

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 692 324**

51 Int. Cl.:

**C14C 3/08** (2006.01)

**C14C 3/24** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.07.2015 PCT/IB2015/055399**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.01.2016 WO16009387**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.07.2015 E 15762716 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.07.2018 EP 3169816**

54 Título: **Agentes de curtido**

30 Prioridad:

**18.07.2014 IT FI20140173**

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

**03.12.2018**

73 Titular/es:

**UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PISA (33.3%)**

**Lungarno Pacinotti 43/44**

**56126 Pisa, IT;**

**SOCIETÀ GENERALE PER LA GESTIONE DEL**

**POLO TECNOLOGICO CONCIARIO SOCIETÀ**

**CONSORTILE A RESPONSABILITÀ LIMITATA**

**(PO.TE.CO. S.C.R.) (33.3%) y**

**LABORATORI ARCHA S.R.L. (33.3%)**

72 Inventor/es:

**RASPOLLI GALLETTI, ANNA MARIA y**

**CASTIELLO, DOMENICO**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

ES 2 692 324 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).

**DESCRIPCIÓN**

Agentes de curtido

## 5 Campo de la invención

La presente invención se refiere, en general, al campo del curtido y, más precisamente, se refiere a agentes novedosos para el curtido de pieles animales definidos mejor a continuación en el presente documento y a un proceso de curtido previo, curtido o recurtido que los usa y permite obtener un producto final que tiene unas características estéticas y funcionales óptimas, que cumple también los requisitos en materia de salud, ecología y seguridad medioambiental también requeridos hoy en día para los procedimientos industriales en el campo del curtido.

## 15 Estado de la técnica

Se sabe que el proceso productivo de las pieles comprende varias fases de fabricación, entre las que la fase de curtido representa la fase principal, la fase en la que la piel, tratada previamente, pero aún putrescible, se somete a un tratamiento químico para hacerla resistente a los microorganismos y para mejorar su resistencia hidrotérmica.

20 La fase de curtido se lleva a cabo mediante el tratamiento de la piel con agentes de curtido que, al menos en parte, se combinan con el colágeno de la piel formando de este modo enlaces transversales entre cadenas peptídicas adyacentes en el colágeno y, por consiguiente, aumentando la temperatura de gelatinización (Tg) y mejorando la resistencia de la piel a la digestión proteolítica. La determinación de la temperatura de gelatinización de un cuero curtido es un ensayo para verificar la resistencia hidrotérmica, que es su capacidad para no deformarse ni degradarse en condiciones de elevadas temperaturas. El tipo de agente de curtido usado implica una temperatura de gelatinización del cuero curtido más o menos alta y, por lo tanto, más o menos buenas características del producto acabado en términos de estabilidad y resistencia a las operaciones mecánicas y químicas: cuanto más alta es la Tg, más alto es el grado de curtido y, por lo tanto, la estabilidad del producto acabado y su resistencia. Por ejemplo, mientras que el cuero curtido con sales de cromo puede tener una Tg superior a 100 °C, el cuero de curtido vegetal puede tener valores de Tg ligeramente superiores a 70 °C.

Las sales de cromo, en oposición a su capacidad de curtido acompañada de un relativo coste bajo y rapidez de procesamiento, requieren, no obstante, el uso de grandes cantidades de ácidos, en particular, de ácido sulfúrico, también en forma de tratamiento previo del cuerpo que se curte en una fase conocida como "decapado" que tiene el fin de preparar las pieles para recibir el agente de curtido. El impacto medioambiental de este tipo de procesamiento es, por lo tanto, significativo y los costes adicionales para la evacuación de grandes cantidades de aguas residuales afectan fuertemente a los costes de fabricación.

40 Por estos motivos y, en particular, por la propagación de una creciente sensibilidad ecológica y atención a las condiciones de trabajo también en la industria del curtido, los investigadores han intentado hallar en los últimos años agentes de curtido que sean naturales o al menos no nocivos para las personas y para el medio ambiente, que produzcan menores cantidades de aguas residuales y, por consiguiente, menos contaminación. Para este objetivo también han contribuido las regulaciones industriales en constante cambio, que requieren el desarrollo de productos y procesos que cumplan los requisitos cada vez más estrictos en términos de protección medioambiental y en términos de salud y seguridad de los operarios en los procesos industriales.

Por otra parte, a estos nuevos agentes de curtido se les exige que tengan una eficiencia comparable a la del curtido tradicional y un coste razonablemente bajo para no afectar demasiado a la economía del proceso de producción con sustancias que, como algo natural y no nocivo, sin embargo, tienen *per se* un coste prohibitivo.

50 Entre los agentes de curtido alternativos a las sales de cromo, que se conocen y se han usado hasta hoy en día, se menciona el curtido vegetal, tal como taninos, cuyo uso, sin embargo, está fuertemente limitado por la lentitud del procesamiento, por los altos costes y por los objetivos de uso específicos del producto que se pueden obtener con este tipo de curtido.

