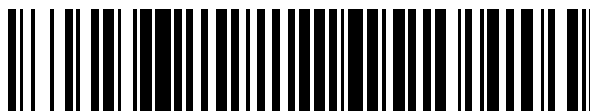


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 702 480**

51 Int. Cl.:

D06P 1/00 (2006.01)
C14C 3/22 (2006.01)
C14C 3/28 (2006.01)
C14C 9/02 (2006.01)
C14C 11/00 (2006.01)
C14C 13/00 (2006.01)
C14B 1/54 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.03.2016 E 16159622 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.09.2018 EP 3216916**

54 Título: **Procedimiento para el mejoramiento de cuero**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
01.03.2019

73 Titular/es:
HOLUPELLI CONSULT GMBH (100.0%)
An der Tuchbleiche 12
69488 Birkenau, DE

72 Inventor/es:
HOLUBECK, UWE

74 Agente/Representante:
CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 702 480 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

Procedimiento para el mejoramiento de cuero

5 La invención se refiere a medidas para el tratamiento y refinamiento del cuero. En particular, se refiere a un proceso para la producción de contracción de cuero que comprende los siguientes pasos: a) lavar al menos una piel curtida con cromo (Chromwetblue) en una solución de lavado, b) neutralizar la piel tratada en una solución de neutralización, c) engrasar preliminarmente la piel, d) teñir la piel en una solución de teñido, e) engrasar mediante la adición de una mezcla de medios de engrasado, f) fijar por adición de ácido fórmico, g) ajustar el tono final, h) fijar, i) lavar la piel, j) secar la piel, k) aplicar una solución de mezcla aglutinante, l) aplicar un barniz de emulsión acuosa, m) planchar y ablandar la piel, n) abatanar la piel con suministro continuo de humedad, o) deshumidificar la piel, p) acondicionar la piel y reducir adicionalmente el contenido de humedad y q) aplicar una solución de fijación.

10 El cuero con cicatrices dibujadas artificialmente, el llamado cuero contraído, se ha usado en la industria del calzado y de los bolsos durante muchos años. Una descripción general de la producción de varios tipos de cuero se describe en "Handbuch of Gerbereichemie und Lederfabrikation", 2ª ed., 1955, Springer Verlag.

15 Los cueros disponibles comercialmente tienen superficies con patrones muy variados y pueden tener una textura más lisa o más elevada.

20 Existen numerosas memorias de la patente que describen el procedimiento clásico de contracción por medio de la denominada contracción del estado de desnudez con los tratamientos previos correspondientes con agentes sintéticos de curtido disponibles en el mercado que contienen ácido sulfónico, por ejemplo, en las publicaciones para información de solicitud de patente y las memorias de patentes DE1150488B, DE1257353B, EP0265657A1, DE617015A, DE2843233A1 y DE1053517B.

25 Como agentes de curtido de contracción se usan fenoles particularmente ácidos, como el Tanigan CLS 50 o el Irgatan LV fl.conc. o Mimosa y Sumach. Estos agentes de curtido se pueden agregar para aumentar aún más la astringencia con ácido fórmico HCOOH para reforzar el efecto de la contracción. Una excepción es solo el glutaraldehído, que no se hace más astringente con ácido, pero en que la desnudez debe ser alcalina para experimentar una contracción intensa.

30 Todavía hay una desventaja de los procedimientos convencionales hasta ahora en la irregularidad del grano de contracción a) visto en la superficie de una sola piel y b) en la comparación de pieles dentro de un lote (partida). Esto se debe principalmente a la estructura diferente dentro de la piel, pero también a la circunstancia del difícil ajuste del grosor en el paso de desnudez.

35 En particular, existe una gran demanda de cuero contraído de ternera de alta calidad en el rango de grosor de 2,1-2,6 mm. Por lo tanto, sería deseable, al lograr simultáneamente una alta tasa de mezcla o rendimiento para el procesador mediante una enorme homogeneización en la imagen de contracción (textura de la superficie del cuero) al mismo tiempo que se reducen las fallas la tasa de rechazo en estado acabado del cuero.

El problema técnico que subyace a la invención se puede ver, por lo tanto, en la provisión de un proceso eficaz para la producción de contracción de cuero, que evita las desventajas anteriormente mencionadas de la técnica anterior.

Por lo tanto, la invención se refiere a un procedimiento para la producción de contracción de cuero que comprende los siguientes pasos:

40 a) el lavado de al menos una piel curtida con cromo (Chromwetblue) en una solución de lavado que contenga aproximadamente 200 % (p/p) de agua y aproximadamente 0,2 % (p/p) de un tensioactivo no iónico;

b) la neutralización de la piel tratada en una solución neutralizadora que contenga aproximadamente un 100 % (p/p) de agua, aproximadamente un 1,5 % (p/p) de formiato de sodio y aproximadamente un 3 % (p/p) de bicarbonato de sodio;

45 c) el engrasado preliminar, que comprende la incubación de la piel con aproximadamente 0,5 % (p/p) de solución de un éster de ácido graso, aproximadamente 2 % (p/p) de un agente polimérico de curtido y aproximadamente 20 % (p/p) de solución de un agente de recurtido;

d) el teñido de la piel en una solución de teñido que comprende aproximadamente el 50 % (p/p) de agua, aproximadamente el 1,5 % (p/p) de amoníaco y colorante aniónico;

50 e) el engrasado mediante la adición de aproximadamente 100 % (p/p) de agua y el 4,5 % (p/p) de mezcla de engrasado, en el que esta mezcla de engrasado comprende un 45 % (p/p) de parafinas de cadena larga y un 55 % (p/p) de aceites sulfitados;

f) la fijación mediante la adición de aproximadamente 3,5 % (p/p) de ácido fórmico;

