparables en relación con los controles de agua convencionales. De este modo se puede demostrar que partículas no poliméricas, así como poliméricas se pueden utilizar durante la fase de curtido al cromo para producir cuero curtido de cromo satisfactorio.

Ejemplo 5 - El uso de partículas poliméricas y no poliméricas en procesos de ribera antes del curtido

Las investigaciones se llevaron a cabo para evaluar el impacto de la utilización de partículas para el tratamiento de pieles de cabra en etapas antes de curtido. Pieles de cabra fueron así procesadas sin partículas del remojo a etapas de reencalado de acuerdo con las condiciones establecidas en la Tabla 14 anterior. A continuación, las etapas de desencalado, de rendido y decapado se realizaron ya sea con partículas o sin partículas como controles. Los ciclos de tratamiento se llevaron a cabo en tambores Simplex-4 (Inoxvic, Barcelona, España). Una serie de partículas poliméricas y no poliméricas se utilizaron independientemente en experimentos separados, las partículas que tienen las características descritas en la Tabla 15. Para cada una de las etapas de desencalado, de rendido y decapado, un sustrato: partículas: proporción de agua % en peso 1,0: 0,9: 0,1 se utilizó como base para los ensayos, calculados sobre el supuesto de que se utilizaron perlas de Teknor Apex PET. El área de la superficie de partículas se normalizó (suponiendo que el área superficial Teknor Apex PET tenía un área de superficie relativa de 1,0) de manera que el área de superficie de la partícula idéntica se presentó a la piel para cada uno de las partículas usadas. Dos muestras de control se incluyeron, además, para cada etapa, un control de agua

convencional (CWC) en el que el contenido de agua equiparado a la descrita en la Tabla 14 para la etapa de proceso respectivo correspondiente y un control de agua baja (LWC) en base a un sustrato: proporción de agua % en peso 1,0: 0,1 (es decir, equivalente a la cantidad de agua utilizada para el proceso asistido de partículas). Todas las muestras se procesaron a continuación durante las etapas de curtido y post curtido sin partículas.

Se recogieron muestras de calorimetría diferencial de barrido (DSC) después de la operación de curtido y basificación, asegurando las muestras estaban libres de carne y con folículos pilosos como libres de la raíz del cabello como sea posible. Después de acondicionar la piel azul húmeda durante 12 horas la humedad wet-blue se seccionó en muestras de 3 mg (± 1 mg) que contenían la misma proporción de la capa de grano/fibra. Las muestras se sellaron en recipientes de aluminio después de la sartén y peso de muestra se había registrado.

El análisis DSC se realizó en un Mettler Toledo 822e DSC y se escanearon a 5°C/minuto, con referencia a una bandeja pesada de aluminio perforado vacío. Los termogramas se analizaron usando inicio de grabación/temperatura de pico de Star Software (v 1.13) y normalizado integral. Tabla 18 indica las temperaturas de inicio que implican la temperatura de contracción para los diversos tratamientos asistidos por partícula y no partícula.

Tabla 18 - Resultados en calorimetría diferencial de barrido para indicar preservación de sustratos curtidos al cromo tras procesamiento con partículas poliméricas y no poliméricas en las etapas de desescalado, de rendido y decapado:

Muestra	Temperatura de inicio (°C)
Control de agua convencional (CWC) - Media	115,77
Control de agua baja (LWC) - Media	116,12
Perlas de cerámica	118,10
Perlas de vidrio	114,91
Pelotas de squash	115,94
Rodamientos de bolas (pequeño)	114,51
Rodamientos de bolas (grande)	115,15
PET	116,99
Polipropileno	116,15
Nailon 6,6	117,52

Los datos en la tabla anterior muestra que hay muy poca diferencia entre los controles y las muestras experimentales. A medida que las temperaturas de contracción fueron superiores a 100°C, a continuación, esto indicaría que todos los tipos de partículas ensayadas (incluyendo partículas poliméricas o no poliméricas) podrían ser utilizadas durante las etapas de desprender el calcio/rendido y decapado sin ningún impacto perjudicial sobre el efecto de la curtición.

Ejemplo 6 - Estudios adicionales que muestran el uso de partículas poliméricas en procesos de ribera antes del curtido

En una serie adicional de experimentos, se investigó el uso de partículas poliméricas en las etapas de procesamiento previas a la etapa de curtido. Pieles saladas húmedas (bovinas) se cortaron en piezas de igual tamaño emparejadas (aprox. 20 cm X 30 cm) que tiene un peso medio en seco de 90 g (± 1 g). Los ciclos de tratamiento se llevaron a cabo en bidones de dosis (Ring Maschinenbau GmbH (Dosis), Lichtenau, Alemania) (modelo 08-60284 con un volumen interno de 85L). Las partículas poliméricas utilizadas en los procedimientos fueron de grado Teknor Apex™ TA101 M (Poliéster - PET) suministrado por Teknor Apex UK. Los cueros se sometieron a un remojo en suciedad usando 200% de agua, 1 g/L de jabón (Eusapon OD) y 0,75 g/L de bactericida (Preventol ZL) durante 2 horas. Las muestras se sometieron entonces a un remojo principal durante 4 horas utilizando 200% de agua, jabón (Eusapon OD) enzima de remojo (Trupowet PH), y bactericida (Preventol ZL). Las cifras de uso de químicos para el proceso asistido por partícula frente al proceso convencional se indica a continuación.