55 Otra clase de agentes de curtido alternativa a las sales de cromo, que tiene un menor impacto medioambiental, es la de los aldehídos. Entre los aldehídos indicados en la literatura para este uso, se menciona el furaldehído o furfural, que también es la única molécula del tipo de furano descrita en la literatura para esta solicitud, en lo que respecta a lo que conocen los solicitantes. Se cita, por ejemplo, la patente US 2.976.111 en la que se describe el uso de furfural como agente de curtido del cuero animal; en esta patente se describen diversos ejemplos experimentales de curtido en los que siempre se usa furfural en forma pura, sin agua u otros agentes de curtido. La patente US 2.976.111 enseña claramente el uso de furfural puro como agente de curtido, sin agua u otros disolventes, y también enseña que este tipo de curtido proporciona mejores resultados si el furfural se purifica nuevamente mediante destilación después de aproximadamente cuatro ciclos de curtido, con consecuencias definitivamente desventajosas sobre los costes de procesamiento. Esa patente también indica que el furfural ejerce una actividad de curtido a valores de pH inferiores a 6,4 y que la adición de sal (NaCl) mejora la calidad del cuero, sin dar, sin embargo, una indicación

cuantitativa del alcance del proceso de curtido, sino simplemente reclamando las buenas características de producto del producto acabado. En LI JIE y col. "Preparation and Prospect of Furfural Products and its Application in the Leather Industry", LEATHER AND CHEMICALS, vol. 26, n.º 6, 2 de diciembre de 2009, en la página 10, se menciona el efecto de curtido del 5-HMF en el curtido de cuero. Por estos motivos hoy en día, en lo que respecta a lo que

5 conocen los solicitantes, todavía no se ha resuelto el problema técnico de tener disponibles agentes de curtido eficaces que sean realmente ecológicos y se puedan usar en soluciones acuosas, capaces de producir productos curtidos de alta calidad, que también sean estables y resistentes hidrotérmicamente, según se requiera para el producto que se usará en cualquier tipo de aplicaciones.

#### 10 Sumario de la invención

En la actualidad, los solicitantes han hallado que los derivados de furano de la Fórmula (I) representada posteriormente, en forma de una solución acuosa obtenible directamente mediante la hidrólisis de biomásas, se pueden usar de manera eficaz como agentes de curtido en los procesos de curtido previo, curtido o recurtido de

15 pieles animales con un aumento considerable de la temperatura de gelatinización de las pieles, proporcionándoles de este modo características de mejor estabilidad y resistencia hidrotérmica.

Ventajosamente, los agentes de curtido anteriormente citados son productos no tóxicos para las personas ni nocivos para el medio ambiente, estando, en algunos casos, indicados para uso alimentario, que no crean problemas relacionados con la seguridad de uso y la salud de los operarios que los usan; estos también se pueden obtener mediante procesos sencillos de conversión, que son sostenibles medioambientalmente y tienen bajo coste, a partir de materias primas renovables, incluso materiales de desecho, presentes en el territorio.

20 El hecho de que el uso como agentes de curtido de acuerdo con la invención esté relacionado con las soluciones acuosas obtenidas directamente a partir de la hidrólisis de las biomásas que comprenden los derivados anteriormente citados es particularmente ventajoso.

25 De este modo, el uso de derivados de furano como agentes de curtido de pieles animales es objeto de la presente invención, tal como se define en la primera de las reivindicaciones adjuntas en el presente documento.

30 Un proceso de curtido previo, curtido o recurtido de pieles animales que comprende una fase de tratamiento de dicha piel con un derivado de furano, tal como se define en la reivindicación 6 independiente adjunta en el presente documento, es un objeto adicional de la presente invención.

35 Las características importantes adicionales del uso de los presentes derivados de furano como agentes de curtido y del proceso de acuerdo con la invención se indican en la siguiente descripción detallada.

#### Breve descripción de las figuras

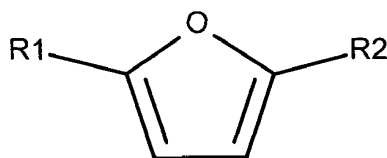
40 Las Figuras de 1 a 4 y la Figura 6 son gráficos que muestran la variación de la temperatura de gelatinización (Tg) con el pH de la solución de curtido para el cuero curtido (valores indicados con -□- en las Figuras 1 y 2 y con -□- en las Figuras 3, 4 y 6) y para el cuero decapado de partida, aún no curtido (valores indicados con -□-), para varios agentes de curtido. En particular:

- 45 - Figura 1: el agente de curtido usado es furfural puro, no en solución acuosa (Ejemplo de comparación 1),
- Figura 2: el agente de curtido usado es furfural en solución acuosa (Ejemplo de comparación 2),
- Figura 3: el agente de curtido usado es una solución acuosa de HMF obtenida mediante la hidrólisis de fructosa para uso alimentario (Ejemplo 3).

#### 50 Descripción detallada de la invención

Los derivados de furano, cuyo uso como agente de curtido en la forma de solución acuosa obtenida mediante la hidrólisis de azúcares o de biomasa lignocelulósica es objeto de la presente invención, se pueden representar mediante la siguiente Fórmula (I) general:

55



(I)

en la que R1 y R2, iguales o diferentes entre sí, se seleccionan de un grupo aldehído CHO y un grupo hidroximetilo -CH<sub>2</sub>-OH.

5 El compuesto de Fórmula (I), en la que R1 es hidroximetilo y R2 es un grupo aldehído es un derivado de furano C6 conocido como 5-hidroximetil-2-furaldehído, también conocido como 5-hidroximetilfurfural o 5-(hidroximetil)-2-furaldehído o 5-(hidroximetil)-2-furancarboxaldehído, se indica en lo sucesivo y en las figuras adjuntas como HMF.