ES 2 702 480 T3

g) el ajuste del tono final mediante la transferencia de la piel a una solución de tóner de aproximadamente 200 % (p/p) de agua con un tinte aniónico de tipo ácido que no necesita mordiente;

h) la fijación mediante la adición de aproximadamente 0,5-1,0 % (p/p) de ácido fórmico;

i) el lavado de la piel en aproximadamente 200 % (p/p) de agua;

5 j) el secado la piel;

k) la aplicación de una solución de mezcla aglutinante que comprende una mezcla de aglutinantes y una dispersión de pigmento inorgánico en una relación de 4:1, en que la solución de mezcla aglutinantes comprende alrededor de 40 % (p/p) de una dispersión de poliuretano finamente dividido y alrededor de 30 % (p/p) de una emulsión de copolímero de poliuretano/ acrilato modificado;

10 l) la aplicación de un barniz en emulsión acuosa (dispersión de poliuretano) con aproximadamente del 25 % (p/p) de contenido de agentes activos;

m) el planchado y ablandado la piel;

n) el batanado de la piel con suministro continuo de humedad;

15 o) la deshumidificación de la piel hasta un contenido de humedad de aproximadamente el 25 % (p/p) en la piel;

p) el acondicionamiento de la piel y reducción del contenido de humedad a aproximadamente el 15 % (p/p) o menos; y

20 q) la aplicación de una solución de fijación que comprende aproximadamente un 30 % (p/p) de dispersión de poliuretano, en la que el uretano 2-isocianato está reticulado y la relación de mezcla aglutinante-agua es 3 partes: 10 partes, para lograr la contracción del cuero.

25 Los datos de concentraciones en porcentaje en peso (p/p) se relacionan con el peso de la piel depilada a tratar. El término "aproximadamente" significa que las concentraciones pueden desviarse del valor establecido en +/-15 %, preferentemente +/-10 % o preferentemente +/-5 %. Sin embargo, con particular preferencia, las concentraciones corresponden exactamente a los valores establecidos. Esta interpretación se aplica para cantidades, tiempos o temperaturas.

Se entiende que con el procedimiento de acuerdo con la invención puede tratarse más de una piel simultáneamente. En consecuencia, debe entenderse que con el procedimiento de acuerdo con la invención puede tratarse desde al menos una piel curtida con cromo hasta una pluralidad de cueros, es decir, dos, tres o más pieles curtidas con cromo.

30 Los pasos del tratamiento húmedo, es decir, los pasos a) hasta i), se llevan a cabo preferentemente en recipientes móviles y preferentemente en recipientes giratorios. Particularmente preferidos para este fin son los barriles de madera. Las pieles pueden dejarse en el mismo recipiente para realizar los pasos del proceso individual o transferirse a un recipiente diferente.

35 Los pasos de secado usados en el proceso se pueden llevar a cabo usando técnicas de secado al vacío, secado en suspensión o túneles de secado. Los tratamientos de batanado y estiramiento se llevan a cabo preferentemente mediante laminadores.

La aplicación de la solución de mezcla de aglutinante en el paso k) y la solución de fijación en el paso q) se llevan a cabo preferentemente por medio de una máquina de pulverización giratoria.

40 En el paso k) la aplicación se lleva a cabo de 2 a 3 veces, en la que la solución de mezcla de aglutinante se aplica en una cantidad de aproximadamente 107,6-161,4 g por metro cuadrado. Posteriormente, tiene lugar un tratamiento por medio de un túnel de secado continuo a aproximadamente 80 °C. Los pasos se repiten preferentemente 3 veces.

En el paso q), se realiza preferentemente una aplicación de la solución de fijación en una cantidad de 107,6 mg por metro cuadrado.

45 Los pasos de planchado se llevan a cabo preferentemente por medio de una máquina de planchado continuo a aproximadamente 80 °C.

El ablandado se lleva a cabo preferentemente con una máquina de ablandado continuo.

50 El término "tensoactivo no iónico" se refiere a un tensoactivo que no contiene grupos funcionales disociables y no se separa en iones en solución acuosa. Los tensoactivos no iónicos generalmente consisten en una parte no polar y otra polar. La parte no polar es generalmente un alcohol graso (longitud de cadena preferida entre C12 y C18) u octil- o nonilfenoles. Como grupos polares pueden servir un grupo hidroxí o un grupo éter que están contenidos, por

ejemplo, en polietilenglicol o monosacáridos. Un "tensioactivo no iónico" particularmente preferido en el sentido de la invención es un éter de polialquilenglicol (etoxilatos de alcohol graso (FAEO), propoxilatos de alcohol graso (FAPO), alquil glucósidos, alquilpoliglucósidos (APG), etoxilatos de octilfenol o etoxilatos de nonilfenol.

5 Como "agente polimérico de curtido" en el sentido de la invención, se hace referencia a un agente de curtido, que consiste en macromoléculas, llamadas unidades constitutivas repetitivas. Como cuerpos básico para polímeros eficaces en el curtido, producidos artificialmente, pueden usarse, por ejemplo, acrilatos y poliuretanos. Como grupos reactivos se pueden usar aldehídos, isocianatos, isotiocianatos y ésteres de succinimida. Un agente de curtido polimérico en el contexto de la invención consiste preferentemente en un condensado de aldehídos alifáticos y uno o más compuestos seleccionados del grupo que comprende urea, dicianodiamida, melamina y guanidina, particularmente preferentemente un producto de condensación de dicianodiamida y formaldehído.

10 Por recurtido se entiende el tratamiento posterior del cuero precurtido, a menudo curtido al cromo. El recurtido se usa preferentemente para enfatizar las características especiales del tipo de piel, por ejemplo, la optimización del color, la finura del grano, la firmeza del grano, la suavidad, la plenitud, la retención de la forma, el peso de la piel, el comportamiento contra el agua (hidrofobicidad) o la fijación de taninos. Como agentes de recurtido adecuados pueden usarse sustancias sintéticas o naturales, por ejemplo, agentes de curtido minerales tales como cromo, aluminio o circonio, agentes de recurtido sintéticos como condensados de naftaleno-fenol, grasas o aldehídos. Un "agente de recurtido" dentro del significado de la invención es preferentemente un agente de recurtido sintético, por ejemplo un producto de condensación de naftaleno-fenol.