Tabla 19 - Reactivos y cantidades utilizadas en la etapa de remojo:

Proceso	Agua (% en peso de cuero con sal húmeda)	Perlas de PET (% en peso en cueros con sal húmeda)	Jabón (% en peso en cueros salados húmedos)	Bactericida (% en peso en cueros salados húmedos)	Enzima en remojo (% en peso en cuero salado húmedo)
Asistido por partículas	100	100	0,2	0,3	0,8
Convencional	200	0	0,5	0,3	0,8

Así, en el proceso de remojo usando partículas poliméricas, se facilitó una reducción del 50% en el consumo de agua y 60% en el uso de jabón.

Después de drenado y descarnado, las muestras se sometieron a encalado usando los siguientes reactivos y cantidades.

Tabla 20 - Reactivos y cantidades utilizadas en el encalado:

Proceso	Proceso de agua (% en peso en piel con sal húmeda)	Perlas de PET (% en peso en cuero con sal húmeda)	Cal (g/L)	Sulfuro de sodio (g/L)	Agua de lavado (% en peso en cuero salado húmedo)
Asistido por partículas	185	100	24	26	300
Convencional	280	0	30	30	400

El proceso de encalado incluyendo partículas poliméricas permitió una reducción del 33,9% en agua de proceso y la reducción de 25% en el agua de lavado, y además, un uso de cal del 20% y la reducción de sulfuro de sodio 13,3%.

Las muestras obtenidas de cada proceso se trataron luego con cloruro de amonio al 3% (VWR, Lutterworth, Reino Unido) y 0,5% de metabisulfito de sodio (VWR, Lutterworth, Reino Unido) en un proceso de descalcificación durante 50 minutos, lo cual fue seguido por un tratamiento de bate (Oropon, 0,2%) durante 40 minutos seguido de un lavado (100% de agua).

Las muestras fueron luego conservadas en vinagre por 90 minutos utilizando los reactivos y las cantidades en la siguiente tabla:

Tabla 21 - Reactivos y cantidades utilizadas en decapado:

Proceso	Proceso de agua (% peso en cuero encalado)	Perlas de PET (% peso en cuero encalado)	Sal (% en peso sobre el cuero tratado con cal)	Formiato de sodio (% en peso en cuero encalado)	Ácido sulfúrico (% en peso en cuero encalado)	Fungicidas (Busan 30WB) (% en peso en cuero encalado)	Catalix (% en peso en cuero encalado)
Asistido por partículas	25	75	3,0	0,8	1,5	0,16	1,0
Convencional	50	0,0	5,0	1,0	1,8	0,16	1,0

El proceso de decapado de partícula asistida permitió una reducción del 50% en agua de proceso, una reducción del 40% en sal, y, además, un 20% de formiato de sodio (VWR, Lutterworth, Reino Unido) y una reducción de uso ácido sulfúrico 16,7% (VWR, Lutterworth, UK) en comparación con el procedimiento convencional estándar.

Las muestras fueron luego curtidas al cromo convencionalmente con 6% de sal de curtido al cromo (óxido de cromo 25%, 33% de basicidad) y después de conseguirse la penetración completa se añadió óxido de magnesio 0,5% para fijar el cromo. Después de ejecutarse durante la noche, la partícula asistida y muestras convencionales tenían un pH $3,9 \pm 0,1$. Tanto la partícula asistida y muestras convencionales lograron un resultado de la prueba de ebullición mayor que 100°C, que indicó que había ocurrido preservación satisfactoria de cuero.

Por lo tanto, puede verse que una reducción significativa en los productos químicos de ribera, el uso de agua y efluente se puede lograr utilizando un proceso asistido de partícula en comparación con un proceso convencional.

Ejemplo 7 - Carbon ensayo desenclado dióxido usando partículas poliméricas

Las muestras de piel de cal sin dividir (bovina, Scottish Leather Group, Reino Unido) se prepararon primero de acuerdo con un proceso convencional como se describe en la Tabla 22 a continuación.

Tabla 22 - Condiciones y reactivos para la preparación de un cuero bovino tratado con cal:

5	Material:	Cuero de piel húmeda salada (origen Reino Unido)	Peso en kg	20,0
	% se refiere a	peso salado	Espesor	3,5 mm
	Recipiente de proceso:	Remojo y encalado: diámetro de tambor de madera 1,4 m,		
10	Proceso	%	Productos	°C dil, Ejecución (min) Descanso (min) rpm Observaciones
	Preremojo	200,0	Agua	25
		0,1	Eusapon OD	1:3 120 4
15	Drenaje, lavado			
	Remojo	150,0	Agua	25
		0,1	Busan	1:3
		0,2	Eusapon OD	1:3
20		0,5	Carbonato sódico	120 2
	Automático (durante 12 horas)			10 50
				pH: 9,5-9,8
				Drenaje, lavado
25	Descarnado			
	Encalado	50,0	Agua	25
		0,9	Eusapon OD	1:3 4
	+	1,0	Hidrosulfuro sódico	30
30		0,2	Aglutan PR	30

(continuación)