10 Con respecto a los aspectos toxicológicos y el riesgo de exposición, el HMF está presente en muchos alimentos de la dieta humana, por ejemplo, en el café, la fruta seca (particularmente, las ciruelas pasas), en los productos de repostería, en la cerveza, en los cereales y el pan. El HMF es aceptado por la Unión Europea como agente aromatizante de alimentos (FL n.º 13.139 en el Registro de la UE de Sustancias Aromatizantes, de la Decisión 1999/217/EC de la Comisión Europea). No se ha destacado ningún efecto carcinógeno ni genotóxico en los seres humanos y, en general, la toxicidad potencial del HMF es baja. Varios experimentos en animales no han mostrado ningún efecto adverso con los niveles de ingesta diaria de 80-100 mg por kg de peso corporal [K. Abraham y col., 15 Mol. Nutr. Food Res. 2011, 55, 667-678]. El HMF es también altamente biodegradable, que es un aspecto extremadamente importante para su uso en el campo del curtido.

20 El HMF se puede obtener a partir de la conversión de la fracción celulósica de la biomasa bruta o a partir de la deshidratación de los monosacáridos C6, tales como glucosa o fructosa, o de los polisacáridos, tales como sacarosa, celobiosa, inulina o celulosa, en presencia de catalizadores ácidos, que pueden ser homogéneos, orgánicos o inorgánicos o heterogéneos. La hidrólisis se puede llevar a cabo en condiciones de catálisis homogénea mediante el uso de uno o más ácidos próticos a temperaturas altas o en condiciones de catálisis heterogénea mediante el uso de uno o más catalizadores ácidos heterogéneos a alta temperatura. Los ejemplos de catalizadores de uso posible son ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido oxálico, resinas de ácido de intercambio 25 iónico, fosfato de niobio, fosfato de circonio, fosfato de titanio, óxido de niobio, a usar a temperaturas comprendidas, por ejemplo, entre 70 °C y 200 °C.

30 Como alternativa, la hidrólisis de los monosacáridos y los polisacáridos anteriormente citados y de la biomasa bruta con el fin de obtener soluciones acuosas que contengan HMF se puede llevar a cabo de manera eficaz incluso en ausencia de catalizador ácido, operando en presencia de agua únicamente a temperaturas típicamente por encima de 150 °C. Incluso en estas condiciones, se observa la despolimerización de los sacáridos con la ciclación a derivados de furano.

35 Se indica que hasta hoy día la producción industrial de HMF de alta pureza anhidro ha tenido dificultades debido a los costes de energía significativos debido al hecho de que el producto puro debe obtenerse mediante la concentración de soluciones acuosas; además, el HMF altamente concentrado es menos estable, debe almacenarse a baja temperatura porque tiende a formar polímeros solubles y huminas [B. Duan y col., Green Chemistry, 2014, 16 (5), 2835 - 2845], realizando de este modo la etapa de purificación como la etapa más compleja y cara de todo el proceso para la síntesis de HMF. Por estos motivos, el presente proceso de curtido, que permite el uso de HMF en 40 solución acuosa obtenida directamente a partir de biomazas lignocelulósicas o de mezclas de sacáridos o polisacáridos sin ninguna purificación e incluso sin una conversión completa de todos los sacáridos y polisacáridos de partida, representa una ventaja económica considerable, porque el HMF bruto, no purificado y en solución acuosa, es un producto que está disponible también a bajo coste y se puede preparar fácilmente, mediante un proceso de una única etapa, y se puede usar como tal [J. J. Wang y col. Aiche Journal, 2013, 59, 2558 - 2566]. 45

50 De acuerdo con la presente invención, por "biomasa" se entiende la fracción biodegradable de productos, desechos y residuos de origen biológico, de naturaleza lignocelulósica, que contiene de este modo sacáridos y polisacáridos como componentes principales; preferentemente, se entiende un producto seleccionado de entre una mezcla de carbohidratos puros o de azúcares brutos, azúcares brutos individuales, jarabe de fructosa y glucosa, celulosa, inulina, amida, celobiosa y materias primas, también materiales de desecho, que contienen carbohidratos, incluso con baja calidad de pureza; se entiende, adicionalmente, los productos brutos, también productos de desecho, tales como la caña gigante (*Arundo donax L.*), arroz, *Miscanthus*, maíz, sorgo, patata, los desechos de fábricas de azúcar, los desechos de la industria alimentaria y del procesamiento de alimentos y papel.

55 El presente proceso permite, por lo tanto, usar directamente las soluciones acuosas obtenidas mediante la hidrólisis de tal biomasa, llevada a cabo en soluciones acuosas de la biomasa o de las mezclas sacarídicas mediante el uso del calentamiento convencional, así como la irradiación con microondas en presencia de catalizadores ácidos homogéneos o heterogéneos o en presencia de agua únicamente mediante autohidrólisis. La irradiación con microondas es un sistema preferido de calentamiento de la solución de partida acuosa porque permite un gran ahorro de energía (hasta 85 veces más que el calentamiento convencional) y una reducción considerable del tiempo de reacción (Dallinger y col., Chem. Rev. 2007, 107, 2563); este proceso es particularmente interesante, con vista a 60 un proceso sostenible, cuando se usa agua como medio de reacción.

65 El compuesto de fórmula (I), en la que R1 y R2 son grupos hidroximetilo, es un derivado de furano C6, el 2,5-bis-hidrometil-furaldehído conocido como BHMF; este acrónimo BHMF se usa en lo sucesivo y en las figuras adjuntas para identificar el producto en cuestión.