15 Como tintes aniónicos, también llamados tintes ácidos, se hace referencia a tintes, que tienen uno o más residuos ácidos, generalmente residuos de ácido sulfónico, y se transfieren desde un medio acuoso directamente sobre la fibra. Los tintes aniónicos se usan preferentemente para teñir fibras de poliamida y lana, las que forman enlaces electrovalentes con el grupo amino. Los tintes aniónicos suelen tener un cromóforo azo, nitro o antraquinona. Los colorantes aniónicos representativos son, por ejemplo, el amarillo naftol S y los colorantes azul patente. Un "tinte aniónico" dentro del significado de la invención es preferentemente un tinte aniónico del tipo de tinte ácido que no necesita mordiente, más preferentemente rojo Congo o benzopurpurina.

20 Una "dispersión de poliuretano finamente dividida" es preferentemente un sistema de dos fases fluidas que consiste en agua y un polímero, es decir, un plástico dispersado que pertenece a la clase de poliuretanos, por ejemplo isocianatos, polioles y poliaminas, y opcionalmente otros componentes. Las partículas de poliuretano están normalmente presentes en una dispersión estable y son entidades esféricas que varían en tamaño entre aproximadamente 30 nm y 1000 nm, proporcionando así un aspecto blanco lechoso de la dispersión. La distribución del tamaño puede tener un máximo (monomodal) y dos máximos (bimodal). Por debajo del tamaño de partícula de 50 nm, la dispersión aparece cada vez más transparente, por encima de 1000 nm, las partículas tienden a asentarse. La proporción en peso del sólido de poliuretano en la dispersión suele estar entre el 30 % y el 60 %. Como medida de la finura de una dispersión, se puede usar el llamado valor LD (valor de transmisión de luz de la dispersión). El valor de LD se mide preferentemente midiendo la dispersión en una solución acuosa al 0.01 % (p/p) en una cubeta de 2,5 cm de longitud de borde con luz de longitud de onda de 546 nm, y comparándola con la dispersión del agua en las condiciones mencionadas anteriormente. La dispersión del agua se da al 100 %. Cuanto más fina sea la dispersión, mayor será el valor de LD medido por el procedimiento descrito anteriormente. Se prefiere una dispersión de poliuretano con un valor de LD mayor o igual al 50 %, 60 %, 70 %, 80 %, 85 %, 90 % o 95 %.

25 Particularmente preferida es una dispersión de poliuretano, acuosa, finamente dividida, de 2-isocianato reticulado con un contenido de ingrediente activo de aproximadamente 30 %. Las dispersiones finamente divididas preferidas también se describen en las publicaciones para información de solicitud de patente alemana EP 0 257 412 A1, WO 2010/139654 A2.

30 Una "emulsión modificada de poliuretano/copolímero de acrilato" dentro del significado de la invención es preferentemente una emulsión de un copolímero de poliuretano-acrilato que tiene modificaciones químicas. En este contexto, cuando se hace referencia a un copolímero como un copolímero de acrilato, esto debe entenderse como copolímeros que se han copolimerizado a partir de ácido acrílico o sus derivados. Incluidos dentro del término acrilato dentro del significado de la invención también se incluyen acrilamidas, ésteres acrílicos tales como acetatos acrílicos, etc., pero también copolímeros en los que el acrilato es el polímero predominantemente presente. Los copolímeros particularmente adecuados según la invención como copolímeros son copolímeros derivados de ácido acrílico o ácido metacrílico y derivados de los mismos, tales como amidas y ésteres, en particular ácido acrílico, acrilamidas y ésteres acrílicos. Opcionalmente, pueden contener co-monomeros básicos, tales como sustituyentes amino primarios, secundarios, terciarios o cuaternarios, por ejemplo, productos de cuaternización de dimetilaminoetil metacrilato o dialildimetilamonio ácido acrílico; sustituyentes hidrófobos, tales como grupos alquilo de cadena larga que tienen de 10 a 30, preferentemente de 12 a 24 átomos de carbono, sustituyentes ácidos, tales como grupos sulfonato, fosfato y carboxilo o restos que contienen grupos hidroxilo, tales como alcohol vinílico. También son adecuados los copolímeros de vinilpirrolidona/acrilato o metacrilato de dialquilaminoalquilo. Los poliuretanos también incluyen poliuretano polivinil pirrolidona, poliéster poliuretanos, poliéter poliuretanos y poliureas. El poliuretano puede ser, por ejemplo, un copolímero alifático, cicloalifático o aromático de poliuretano, poliurea/uretano o poliurea.

35 Los poliuretanos también pueden estar hechos de poliésteres lineales o ramificados o compuestos alquídicos que tienen hidrógeno móvil.

A continuación, se describe en detalle un procedimiento preferido en el contexto de la invención.

Aquí se da preferencia al uso de la denominada piel curtida al cromo, (producto intermedio de curtido con un contenido de óxido de cromo de al menos 1,5 %). En el curtido con cromo, para la preparación de piel curtida al cromo se usan normalmente las sales de cromo (III) (hidróxido de cromo). Los procedimientos correspondientes son conocidos en la técnica.

Este paso inicial de la llamada piel curtida al cromo posibilita un control más preciso del grosor y la humedad dentro de la piel en comparación con el procedimiento de la desnudez. El refinamiento posterior requiere un alto grado de precisión en la gestión del proceso y es en gran parte responsable de la conformación del grano de contracción o imagen de grano deseada (superficie de cuero).