Proceso	%	Productos	°C	dil.	ejecución (min)	resto (min)	rpm	Observaciones
	1,0	Cal hidratada			30	30	4	
	50,0	Agua						
+	1,0	Sulfuro de sodio				30	4	
	1,0	Cal hidratada			45			
	50,0	Agua						
	1,0	Sulfuro de sodio						
	1,0	Cal hidratada			45		4	
	100,0	Agua						
	2,0	Cal hidratada						
	0,2	Silastol R687	25		60			
	Automático (por 20 horas)				5	55		
50	Lavado (2X)	100,0	Agua	25				
	0,2	Cal			15		2	Drenaje
55	Químicos especiales							
	Eusapon OD (Tensioactivo general y agente humectante, BASF aktiengesellschaft, Ludwigshafen Alemania), Silastol R687 (agente desengrasante, Schill y Seilacher GmbH, Alemania), Aglutan PR (encalado enzimático auxiliar, Schill y Seilacher GmbH, Alemania)							

Muestras emparejadas en el lado de la piel tratadas con cal (de espesor $4,5 \pm 0,2$ mm, con unas dimensiones de 20 cm X 45 cm y el peso promedio de 750 g) se trataron a continuación durante 3 horas a 25°C en tambores de dosis (Ring Maschinenbau GmbH (Dosis), Lichtenau, Alemania) (modelo de 08-60284 con un volumen interno de 85L) con dióxido de carbono. El gas fue entregado a velocidades controladas: 2,5L/min para la purga inicial durante 5 minutos y 0,25 L/min de flujo como estacionario para desencalado. El dióxido de carbono fue suministrado por BOC UK Ltd, una división de Linde AG, Munich, Alemania.

Grado Teknor Apex™ TA101 M (Poliéster - PET) suministrado por Teknor Apex UK se utilizaron en los ensayos. En el ensayo, se utilizó una holgura total (perlas, además de agua) de 100% sobre el peso de la piel, y la relación en peso de sustrato: los granos: agua fue del 100% en peso: 75% en peso: 25% en peso. Una muestra de control de adaptación se procesó con igual cantidad de agua (es decir, sustrato: agua fue del 100% en peso: 25% en peso), pero sin perlas.

Se tomaron muestras (ca. 3 cm x 3 cm) cada 30 minutos y al instante se congelaron con nitrógeno líquido. Las muestras se descongelaron posteriormente y se tiñeron con solución de indicador de fenolftaleína para evaluar el progreso de desengalado. Análisis de microscopía óptica (Modelo N° VHX-100k, Keyence Corporation, Osaka, Japón) se llevó a cabo en la sección transversal de las muestras.

La tinción de fenolftaleína (VWR, Lutterworth, Reino Unido) de la piel da un color rosa cuando el pH en la sección transversal es mayor que 8,5. La profundidad del color rosado muestra el grado de alcalinidad. Un color de piel blanca (es decir, ausencia de rosa) es indicativo de desengalado completo.

Con referencia ahora a la Figura 5, la tinción de fenolftaleína indicó que desengalado completo de piel encalada de espesor total se logró en 3 horas utilizando un medio de proceso que comprende sustrato: perlas de PET: proporción de agua de 100% en peso: 75% en peso: 25% en peso (es decir, todos los porcentajes calculados en base al peso de las pieles encaladas). Desengalado en la muestra de control era incompleta y todavía indica alcalinidad residual, como se muestra por coloración rosa residual.

También se observó que la acción de desengalado progresó más rápido desde el principio del proceso con los granos de PET en comparación con el control, lo que sugiere que las perlas aumentan la absorción de dióxido de carbono conduce a una rápida neutralización. Desengalado de dióxido de carbono de piel de espesor total típicamente tarda 4 horas y aún más en aplicaciones industriales. Por tanto, el experimento indicó que desengalado eficaz de dióxido de carbono se podría lograr con un ahorro de agua del 75% usando perlas poliméricas, y con una reducción de tiempo de ciclo de alrededor de 25%.

Ejemplo 8 - Proceso de engrasado utilizando partículas poliméricas

Casi todo el cuero requiere una mayor suavidad, y flexibilidad que es impartida por la etapa de curtido (conservación), en particular para zapatos, prendas de vestir y usos de la tapicería de curtido. Esto se logra en el proceso de engrasado mediante la introducción de los aceites en la piel en forma de emulsiones dispersas, de manera que las fibras de colágeno curtidas individuales están uniformemente recubiertas y lubricadas. El aceite se introduce generalmente en forma de emulsión con agua. Las propiedades de la piel se pueden variar mediante el control del grado de penetración de las emulsiones de aceite-en-agua (derivadas de engrasante). Al concentrar la mayor parte del licor de grasa en las áreas de superficie, cueros suaves pero resistentes con aspecto apretado de la superficie de grano pueden ser producidos. Esto es típico de los cueros de calzado. Por el contrario, si se permite que el licor de grasa penetre completamente y uniformemente, el cuero será aún más suave y también elástico con un aspecto de la superficie de grano más natural, lo que sería más apropiado para prendas de vestir.