El BHMf se puede obtener mediante la hidrogenación de soluciones de HMF en agua. La hidrogenación selectiva del grupo formilo en la posición 2 del HMF lleva a la formación del BHMf, que también es un bloque de construcción importante en la síntesis de polímeros y, en particular, de poliuretanos [C. Moreau y col. Top. Catal., 2004, 27, 11 - 30]. Esta reacción se puede llevar a cabo con buenos rendimientos mediante el uso de borohidruro de sodio (NaBH<sub>4</sub>) en una cantidad estequiométrica, pero también de formalina, en condiciones básicas acuosas (F. W. Lichtenhaler et al. GreenChem., 2001, 3, 201 - 209; L. Cottier y col. Synth. Commun., 2003, 33, 4285 - 4295). Las reacciones adicionales adecuadas para la obtención selectiva de BHMf son aquellas reacciones que usan platino soportado sobre carbono como catalizador de hidrogenación (V. Schiavo y col. Bull. Soc. Chim. Fr., 1991, 704 - 711). Partiendo de las soluciones acuosas neutras de HMF, con el fin de obtener la hidrogenación selectiva que produce BHMf, se prefiere el uso de catalizadores de platino, que garantiza la hidrogenación del grupo formilo, evitando al mismo tiempo la hidrogenación del anillo de furano.

Un agente de curtido adicional de acuerdo con la presente invención es el compuesto de fórmula (I), en la que R1 y R2, iguales entre sí, son un grupo aldehído. Este es un aldehído conocido como 2,5-diformilfurano, que se puede obtener mediante la oxidación de HMF, usando, por ejemplo, aire u oxígeno como agente de oxidación, en presencia de catalizadores de oxidación basados en metales, tales como rutenio, oro, paladio, platino (C. A. Antonyaraj y col. Journal Industrial Engineering Chem. 19 (3), 20113, págs. 1056-1059).

Los solicitantes han llevado a cabo experimentos, descritos en los siguientes ejemplos, con el fin de verificar la capacidad de curtido de los compuestos de fórmula (I) anteriormente citados, en función de las principales condiciones usadas para el proceso de curtido de pieles de bovino, ovino y caprino y de cueros exóticos preparados para la fase de curtido mediante una fase preparatoria (fase de *riviera*), sometidos previamente al decapado en el final de la fase preparatoria o simplemente sometidos a descalcificación y maceración en la fase preparatoria, sin someterse después a decapado con agentes comúnmente usados en esta fase de procesamiento. Como cuestión de hecho, se ha hallado que los agentes de curtido de acuerdo con la invención también se pueden usar como agentes para el decapado y agentes de curtido previo, por ejemplo, en los procesos de curtido vegetal y de curtido con cromo. Los agentes de curtido de la invención también se pueden usar ambos como únicos agentes de curtido del procesamiento o en combinación con otros agentes de curtido.

Los compuestos de fórmula (I) anteriormente citados se pueden usar como agentes de curtido, así como en mezcla entre sí, en la forma de solución acuosa obtenida directamente a partir de una biomasa de naturaleza lignocelulósica o, en general, a partir de productos que contienen mezclas de sacáridos y polisacáridos. De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, como agentes de curtido se usan soluciones acuosas obtenidas directamente a partir de biomasa o a partir de sacáridos, en particular, a partir de fructosa, mediante el calentamiento en presencia de un catalizador adecuado, opcionalmente, sometidas a una hidrogenación posterior, que comprende, de este modo, HMF o mezclas de HMF y BHMf en una concentración superior a 10 g/l y preferentemente comprendida entre 20 y 300 g/l.

Se verificó que la posible presencia de otros componentes en tales soluciones acuosas, en particular, de azúcares no hidrolizados, no afecta al proceso de curtido, pero, en realidad, puede mejorar las características del cuero sometido a tratamiento.

El proceso de curtido con los presentes compuestos de fórmula (I) se puede llevar a cabo a una temperatura comprendida entre aproximadamente 5 °C y aproximadamente 60 °C, en un intervalo de pH comprendido entre 2 y 8, usando el compuesto puro individual o las mezclas de los mismos o las respectivas soluciones acuosas obtenidas directamente a partir de una biomasa o de mezclas de sacárido, tal como se ha descrito anteriormente.

A fin de lograr una comparación, se sometió a ensayo también el furfural, el único aldehído de furano desvelado en la literatura como agente de curtido, tal como se ha mencionado anteriormente. También se halló así que su capacidad de curtido es escasa y mucho menor que la capacidad mostrada por los compuestos de fórmula (I), tal como se ilustra con detalle en lo sucesivo.

La invención se describe en lo sucesivo por medio del Ejemplo 3 que se muestra sin limitarse, sin embargo, a la misma, pero se entiende que las cantidades y porcentajes de los reactivos desvelados pueden variar, así como el tipo de reactores usados, permaneciendo siempre dentro del alcance de la presente invención.

#### EJEMPLO 1 (COMPARACIÓN)

Los rendimientos de curtido de furfural, cuando se usa en forma pura, no en solución acuosa, se evaluaron mediante la comparación con lo que se describe en la patente US 2.976.111. A fin de realizar esto, se llevó a cabo un ensayo de curtido con furfural puro sobre piel deshidratada decapada, que también debería absorber de manera más eficaz el agente de curtido.

El ensayo se llevó a cabo en presencia de agua mediante el uso de 78,2 g de cuero de bovino decapado y 10 g de furfural (14,8 % de furfural con respecto al peso del cuero).