Para este propósito, se alimentan recipientes rotativos a 12 revoluciones por minuto (rpm), preferentemente en barriles de madera, según el peso de piel depilada, con 200 % de agua a 40 °C y 0,2 % de un surfactante no iónico para lavar la piel curtida al cromo suministrada. El tiempo de ejecución es de 30 minutos. Después, las pieles se neutralizan en una solución de neutralización que contiene 100 % (p/p) de agua, 1,5 % (p/p) de formiato de sodio y 3 % (p/p) de bicarbonato de sodio durante un período de 150 minutos. El valor de pH final queda en un pH > 6. A esto le sigue un engrase preliminar con 0,5 % de un éster de ácido graso durante 60 minutos, en combinación con 2 % de un agente polimérico de curtido durante 40 minutos y 20 % de un agente sintético de recurtido (producto de condensación de naftaleno-fenol) durante 60 minutos. Los siguientes pasos inician el teñido con tintes aniónicos y pasan directamente al engrasado con parafinas de cadena larga y emulsionantes hidrófobos.

El teñido se logra con un 50 % de agua a 20 °C con un 1,5 % de amoníaco y colorantes aniónicos, preferentemente colorantes ácidos sustantivos, durante 60 minutos a aproximadamente 12 rpm, se engrasan en el mismo medio con la adición de 100 % de agua a 60 °C y 4,5 % de mezcla de engrasado, con un contenido de un 45 % (p/p) de parafinas de cadena larga y un contenido de 55 % (p/p) de aceites sulfitados en una proporción de 1: 1 durante 40 minutos y se fijan mediante la adición de ácido fórmico al 3,5 %, al 85 % durante 60 minutos.

El ajuste de tono final del color se lleva a cabo en un baño fresco con 200 % de agua a 50 °C y una adición de tintes aniónicos del tipo de ácido que no necesita mordiente durante 60 minutos y se fija y completa mediante la adición de 0,5-1,0 % de ácido fórmico 85 % durante 20 minutos. El pH final queda entre 3,5 y 3,6.

A esto le sigue un lavado con 200 % de agua a 20 °C durante 10 minutos.

Después del trabajo en húmedo, el secado se inicia mediante el exprimido y estirado intensivo mediante máquinas de rodillos disponibles comercialmente. El secado preliminar se lleva a cabo usando la técnica de vacío a 60 °C durante 3 minutos y el secado en el túnel de secado durante 8 horas a 50 °C. Mediante la humidificación intensiva de la matriz de cuero a un contenido de agua > 50 %, se logra un reacondicionamiento de la fibra. A continuación se vuelve a secar la matriz de cuero hasta un contenido de agua inferior al 15 % mediante tecnología de vacío a 60 °C durante 1-2 minutos y se seca durante al menos 8 horas a 40 °C. El reblandecimiento intensivo de la fibra se lleva a cabo por medio de una máquina comercial de ablandamiento continuo con herramientas de pernos y es una operación preparatoria para el revestimiento de la superficie (acabado).

El acabado consiste en una mezcla de polímeros finamente divididos de aproximadamente 40 % de contenido de agente activo y dispersiones de poliuretano finamente divididas de aproximadamente 30 % de contenido de agente activo (emulsión de poliuretano modificado/copolímero de acrilato), que obtienen su coloración mediante la adición de dispersiones de pigmentos inorgánicos. Se mezclan 400 partes de la mezcla de aglutinante con 100 partes de pigmentos inorgánicos y 350-400 partes de agua. La mezcla de aglutinante se aplica sobre la superficie del cuero 2-3 veces (107,6-161,4 g/metro cuadrado de cuero) por medio de una máquina de pulverización rotatoria comercialmente disponible y luego se somete a tratamiento con una máquina de planchado continuo a 80 °C. Esta operación se repite 3 veces. Por medio de un recubrimiento intermedio de una sola vez con un barniz de emulsión acuosa a base de poliuretano con un contenido de agente activo del 25 % de aproximadamente 107,6 gr/metro cuadrado de cuero, la película de acabado se ajusta con fuerza media.

Luego se plancha a aproximadamente 80 °C con la máquina de planchado continuo. Mediante un ablandamiento repetitivo por medio de una máquina de ablandamiento continuo se logra un aflojamiento intensivo de la fibra, lo que representa un tratamiento preliminar para el batanado en barril. El proceso de trabajo de batanado es decisivo para la expresión del grano y la superficie de cuero resultante de este (óptica de retracción).

La introducción continua de humedad durante 2 horas en el barril (1,5 m de ancho, 2 m de altura, 40 litros de agua/70 piezas de cuero) y, al mismo tiempo, el trabajo mecánico giratorio a al menos 18 rpm garantiza el acondicionamiento de la fibra. Después de un período de 3 horas, se inicia la extracción sistemática de la humedad hasta un contenido de agua del 25 % del cuero, mientras se mantiene el mecanizado mecánico durante 6 a 8 horas, lo que determina el tamaño de grano de la imagen de contracción al tiempo que determina el agarre (la firmeza y las denominadas grietas del cuero acabado).

El acondicionamiento posterior en el túnel de secado a 40 °C durante 2 horas y la reducción del contenido de agua del cuero por debajo del 15 % fija la imagen de grano.

El ajuste final del grano de contracción se logra aplicando dispersiones de poliuretanos finamente divididas, 2-isocianato (aproximadamente 30 %) en una proporción de mezcla de 30 partes de aglutinante en 100 partes de agua con una cantidad de aplicación de al menos 107,6 mg/metro cuadrado de cuero con una máquina de pulverización giratoria disponible comercialmente.