Experimentos engrasantes se llevaron a cabo en cueros previamente curtidos al cromo (bovina, origen Reino Unido) uniformemente neutralizados a pH 5,5. Teknor Apex™ grado TA101 M (poliéster - PET), suministrado por Teknor Apex Reino Unido, se utilizaron en los ensayos. Los ensayos se llevaron a cabo en un medio de proceso (flotante) compuesto de sustrato: perlas de PET: proporción de agua de 100% en peso: 75% en peso: 25% en peso (es decir 1,0: 0,75: 0,25), y muestras emparejadas de control de lado se procesaron de la misma cantidad de agua (es decir, 25% en peso del sustrato) sin el uso de perlas. Los ciclos de tratamiento se llevaron a cabo en bidones de dosis (Ring Maschinenbau GmbH (Dosis), Lichtenau, Alemania) (modelo de 08-60284 con un volumen interno de 85L).

Se realizó un ensayo usando engrasante sulfitado Corilene N60 (Stahl Europe BV, Barcelona, España) 7,5% en peso en base al peso del cuero curtido por cromo (wet blue), que se aplicó a pH 5,5 y 40°C durante un período de 60 minutos, con muestras tomadas cada 15 minutos para el análisis. Las secciones transversales de las muestras impregnadas de grasa se deshidrataron con soluciones etanólicas, manchadas durante 24 horas con solución de tinción hidrófoba Sudan IV (VWR, Lutterworth, Reino Unido) y se evaluó con un microscopio óptico (Modelo N° VHX-100k, Keyence Corporation, Osaka, Japón).

Con referencia ahora a la Figura 6, las diferencias en la distribución engrasante a través de la sección transversal de las muestras para el control (es decir, impregnado de grasa en agua) y el sistema de agua/perlas se muestra en la Figura 6A y B. Áreas teñidas rojas muestran áreas impregnadas de grasa de la sección transversal donde hay aumento de la deposición de aceites de fibra de lubricante, mientras que las zonas gris/blanco son unafatigadas. Engrasante de muestras usando engrasantes sulfitado mostró una mejora significativa en la velocidad de penetración y la absorción de las emulsiones en la estructura de fibra con los granos de PET. La penetración engrasante fue reforzada por dispersabilidad mejorada en el sistema de perlas de agua que impide la coalescencia de las emulsiones. Sin estar ligado por la teoría, se postula que las perlas produjeron una micro-emulsión más fina que ayudó a la penetración.

Además, se realizó un ensayo usando engrasante sulfatado Trupon DXV (Trumpler GmbH, Worms, Alemania), 7,5% en peso en base al peso de cuero curtido por cromo (wet blue), aplicado a pH 5,5 y 40°C durante un período de 60 minutos, con muestras tomadas cada 15 minutos para el análisis. Porciones de muestra en sección transversal de muestras engrasados se deshidrataron con soluciones etanólicas, manchadas durante 24 horas con solución de mancha hidrófoba Sudan IV (VWR, Lutterworth, Reino Unido) y se evaluó con un microscopio óptico (Modelo N° VHX-100k, Keyence Corporation, Osaka, Japón).

Con referencia ahora a la Figura 7, se muestra una comparación de la velocidad de penetración de engrase que se basó en la medición de Microscopía Óptica (en micras) de engrasado (rojo manchado) y porciones unfatlicoradzs (sin teñir) de secciones de la muestra. Dn el caso del licor de grasa sulfatado, las muestras teñidas mostraron una mayor penetración inicial en los primeros 30 minutos con las muestras de perlas de agua PET (Figura 7b) en comparación con el control (Figura 7A).

Las emulsiones de aceites sulfatados son generalmente inestables en presencia de la carga catiónica del cuero curtido al cromo, dando inestabilidad de la emulsión. En los procesos convencionales, sin embargo, aceites sulfatados se aplican casi universalmente en una mezcla con aceites sulfitados, que anula el tema de la inestabilidad de la emulsión. Si es necesario, la aplicación de aceites sulfatados en el sistema de cuentas de agua para engrase de cuero curtido al cromo también puede ser facilitado por 'pre-engrase' con aceites sulfitados. Sin embargo, engrase de cueros menos catiónicos (por ejemplo, curtido vegetal, recurtido vegetal/sintano) se puede llevar a cabo utilizando eficazmente licores de grasa sulfatados en el sistema de perlas-agua PET. Sustrato: Perlas: sistemas de agua en la proporción de 100%: 75%: 25% (es decir 75% de ahorro de agua en comparación con la muestra de control que utiliza las tarifas de agua convencionales) se pueden aplicar en la operación de impregnación con grasa del proceso posterior de curtido, con un beneficio adicional de aproximadamente una reducción del 50% en tiempo de proceso usando engrasantes sulfitados y en el caso de mezclas de licores de grasa sulfatada sulfitados-combinados.

Está claro que los sistemas de perlas en agua pueden mejorar la penetración de las emulsiones aceite-en-agua en la estructura de la fibra. Engrasantes sulfitados, en particular, se absorben completamente en el cuero curtido al cromo con aproximadamente una reducción del 50% en el tiempo de ciclo usando sustrato: perlas: proporción de agua (100%: 75%: 25%). Esto da ahorro de agua significativo (potencialmente de al menos 75%) sobre los procesos eficientes de agua convencionales actuales. Posiblemente, el tiempo de proceso para engrase podría reducirse en al menos 50% y posiblemente hasta 75%, particularmente con el uso de aceites sulfitados.