El procedimiento experimental usado en este ensayo fue de la siguiente manera:

- medición de la temperatura de gelatinización Tg del cuero decapado deshidratado, que es de 66 °C;
- adición de 10 g de furfural;
- 5 • introducción del cuero decapado deshidratado que va a someterse a tratamiento;
- 15 horas de agitación con un agitador giratorio, para obtener una penetración uniforme del agente de curtido en el cuero;
- evaluación de la penetración del agente de curtido, del pH y de la Tg;
- 10 • neutralización progresiva y gradual para evaluar el comportamiento de la Tg del cuero con la variación de los valores de pH.

La variación de la Tg con el pH se representa en la Figura 1.

15 Resulta evidente a partir de la Figura 1 no un aumento sino una disminución de al menos 2 °C de la Tg del cuero sometido a tratamiento con furfural con respecto al cuero decapado, a lo largo de todo el intervalo de pH en el que se realizó el estudio. El cuero resultante no muestra ninguna prueba de la estabilización y la firmeza que son típicas del cuero curtido.

## 20 EJEMPLO 2 (COMPARACIÓN)

Los rendimientos de curtido del furfural en solución acuosa también se evaluaron. Para este objetivo, se llevó a cabo un ensayo de curtido con este producto sobre piel de becerro decapada.

25 El ensayo se llevó a cabo mediante el uso de 54 gramos de cuero decapado, 100 ml de agua y 13,5 gramos de furfural.

El procedimiento experimental usado para este ensayo fue de la siguiente manera:

- medición de la temperatura de gelatinización Tg del cuerpo decapado, que fue de 61 °C;
- 30 • introducción del cuero decapado en solución de 100 ml de agua a una densidad de 7 °Be;
- acidificación hasta pH 3,2 con ácido fórmico; adición de 13,5 g de furfural;
- 15 horas de agitación con un agitador giratorio, para obtener una penetración uniforme del agente de curtido en el cuero;
- evaluación de la penetración del agente de curtido, del pH y de la Tg;
- 35 • neutralización progresiva y gradual con el fin de evaluar el comportamiento de la Tg del cuero con la variación de los valores de pH.

La tendencia de la Tg con la variación de pH se representa en la Figura 2.

40 A partir de la Figura 2, resulta evidente no un aumento sino una disminución de la Tg del cuero sometido a tratamiento con furfural con respecto al cuero decapado a lo largo de todo el intervalo de pH en el que se llevó a cabo el estudio. El cuero obtenido en el ensayo de curtido con furfural en solución acuosa tiene una consistencia muy similar al cuero decapado como tal, sin ninguna prueba de la estabilización y la firmeza típicas de un cuerpo curtido.

## 45 EJEMPLO 3

Se disolvieron 10,2 gramos de fructosa para uso alimentario en 34 ml de agua y se añadieron 2,71 gramos de fosfato de niobio como catalizador ácido heterogéneo. La suspensión se calentó hasta 150 °C en un reactor de microondas MARS 6 (CEM) durante un tiempo de reacción de 15 minutos. La suspensión resultante se enfrió después rápidamente, el catalizador heterogéneo se retiró mediante filtración y la solución resultante, sometida a análisis de HPLC, tuvo una concentración de HMF de 46,1 g/l, mientras que la fructosa residual estaba presente en la solución en una concentración de 234,2 g/l. El proceso se repitió varias veces con el fin de tener disponible una cantidad suficiente de HMF para llevar a cabo los ensayos de curtido. La solución así obtenida se concentró al vacío y se obtuvo una solución acuosa que tenía una concentración de HMF igual a 82,02 g/l, mientras que la fructosa residual estaba presente en la solución con una concentración de 450,30 g/l.

60 Se usaron 90 ml de esta solución, obtenida mediante la hidrólisis de fructosa para uso alimentario, tal como se ha descrito anteriormente, en un proceso de curtido en una muestra de piel decapada de piel de becerro que pesaba 29,5 gramos, mediante el uso del 25 % en peso de HMF, calculado en porcentaje con respecto al peso de la piel.

El procedimiento experimental usado en este ensayo de curtido fue de la siguiente manera:

- neutralización de la solución hasta pH 3,2;
- 65 • incremento de la salinidad hasta una densidad de 7 °Be;
- introducción de la muestra de piel;

- 15 horas de agitación con un agitador giratorio;
- evaluación en términos de penetración del agente de curtido, del pH y de la Tg;
- neutralización progresiva y gradual con el fin de evaluar el comportamiento de la Tg de la piel con la variación de pH.

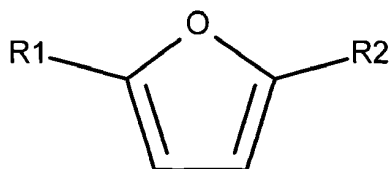
5 Durante el procedimiento experimental se estudió minuciosamente la variación de la Tg con pH, tal como se muestra esquemáticamente en la Figura 3. A partir del gráfico de la Figura 3, resulta evidente cómo se obtiene el mejor valor de Tg final (Tg al final del proceso de curtido) a un pH de 7,4-7,8 con un aumento de la temperatura de gelatinización ( $\Delta Tg$  al final del proceso de curtido) de 9,5 °C, que corresponde al 16,1 %, cuando se expresa en términos de  
10 porcentaje con respecto a la Tg de la piel decapada.

La presente invención se ha descrito en el presente documento con referencia a una realización preferida. Se debe entender que puede haber otras realizaciones aferentes a la misma base de la invención, tal como se define  
15 mediante el alcance de protección de las reivindicaciones expuestas a continuación.