5 Ventajosamente, en el proceso de la invención, no se debe realizar una selección prematura de surtido en una etapa temprana de la producción de cuero (taller de agua), ni se deben usar agentes especiales de curtido por contracción para lograr una cantidad confiable de superficies cualitativamente uniformes. Al lograr esta superficie uniforme y la determinación de surtido garantizada mediante la selección previa en comparación con la clasificación de desnudez, se posibilita el uso máximo de la superficie para el procesamiento posterior del cuero. El enfoque en el presente procedimiento en comparación con procedimientos convencionales en la técnica es uno diferente y se basa en el uso de una piel de ternera que contiene sustancias, la cual se curte tradicionalmente después del procedimiento con cromo sin disolver.

Las explicaciones e interpretaciones anteriores se aplican *mutatis mutandis* a las siguientes realizaciones preferidas del procedimiento de acuerdo con la invención.

15 En una realización preferida del procedimiento de acuerdo con la invención, el cuero de grano contraído tiene un grosor de 2 a 3 mm, preferentemente de 2,3 a 2,5 mm.

Se prefiere una realización del procedimiento de acuerdo con la invención, en el que los pasos a) y d) se llevan a cabo en un recipiente giratorio a 12 rpm.

20 Además, se da preferencia a una realización del proceso de acuerdo con la invención, en el que el lavado en el paso a) se lleva a cabo a aproximadamente 40 °C durante aproximadamente 30 minutos.

También se prefiere una realización del proceso de acuerdo con la invención, en el que la neutralización en el paso b) se lleva a cabo a aproximadamente 40 °C durante aproximadamente 150 minutos y se logra un valor de pH final mayor que pH 6,0 en la solución.

25 También se prefiere una realización del procedimiento de acuerdo con la invención, en el que el tiempo de incubación para la incubación de la piel en el paso c) con solución de aproximadamente 0,5 % (p/p) de un éster de ácido graso lleva aproximadamente 60 minutos, con solución de aproximadamente 2 % (p/p) de un agente polimérico de curtido lleva aproximadamente 40 minutos y con la solución de aproximadamente 20 % (p/p) de un agente de recurtido lleva a 60 minutos.

30 Se prefiere una realización del procedimiento de acuerdo con la invención, en el que la tintura en el paso d) se lleva a cabo a aproximadamente 20 °C durante aproximadamente 60 min.

También se prefiere una realización del procedimiento de acuerdo con la invención, en el que el engrasado en el paso e) se lleva a cabo durante aproximadamente 40 minutos.

Se da preferencia a una realización del procedimiento de acuerdo con la invención, en el que la fijación en el paso f) se lleva a cabo durante aproximadamente 60 minutos.

35 También se prefiere una realización del procedimiento de acuerdo con la invención, en el que el ajuste de tono final en el paso g) se lleva a cabo a aproximadamente 50°C durante aproximadamente 60 minutos.

Se da preferencia a una realización del procedimiento de acuerdo con la invención, en el que la fijación en el paso h) se lleva a cabo durante aproximadamente 20 minutos y se alcanza en la solución un valor de pH final entre 3,5 y 3,6.

40 Además, se da preferencia a una realización del procedimiento de acuerdo con la invención, en el que el paso i) se lleva a cabo durante aproximadamente 10 minutos a aproximadamente 20 °C.

También se prefiere una realización del procedimiento de la invención en el que el secado en el paso j) comprende un paso de exprimido y estirado del revestimiento, se lleva a cabo un secado preliminar durante aproximadamente 3 minutos usando vacío a aproximadamente 60 °C, y un secado durante aproximadamente 8 horas (h) a aproximadamente 50 °C.

45 También se prefiere una realización del procedimiento de la invención en el que batanado en el paso n) se lleva a cabo durante aproximadamente 2 horas y la deshumidificación en el paso o) se lleva a cabo durante aproximadamente 6 a 8 horas en un recipiente giratorio a 18 rpm durante aproximadamente 10 minutos a aproximadamente 20 °C.

50 Finalmente, se prefiere una realización del procedimiento de acuerdo con la invención en el que el acondicionamiento en el paso p) se lleva a cabo durante aproximadamente 2 horas a aproximadamente 40 °C.

Finalmente, la invención también se refiere a un encogimiento de cuero, que se puede obtener mediante el procedimiento de acuerdo con la invención descrita anteriormente y preferentemente tiene un espesor de revestimiento de 2 a 3 mm, preferentemente de 2,3 a 2,5 mm.

FIGURAS

5 La **Figura 1** muestra una vista general esquemática del procedimiento según la invención que comprende los pasos de lavado al menos de una piel curtida con cromo (Chromwetblue) en una solución de lavado que contiene 200 % (p/p) de agua y 0,2 % (p/p) de un agente tensioactivo no iónico, basado en el peso de la piel depilada (101); la neutralización de la piel tratada en una solución de neutralización que contiene 100 % (p/p) de agua, 1,5 % (p/p) de formiato de sodio y 3 % (p/p) de bicarbonato de sodio (102) basado en el peso de la piel depilada; el engrasado
10 preliminar, que comprende la incubación de la piel con aproximadamente 0,5 % (p/p) de solución de un éster de ácido graso, aproximadamente 2 % (p/p) de un agente polimérico de curtido y aproximadamente 20 % (p/p) de solución un agente de recurtido (103); el teñido de la piel en una solución de teñido que comprende aproximadamente el 50 % (p/p) de agua, aproximadamente el 1,5 % (p/p) de amoníaco y colorante aniónico (104); el engrase mediante la adición de aproximadamente el 100 % (p/p) de agua y el 4,5 % (p/p) de mezcla de engrase, en el que esta mezcla de engrase comprende un 45 % (p/p) de parafinas de cadena larga y un 55 % (p/p) de aceites sulfitados (105); la fijación mediante la adición de aproximadamente 3,5 % (p/p) de ácido fórmico (106); el ajuste del
15 tono final del color mediante la transferencia de la piel a una solución de tóner de aproximadamente 200 % (p/p) de agua con un tinte aniónico de tipo ácido que no necesita mordiente (107); la fijación mediante la adición de 0,5-1,0 % (p/p) de ácido fórmico (108); el lavado de la piel en aproximadamente 200 % (p/p) de agua (109); el secado la piel (110); la aplicación de una solución de mezcla aglutinante que comprende una mezcla de aglutinantes y una dispersión de pigmento inorgánico en una relación de 4:1, en que la solución de mezcla aglutinante comprende
20 alrededor de 40 % (p/p) de una dispersión de poliuretano finamente dividido y alrededor de 30 % (p/p) de una emulsión de copolímero de poliuretano/ acrilato modificado (111); la aplicación de un barniz en emulsión acuosa sobre la base de poliuretano que tiene un contenido de agentes activos del 25 % (p/p) (112); el planchado y ablandado la piel (113); el batanado de la piel con suministro continuo de humedad (114); la deshumidificado la piel hasta un contenido de humedad de aproximadamente el 25 % (p/p) en la piel (115); el acondicionamiento de la piel y reducción del contenido de humedad a aproximadamente el 15 % (p/p) o menos (116); la aplicación de una solución de fijación que comprende aproximadamente un 30 % (p/p) de dispersión de poliuretano, en la que el uretano es 2-
25 isocianato reticulado y la relación de mezcla de aglutinante-agua es 3 partes: 10 partes, para obtener el cuero de grano contraído(117).