En toda la descripción y reivindicaciones de esta memoria, las palabras "comprenden" y "contienen" y sus variaciones significan "incluyendo, pero no limitado a", y no se pretende (y no lo hacen) excluir otros restos, aditivos, componentes, números enteros o etapas. En toda la descripción y reivindicaciones de esta memoria descriptiva, el singular abarca el plural a menos que el contexto requiera lo contrario. En particular, cuando se utiliza el artículo indefinido, la memoria descriptiva ha de entenderse como contempla la pluralidad así como la singularidad, a menos que el contexto requiera lo contrario.

Características, enteros, compuestos, restos o grupos químicos descritos en conjunción con un aspecto particular, realización o ejemplo de la invención han de entenderse a ser aplicables a cualquier otro aspecto, realización o ejemplo descrito en el presente documento al menos que sean incompatibles. Todas las características descritas en esta memoria (incluyendo cualquier reivindicación, resumen y dibujos), y/o todas las etapas de cualquier método o proceso así descritas, pueden combinarse en cualquier combinación, excepto combinaciones en las que al menos algunas de dichas características y/o pasos son mutuamente excluyentes. La invención no está restringida a los detalles de cualquiera de las realizaciones anteriores. La invención se extiende a cualquier combinación novedosa, o cualquier combinación novedosa, de las características descritas en esta memoria descriptiva (incluyendo cualquier reivindicación, resumen y dibujos), o a cualquier combinación novedosa, o cualquier combinación novedosa, de las etapas de cualquier método o proceso así divulgado.

La atención del lector se dirige a todos los papeles y documentos que se presenten al mismo tiempo o antes de esta memoria en relación con esta solicitud y que están abiertos a la inspección pública con esta memoria.

Reivindicaciones

- 5 **1.** Un método para tratar un sustrato de animal, que comprende: agitar el sustrato animal humedecido con una formulación de tratamiento y un material sólido en partículas en un aparato de sellado, en donde la formulación de tratamiento comprende al menos un agente de tratamiento seleccionado de los agentes de curtido, agentes de recurtido y el proceso de agentes de curtido, en el que el material particulado sólido tiene un diámetro medio de partícula de 1 mm a 500 mm y/o una longitud de 1 mm a 500 mm, y en el que el sustrato animal es cuero, o piel.
- 10 **2.** Un método como se reivindica en la reivindicación 1 en el que la formulación de tratamiento es acuosa.
- 3.** Un método como se reivindica en las reivindicaciones 1 o 2 en el que la formulación de tratamiento comprende uno o más agentes de curtido.
- 15 **4.** Un método como se reivindica en la reivindicación 1 o 2 en el que el proceso de agente de curtido comprende un producto químico usado en el tratamiento de un sustrato animal en uno o más procesos de curtido seleccionado de la limpieza, el curado, tratamientos de ribera incluyendo remojo, encalado, pelambre, descarnado, desencalado, rendido, decapado y engrasado, tratamiento enzimático, y de fijación de colorante, preferiblemente seleccionados de la limpieza, el encalado, desencalado y tratamiento enzimático.
- 20 **5.** Un método como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el agente de curtido o de recurtido se selecciona de curtido vegetal o agente de recurtido y sales de cromo III.
- 6.** El método según la reivindicación 5, en el que el agente de curtido o recurtido es un agente de curtido vegetal, opcionalmente en el que los agentes curtientes vegetales comprenden taninos que son polifenoles.
- 25 **7.** El método de acuerdo con cualquier reivindicación precedente en el que el aparato de sellado comprende una cámara de tratamiento en la forma de un tambor montado de forma giratoria o una jaula cilíndrica montada de forma giratoria y en el que el procedimiento comprende agitar dicho sustrato animal y dicha formulación de tratamiento mediante la rotación de dicha cámara de tratamiento.
- 30 **8.** El método de cualquier reivindicación precedente, que comprende además, antes o después de dicha agitación del sustrato animal humedecido con una formulación de tratamiento y un material sólido en partículas, someter dicho sustrato animal a al menos un tratamiento adicional que comprende poner en contacto el sustrato animal con al menos un colorante.
- 35 **9.** El método de acuerdo con cualquier reivindicación precedente en el que la relación de material sólido en partículas a sustrato animal es de 1000: 1 a 1: 1000 en peso, o aproximadamente 5: 1 a aproximadamente 1: 5 en peso, o aproximadamente 1: 2 a aproximadamente 1: 1 en peso.
- 40 **10.** El método según la reivindicación 2 o cualquiera de las reivindicaciones 3 a 9 cuando dependen de la misma en el que la relación de agua a material particulado sólido en la formulación de tratamiento es de 1.000: 1 a 1: 1000 en peso, o aproximadamente 1: 1 a aproximadamente 1: 100 en peso.
- 45 **11.** El método de acuerdo con cualquier reivindicación precedente en el que el sustrato se humedece mediante mojado a fin de lograr una relación de agua a sustrato animal de entre 1000: 1 y 1: 1000 en peso, o de aproximadamente 1: 100 a aproximadamente 1: 1 en peso.
- 12.** El método de la reivindicación 2 o cualquiera de las reivindicaciones 3 a 11 cuando dependen de la reivindicación 2 en el que la formulación de tratamiento comprende al menos 5% en peso en agua, preferiblemente en donde la formulación de tratamiento comprende no más de 99,9 en peso de agua.
- 50 **13.** El método según la reivindicación 2 o cualquiera de las reivindicaciones 3 a 12 cuando dependen de la reivindicación 2 en el que la relación del material sólido en partículas al sustrato animal al agua es de aproximadamente 1: 1: 1 a aproximadamente 50: 50: 1 en peso, o aproximadamente 1: 1: 0 a aproximadamente 50: 50: 0 en peso.
- 55 **14.** El método de acuerdo con cualquier reivindicación precedente en el que el material particulado sólido tiene una densidad media de 0,5 a 20 g/cm³, o de 0,5 a 3,5 g/cm³.
- 60 **15.** El método de acuerdo con cualquier reivindicación precedente en el que el material particulado sólido tiene una masa media de 1 mg a 5 kg, o 1 mg a 100 g, o 5 mg a 100 mg, y/o en el que el material particulado sólido tiene una longitud de 1,0 a 5,0 mm, o de 2,5 a 4,5 mm, preferiblemente en el que el material particulado sólido tiene un diámetro medio de partícula de 1,0 a 5,0 mm, o de 2,5 a 4,5 mm.
- 65 **16.** El método de acuerdo con cualquier reivindicación precedente en el que el material particulado sólido comprende una multiplicidad de partículas de polímero de una multiplicidad de partículas no poliméricas o una mezcla de una