## REIVINDICACIONES

1. Uso de compuestos de fórmula (I), en solitario o como una mezcla de los mismos, en forma de una solución acuosa

5



(I)

en la que R1 y R2, iguales o diferentes entre sí, se seleccionan de un grupo aldehído CHO y un grupo hidroximetilo -CH<sub>2</sub>-OH, como agentes de curtido para pieles animales, opcionalmente, en combinación con otros agentes de curtido, en el que dicha solución acuosa es una solución que tiene una concentración del compuesto de fórmula (I) o de las mezclas de los mismos no inferior a 10 g/l, obtenible directamente mediante el tratamiento de una biomasa lignocelulósica o una mezcla de sacáridos y/o polisacáridos en solución acuosa.

10

2. El uso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicha solución obtenible directamente a partir de biomazas o a partir de mezclas sacarídicas comprende el compuesto de fórmula (I), en la que R1 es hidroximetilo y R2 es un grupo aldehído, en una concentración no inferior a 10 g/l, y se obtiene mediante la hidrólisis ácida de una biomasa lignocelulósica o de una mezcla de sacáridos y/o polisacáridos en solución acuosa.

15

3. El uso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicha solución obtenible directamente a partir de biomazas o a partir de mezclas sacarídicas comprende el compuesto de fórmula (I), en la que R1 y R2, iguales entre sí, son un grupo hidroximetilo, en una concentración no inferior a 10 g/l, y se obtiene mediante la hidrólisis ácida de una biomasa lignocelulósica o de una mezcla de sacáridos y/o polisacáridos en solución acuosa, seguida de hidrogenación.

20

4. El uso de acuerdo con la reivindicación 2 o 3, en el que dicha hidrólisis se lleva a cabo en soluciones acuosas de dicha biomasa o de dicha mezcla de sacáridos y/o polisacáridos mediante el calentamiento en presencia de catalizadores ácidos homogéneos o heterogéneos o en presencia de únicamente agua mediante autohidrólisis.

25

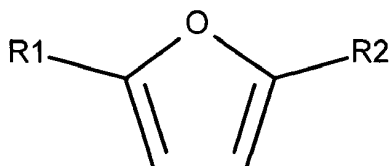
5. El uso de acuerdo con la reivindicación 4, en el que dicha hidrólisis se lleva a cabo en presencia de un catalizador seleccionado del grupo que consiste en ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido oxálico, resinas ácidas de intercambio iónico, fosfato de niobio, fosfato de circonio, fosfato de titanio y óxido de niobio a una temperatura comprendida entre 70 y 200 °C.

30

6. El uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicha solución acuosa comprende parte de los sacáridos de partida en forma no hidrolizada.

35

7. Un proceso para el procesamiento de pieles animales que comprende una fase de curtido previo, curtido y/o recurtido, en el que dichas pieles se someten a un tratamiento con uno o más compuestos de fórmula (I) como agentes de curtido en la forma de solución acuosa



(I)

en la que R1 y R2, iguales o diferentes entre sí, se seleccionan de un grupo aldehído CHO y un grupo hidroximetilo -CH<sub>2</sub>-OH y en el que dicha solución tiene una concentración del compuesto de fórmula (I) o de mezclas de los mismos no inferior a 10 g/l, obtenible directamente mediante el tratamiento de una biomasa lignocelulósica o una mezcla de sacáridos y/o polisacáridos en solución acuosa.

40

45



## ES 2 692 324 T3

8. El proceso de acuerdo con la reivindicación 7, en el que dicho agente de curtido se usa en combinación con otros agentes de curtido.
- 5 9. El proceso de acuerdo con la reivindicación 7 u 8, en el que dichas pieles son pieles animales sometidas previamente a decapado en un intervalo de pH comprendido entre 3,5 y 8.
10. El proceso de acuerdo con la reivindicación 9, en el que dichas pieles se han secado después del decapado.
- 10 11. El proceso de acuerdo con la reivindicación 9, en el que dichas pieles son pieles animales sometidas previamente a descalcificación y maceración, sin posterior decapado.
12. El proceso de acuerdo con la reivindicación 7, en el que en dicha fase de curtido previo, curtido y/o recurtido, dichas pieles se sumergen en dicha solución acuosa.
- 15 13. El proceso de acuerdo con la reivindicación 7, en el que dicha solución acuosa obtenible directamente a partir de biomاسas o a partir de mezclas sacarídicas comprende el compuesto de fórmula (I), en la que R1 es hidroximetilo y R2 es un grupo aldehído, en una concentración no inferior a 10 g/l, y se obtiene mediante la hidrólisis ácida de una biomasa lignocelulósica o de una mezcla de sacáridos y/o polisacáridos en solución acuosa.
- 20 14. El proceso de acuerdo con la reivindicación 7, en el que dicha solución acuosa obtenible directamente a partir de biomاسas o a partir de mezclas sacarídicas comprende el compuesto de fórmula (I), en la que R1 y R2, iguales entre sí, son un grupo hidroximetilo, en una concentración no inferior a 10 g/l, y se obtiene mediante la hidrólisis ácida de una biomasa lignocelulósica o de una mezcla de sacáridos y/o polisacáridos en solución acuosa.