Figura 2: La Figura 2A muestra la superficie de una contracción uniforme de cuero de ternera, que se produjo mediante el procedimiento de acuerdo con la invención. Para comparación, en la figura 2B se ilustra la superficie de una contracción no uniforme de cuero de ternera que no se produjo mediante el procedimiento de acuerdo con la invención.

35 EJEMPLOS

Las siguientes realizaciones sirven solo para ilustrar la invención y no deben usarse para limitar el alcance de la protección.

Ejemplo: producción de un cuero de ternera con un espesor de piel de 2,3 a 2,5 mm.

40 Se usó el denominado Chromwetblue (producto intermedio de curtido con un contenido de óxido de cromo de al menos 1,5 %).

Se alimentaron barriles de madera giratorios, a 12 rpm, de acuerdo al peso de la piel depilada, con 200 % de agua a 40 °C y 0,2 % de un surfactante no iónico para lavar la piel curtida al cromo. El tiempo de ejecución fue de 30 minutos. Después, los cueros se neutralizaron en una solución de neutralización que contiene 100 % (p/p) de agua, 1,5 % (p/p) de formiato de sodio y 3 % (p/p) de bicarbonato de sodio durante un período de 150 minutos. El valor de
45 pH final quedó en un pH > 6. A esto le siguió un engrase preliminar con 0,5 % de un éster de ácido graso durante 60 minutos, en combinación con 2 % de un agente polimérico de curtido durante 40 minutos y 20 % de un agente sintético de recurtido (producto de condensación de naftaleno-fenol) durante 60 minutos. Los siguientes pasos inician el teñido con tintes aniónicos y pasan directamente al engrase con parafinas de cadena larga y emulsionantes hidrófobos.

50 El teñido se logró a un 50 % de agua a 20 °C con un 1,5 % de amoníaco y un colorante ácido sustantivo durante 60 minutos a aproximadamente 12 rpm y se engrasaron en el mismo medio con la adición de 100 % de agua a 60 °C y 4,5 % de mezcla de engrase, con un contenido de un 45 % (p/p) de parafinas de cadena larga y un contenido de 55 % (p/p) de aceites sulfitados en una proporción de 1: 1 durante 40 minutos y se fijaron mediante la adición de ácido fórmico al 3,5 %, al 85 % durante 60 minutos.

55 El ajuste de tono final del color se llevó a cabo en un baño fresco con 200 % de agua a 50 °C y la adición de tintes aniónicos del tipo de ácido que no necesita mordiente durante 60 minutos y se fijó y completó mediante la adición de 0,5-1,0 % de ácido fórmico 85 % durante 20 minutos. El valor de pH final quedó entre 3,5 y 3,6.

Esto fue seguido por un lavado con 200 % de agua a 20 °C durante 10 minutos.