multiplicidad de partículas poliméricas y no poliméricas.

- 5 **17.** El método de acuerdo con cualquier reivindicación precedente en el que las partículas poliméricas o no poliméricas comprenden perlas, preferiblemente,
en donde las partículas poliméricas tienen un volumen medio de 5 a 275 mm³. y/o
en el que las partículas poliméricas comprenden partículas de polialquenos, poliamidas, poliésteres, polisiloxanos, uretanos o copolímeros, y/o
donde las partículas no poliméricas comprenden partículas de material cerámico, material refractario, ígneas, sedimentarias o minerales metamórficos, materiales compuestos, metal, vidrio o madera.
- 10 **18.** El método de acuerdo con cualquier reivindicación precedente en donde la formulación de tratamiento comprende dos o más partes y en el que cada porción de la formulación de tratamiento puede ser igual o diferente.
- 15 **19.** El método de acuerdo con cualquier reivindicación precedente en donde la formulación de tratamiento comprende al menos una primera porción para la limpieza del sustrato animal y al menos una segunda parte que comprende dicho al menos un agente de tratamiento seleccionado de agentes curtientes, agentes de recurtido y agentes de proceso de curtido.
- 20 **20.** El método de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, que comprende una etapa en la que el sustrato de los animales se agita con una formulación de tratamiento que comprende uno o más aceites, opcionalmente en el que la formulación de tratamiento comprende aceites con al menos un resto de azufre para proporcionar suavidad y flexibilidad al sustrato animal.
- 25 **21.** El método de acuerdo con cualquier reivindicación 3 o cualesquiera de las reivindicaciones 4 a 20 dependientes de la reivindicación 3, en el que los agentes de curtido comprenden agentes curtientes sintéticos, opcionalmente en el que los agentes de curtido sintéticos incluyen, pero no se limitan a amino resinas, poliacrilatos, polímeros de flúor y/o de silicona y polímeros de condensación de formaldehído basados en fenol, urea, melamina, naftaleno, sulfona, cresol, bisfenol A, naftol y/o éter de bifenilo.
- 30 **22.** El método de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que la formulación de tratamiento incluye uno o más agente(s) de impermeabilización, opcionalmente, en el que los agentes impermeabilizantes son siliconas hidrófobas.
- 35 **23.** El método de acuerdo con cualquier reivindicación precedente en el que el método incluye una etapa de exponer el sustrato animal al dióxido de carbono.
- 40 **24.** El método de cualquier reivindicación precedente en el que las partículas se reutilizan al menos una vez en un procedimiento subsiguiente para el tratamiento de un sustrato de animal, que comprende: agitar el sustrato animal humedecido con dicha formulación de tratamiento y dicho material sólido en partículas en un aparato de sellado.
- 45 **25.** El método de la reivindicación 7 o cualquiera de las reivindicaciones 8 a 24 cuando dependen de la reivindicación 7, que comprende recircular el material particulado sólido en la cámara de tratamiento a través de medios de recirculación.
- 50 **26.** El método de las reivindicaciones 7 u cualquiera de las reivindicaciones 8 a 25 cuando dependen de la reivindicación 7 en el que material particulado sólido no recubierto se lavó o se limpió, se introduce en la cámara de tratamiento.
- 55 **27.** El método de cualquier reivindicación precedente que incluye la etapa de someter las partículas a un procedimiento de limpieza después del tratamiento del sustrato animal.
- 28.** El método de acuerdo con cualquier reivindicación precedente en el que el método consiste de un ciclo de tratamiento que comprende una o más fases o etapas, preferiblemente en el que la formulación de tratamiento comprende al menos una primera parte y una segunda parte en la que se añade dicha primera porción a la fase o etapa diferente en el ciclo de tratamiento a la segunda porción de la formulación de tratamiento.
- 29.** Un sustrato animal obtenido por el método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 28.
- 60 **30.** Un método como se reivindica en cualquier reivindicación precedente, que comprende una o más etapas de procesamiento posteriores seleccionadas de secado, revestimiento, lacado, pulido, corte, conformación, plegado, estampado, troquelado, pegado, cosido, grapado y envasado del sustrato animal tratado o una o más partes de los mismos, preferiblemente en el que dichas una o más etapas posteriores de tratamiento comprenden la producción de un sustrato de cuero acabado o bien, preferiblemente
65 dicho producto acabado de cuero se selecciona de uno o más de: prendas de vestir y accesorios personales,