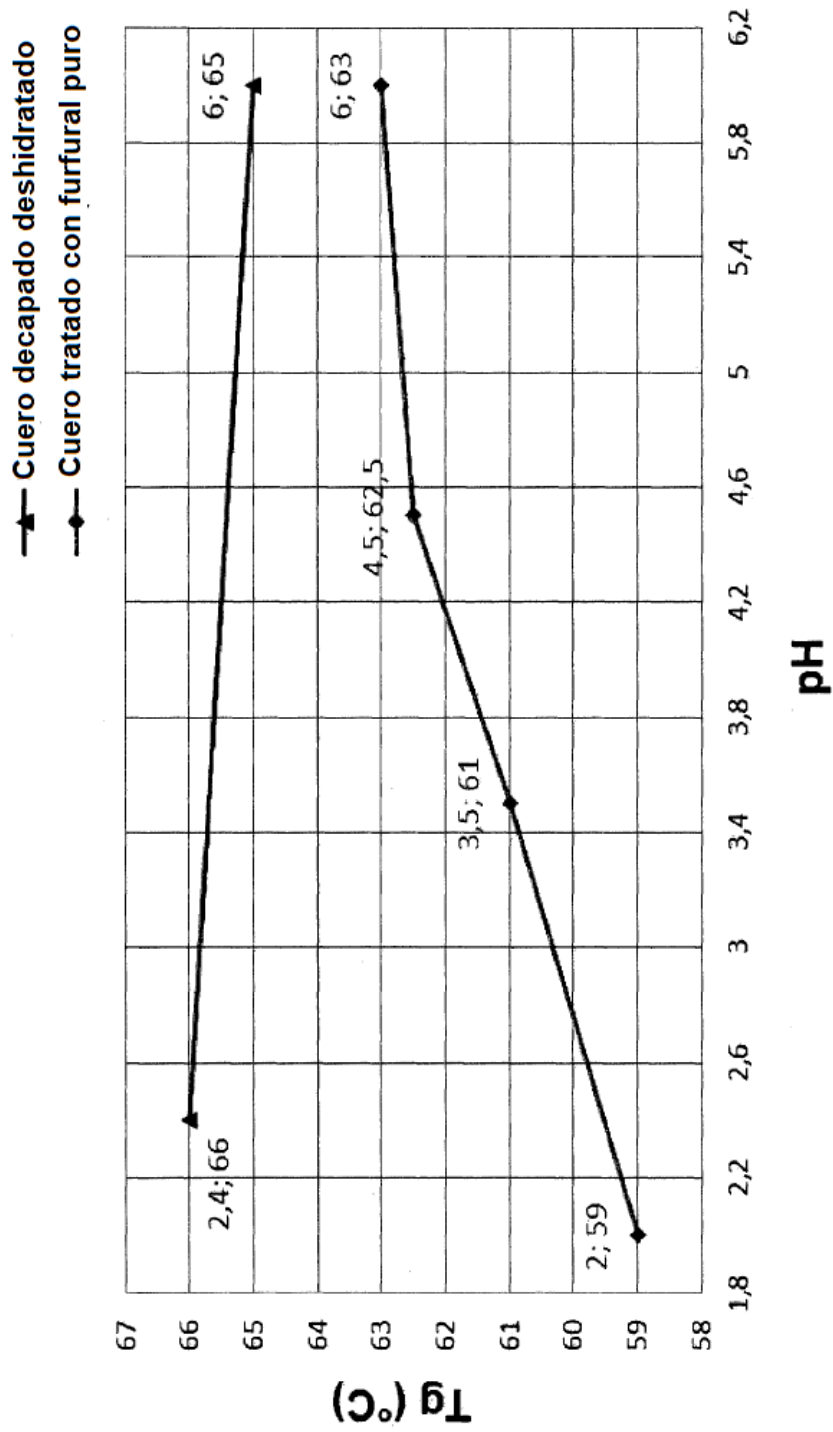


Figura 1

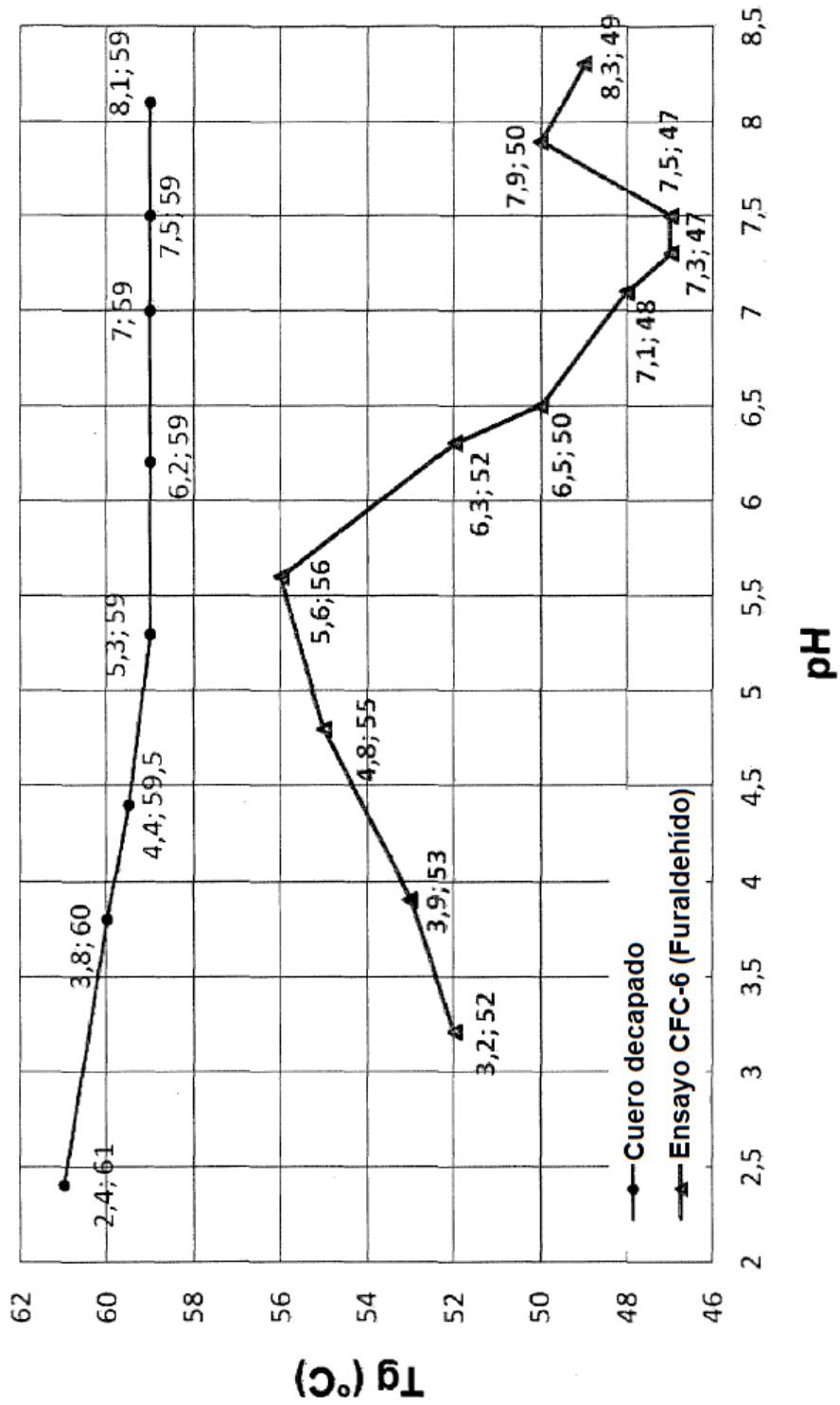