- 5 Después del trabajo en húmedo, el secado se inició mediante el exprimido y estirado intensivo mediante máquinas de rodillos comercialmente disponibles. El secado preliminar se llevó a cabo usando la técnica de vacío a 60 °C durante 3 minutos y el secado en el túnel de secado durante 8 horas a 50 °C. Mediante la humidificación intensiva de la matriz de cuero a un contenido de agua > 50 %, se logró un reacondicionamiento de la fibra. A continuación se volvió a secar la matriz de cuero hasta un contenido de agua inferior al 15 % mediante tecnología de vacío a 60 °C durante 1-2 minutos y se secó durante al menos 8 horas a 40 °C. El reblandecimiento intensivo de la fibra se llevó a cabo por medio de una máquina comercial de ablandamiento continuo con herramientas de pernos y es una operación preparatoria para el revestimiento de la superficie (acabado).
- 10 El acabado consistió en una mezcla de polímeros finamente divididos de aproximadamente 40 % de contenido de agente activo y dispersiones de poliuretano finamente divididas de aproximadamente 30 % de contenido de agente activo (emulsión de poliuretano modificado/copolímero de acrilato), que obtuvieron su coloración mediante la adición de dispersiones de pigmentos inorgánicos. Se mezclaron 400 partes de la mezcla de aglutinante con 100 partes de pigmentos inorgánicos y 350-400 partes de agua. La mezcla de aglutinante se aplicó sobre la superficie del cuero 2-3 veces (107,6-161,4 g/metro cuadrado de cuero) por medio de una máquina de pulverización rotatoria comercialmente disponible y luego se sometió a tratamiento con una máquina de planchado continuo a 80 °C. Esta operación se repitió 3 veces. Por medio de un recubrimiento intermedio de una sola vez con un barniz de emulsión acuosa a base de poliuretano con un contenido de agente activo del 25 % de aproximadamente 107,6 gr/metro cuadrado de cuero, la película de acabado se ajustó con fuerza media.
- 15
- 20 Posteriormente, se planchó con una máquina de planchar a aproximadamente 80 °C. Mediante un ablandamiento repetitivo por medio de una máquina de ablandamiento continuo se logró un aflojamiento intensivo de la fibra, lo que representa un tratamiento preliminar para el batanado en barril. El proceso de trabajo de batanado es decisivo para la expresión del grano y la superficie de cuero resultante de este (óptica de retracción).
- 25 La introducción continua de humedad durante 2 horas en el barril (1,5 m de ancho, 2 m de altura), (40 litros de agua/70 piezas de cuero) y, al mismo tiempo, el trabajo mecánico giratorio a al menos 18 rpm garantizó el acondicionamiento de la fibra. Después de un período de 3 horas, se inició la extracción sistemática de la humedad hasta un contenido de agua del 25 % del cuero, mientras se mantiene el mecanizado mecánico durante 6 a 8 horas, lo que determina el tamaño de grano de la imagen de contracción al tiempo que determina el agarre (la firmeza y las denominadas grietas del cuero acabado).
- 30 Un acondicionamiento posterior en el túnel de secado a 40 °C durante 2 horas y el descenso del contenido de agua del cuero por debajo del 15 % fija la imagen de grano.
- 35 La fijación final de los granos de contracción se logró mediante la aplicación una dispersión de poliuretano (aproximadamente al 30 %), acuosa, finamente dividida, de 2-isocianato reticulado en una proporción de mezcla de 30 partes de aglutinante en 100 partes de agua con una cantidad de aplicación de al menos 107,6 mg/metro cuadrado de cuero por medio de una máquina de pulverización giratoria disponible comercialmente.
- La contracción de la piel de ternera así obtenida muestra predominantemente una superficie estructurada homogéneamente como se muestra en la Figura 2A.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para producir la contracción del cuero, que comprende los siguientes pasos:

- 5 a) el lavado de al menos una piel curtida con cromo (Chromwetblue) en una solución de lavado que contenga aproximadamente un 200 % (p/p) de agua y aproximadamente un 0,2 % (p/p) de un tensioactivo no iónico;
- b) la neutralización de la piel tratada en una solución neutralizadora que contenga aproximadamente un 100 % (p/p) de agua, aproximadamente un 1,5 % (p/p) de formiato de sodio y aproximadamente un 3 % (p/p) de bicarbonato de sodio;
- 10 c) el engrasado preliminar, que comprende la incubación de la piel con aproximadamente un 0,5 % (p/p) de solución de un éster de ácido graso, aproximadamente un 2 % (p/p) de un agente polimérico de curtido y aproximadamente un 20 % (p/p) de solución de un agente de recurtido;
- d) el teñido de la piel en una solución de teñido que comprende aproximadamente un 50 % (p/p) de agua, aproximadamente un 1,5 % (p/p) de amoníaco y colorante aniónico;
- 15 e) el engrasado mediante la adición de aproximadamente un 100 % (p/p) de agua y un 4,5 % (p/p) de mezcla de engrasado, en donde esta mezcla de engrase comprende un 45 % (p/p) de parafinas de cadena larga y un 55 % (p/p) de aceites sulfitados;
- f) la fijación mediante la adición de aproximadamente un 3,5 % (p/p) de ácido fórmico;
- g) el ajuste del tono final mediante la transferencia de la piel a una solución de tóner de aproximadamente un 200 % (p/p) de agua con un tinte aniónico del tipo ácido que no necesita mordiente;
- 20 h) la fijación mediante la adición de aproximadamente un 0,5-1,0 % (p/p) de ácido fórmico;
- i) el lavado de la piel en aproximadamente un 200 % (p/p) de agua;
- j) el secado la piel;
- 25 k) la aplicación de una solución de mezcla de aglutinantes que comprende una mezcla de aglutinantes y una dispersión de pigmento inorgánico en una relación de 4:1, en donde la solución de mezcla aglutinante comprende alrededor de un 40 % (p/p) de una dispersión de poliuretano finamente dividido y alrededor de un 30 % (p/p) de una emulsión de copolímero de poliuretano/acrilato modificado;
- l) la aplicación de un barniz en emulsión acuosa a base de poliuretano que tiene un contenido de agentes activos de aproximadamente un 25 % (p/p);
- m) el planchado y el ablandado de la piel;
- 30 n) el abatanado de la piel con suministro continuo de humedad;
- o) la deshumidificado de la piel hasta un contenido de humedad de aproximadamente un 25 % (p/p) en la piel;
- p) el acondicionamiento de la piel y la reducción del contenido de humedad a aproximadamente un 15 % (p/p) o menos; y
- 35 q) la aplicación de una solución de fijación que comprende aproximadamente un 30 % (p/p) de dispersión de poliuretano, en donde el uretano es 2-isocianato reticulado y la relación de mezcla de aglutinante-agua es de 3 partes:10 partes, con lo que se obtiene el cuero de grano contraído