calzado, maletas, maletines y maletas, artículos de guarnicionería, muebles y artículos tapizados, artículos deportivos y accesorios, collares para mascotas y correas y revestimientos interiores de vehículos.

5 **31.** Un producto de cuero acabado o un componente de un producto de cuero acabado obtenido mediante un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 28 o que comprende un sustrato para animales de acuerdo con la reivindicación 29.

10 **32.** El método según la reivindicación 27, en el que dichas partículas se limpian de forma intermitente, y opcionalmente después de cada 10, después de cada 5, después de cada 3, después de cada 2 o después de cada 1 paso(s) de agitación.

15 **33.** El método según la reivindicación 32, en el que la etapa de limpieza de partícula comprende el lavado de las partículas con una formulación de limpieza que es agua, un disolvente orgánico o una mezcla de los mismos, en donde la formulación de limpieza comprende opcionalmente uno o más agentes de limpieza para ayudar a la eliminación de cualesquiera contaminantes, opcionalmente en el que dichos agentes de limpieza se seleccionan entre tensioactivos, detergentes, agentes de transferencia de colorantes, biocidas, fungicidas, constructores y agentes quelantes de metales.

20 **34.** El método según la reivindicación 32 o 33, en el que las partículas se agitan durante la limpieza.

25

30

35

40

45

50

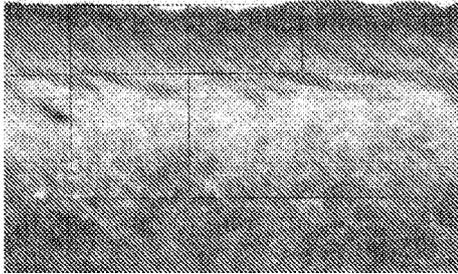
55

60

65

Figura 1

A

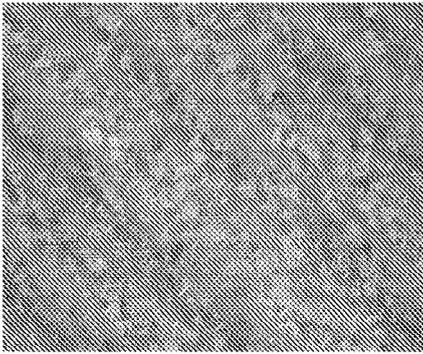


B

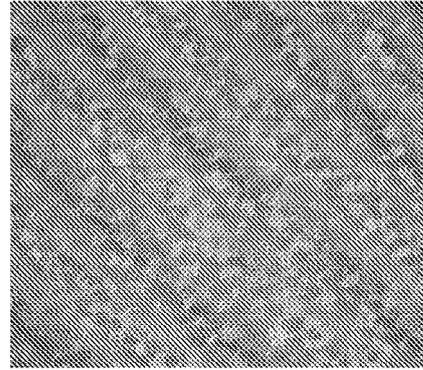


Figura 2

A) Ensayo 2

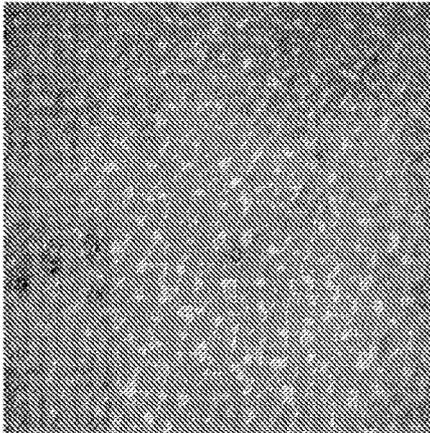


Control: 100% Sustrato: 25% agua

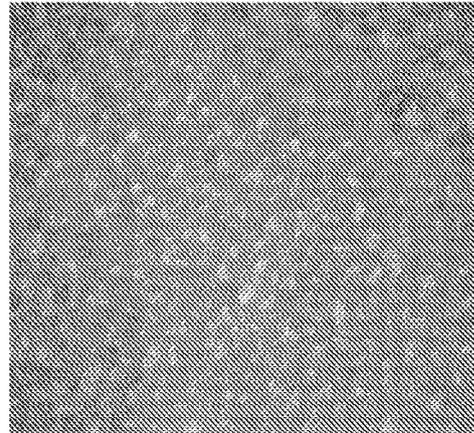


Perlas en agua PET: 100%
Sustrato: 75% perlas: 25% agua

B) Ensayo 3



Control: 100% Sustrato: 0% agua



Perlas en agua PET: 100%
Sustrato: 100% perlas: 0% agua

Figura 3

Tonos de muestras teñidas de cuero en crust

(Trupocor rojo brillante 28, Trumple GmbH.)