Figura 2

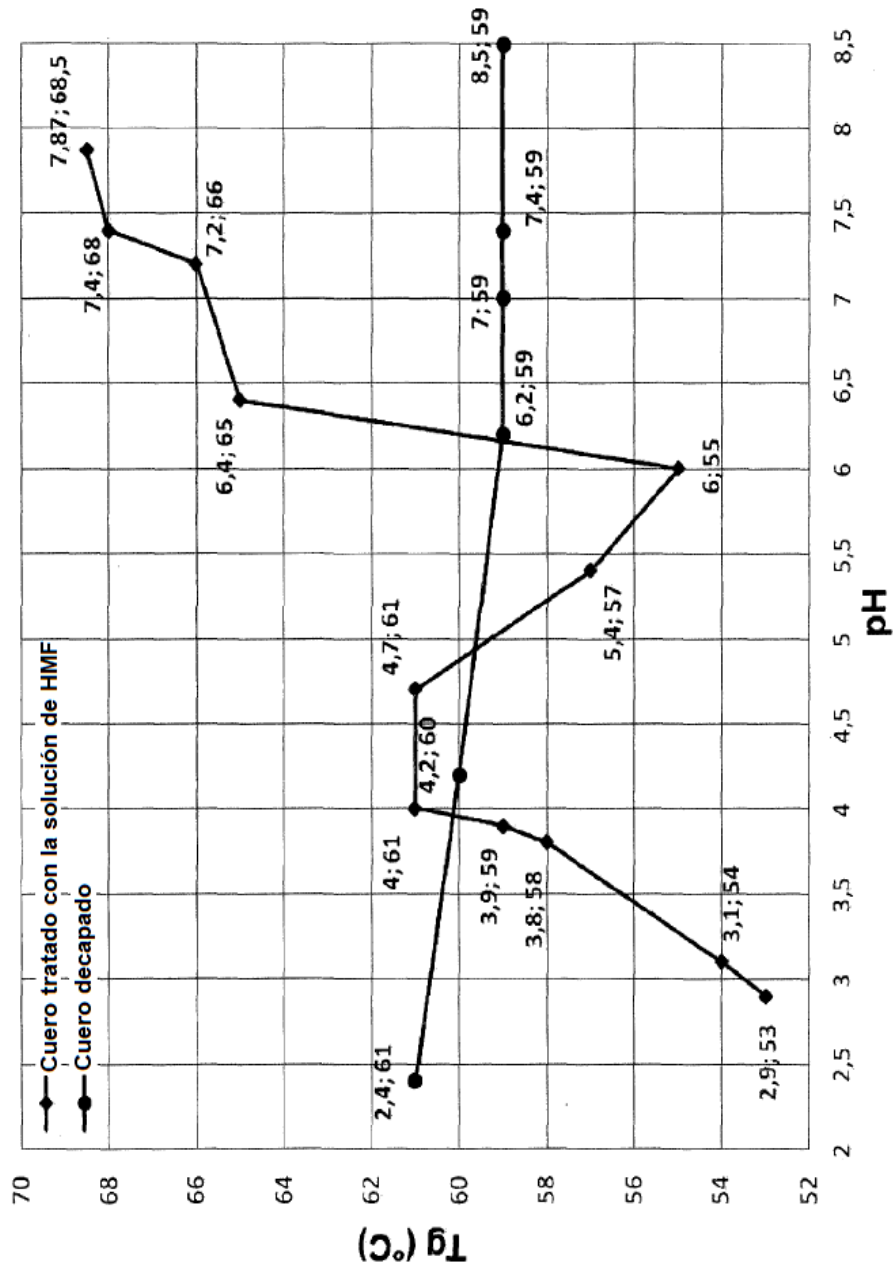


Figura 3