Cantidad de tinte aplicada (p/p)	Muestras teñidas en 150% de agua (control 1)	Muestras teñidas en perlas 140% + agua 10% (proceso de perlas-agua)	Muestras teñidas en 10% de agua, no perlas (control 2)
0.50%			
1.0%			
1.5%			
2.0%			

Figura 4

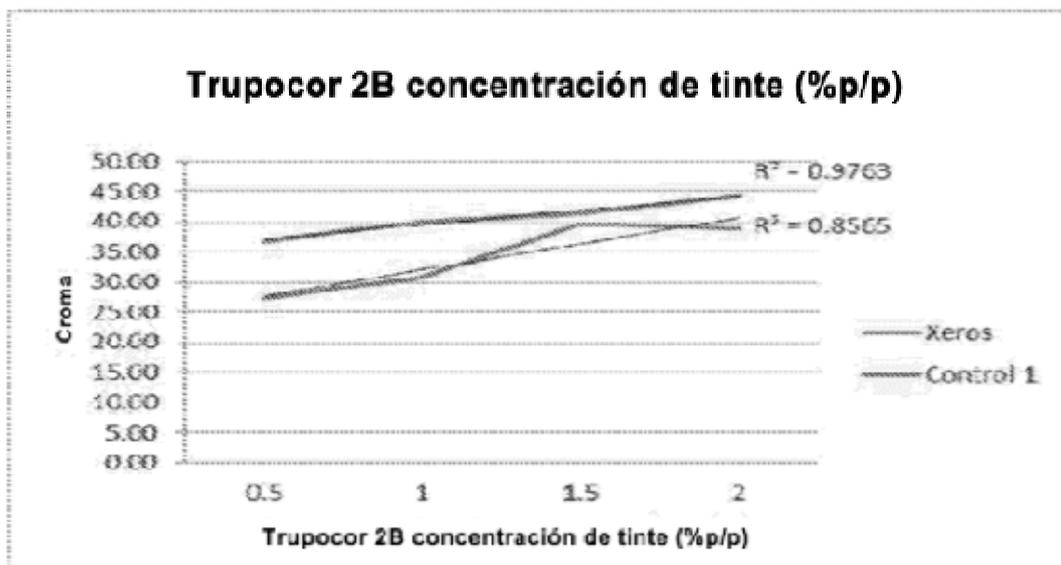


Figura 5

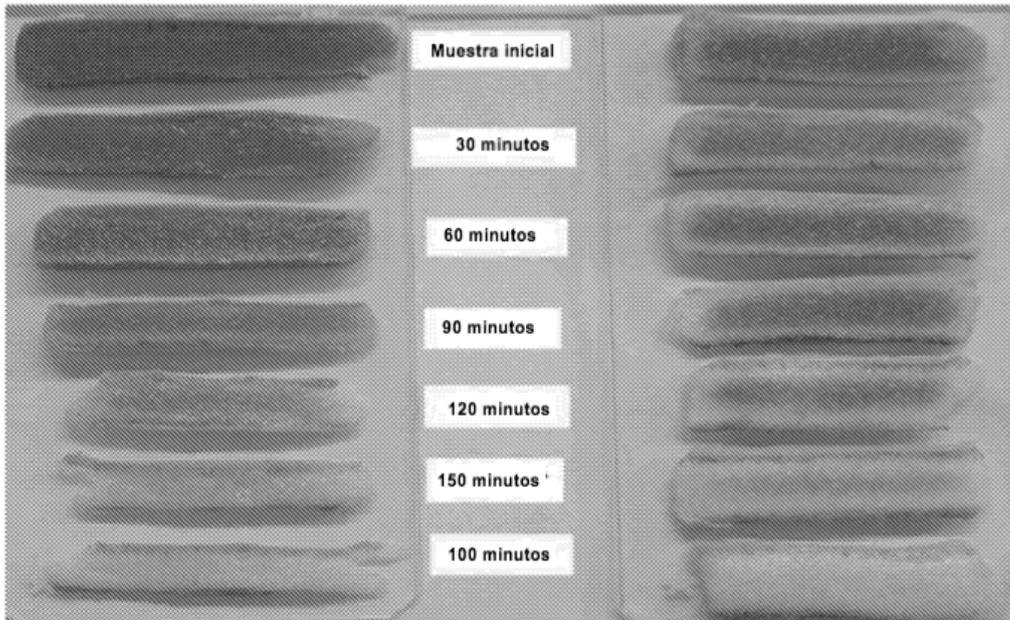
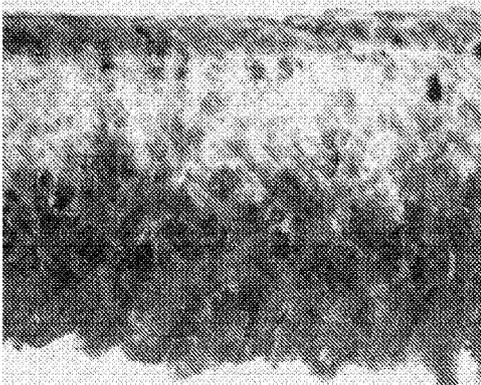


Figura 6

A



B



Figura 7

A



B