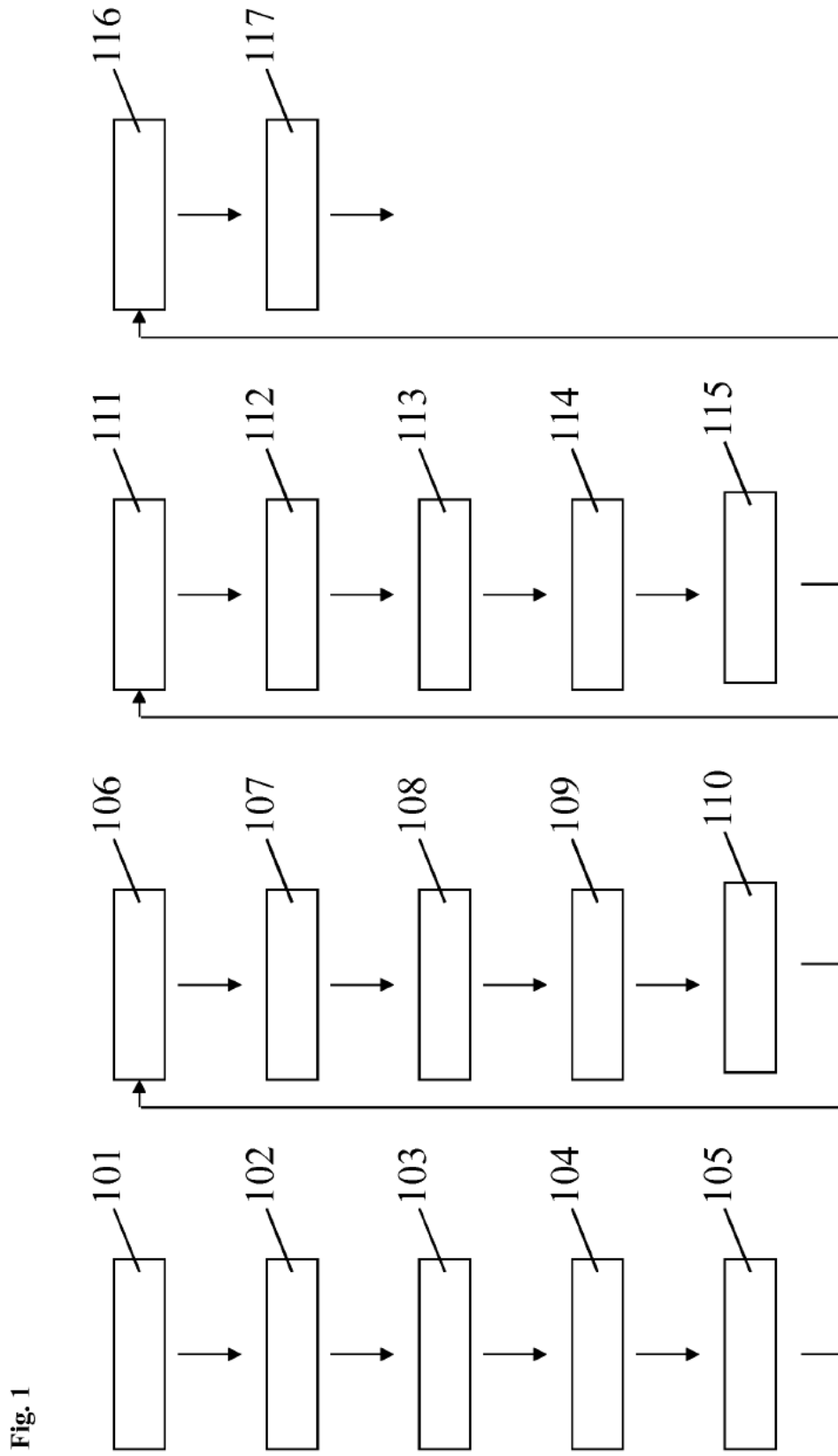
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el cuero de grano contraído tiene un grosor de 2 a 3 mm, preferentemente de 2,3 a 2,5 mm.

40 3. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en el que los pasos a) y d) se llevan a cabo en un recipiente giratorio a aproximadamente 12 rpm.

4. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el lavado en el paso a) se lleva a cabo a aproximadamente 40 °C durante aproximadamente 30 min.

45 5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la neutralización en el paso b) se lleva a cabo a aproximadamente 40 °C durante aproximadamente 150 minutos y en la solución se alcanza un pH final superior a pH 6,0.

- 5 **6.** Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el tiempo de incubación para incubar la piel en el paso c) es aproximadamente 60 minutos con una solución con aproximadamente un 0,5 % (p/p) de un éster de ácido graso, aproximadamente 40 minutos con una solución con aproximadamente un 2 % (p/p) de un agente polimérico de curtido y aproximadamente 60 minutos con una solución con aproximadamente un 20 % (p/p) de un agente de recurtido.
- 7.** Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el teñido en el paso d) se aplica a aproximadamente 20 °C durante aproximadamente 60 min.
- 8.** Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el engrasado en el paso e) se lleva a cabo durante aproximadamente 40 minutos.
- 10 **9.** Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el fijado en el paso f) se lleva a cabo durante aproximadamente 60 minutos.
- 10.** Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 en el que el ajuste de tono final en el paso g) se lleva a cabo durante aproximadamente 60 minutos a aproximadamente 50 °C.
- 15 **11.** Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que el fijado en el paso h), se lleva a cabo durante aproximadamente 20 minutos y en la solución se alcanza un valor de pH final de entre 3,5 y 3,6.
- 12.** Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 en el que el paso i) se lleva a cabo durante aproximadamente 10 minutos a aproximadamente 20 °C.
- 20 **13.** Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que el secado en el paso j) comprende un paso, en el que la piel se exprime y se extiende, se lleva a cabo un secado preliminar a aproximadamente 60 °C durante aproximadamente 3 min usando vacío, y finalmente se seca a aproximadamente 50 °C durante aproximadamente 8 h.
- 25 **14.** Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el que el abatanado en el paso n) se lleva a cabo durante aproximadamente 2 horas y la deshumidificación en el paso o) se lleva a cabo durante aproximadamente 6 a 8 horas en un recipiente giratorio a aproximadamente 18 rpm durante aproximadamente 10 minutos a aproximadamente 20 °C.
- 15.** Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en el que el acondicionamiento en el paso p) se realiza durante aproximadamente 2 horas a aproximadamente 40 °C.



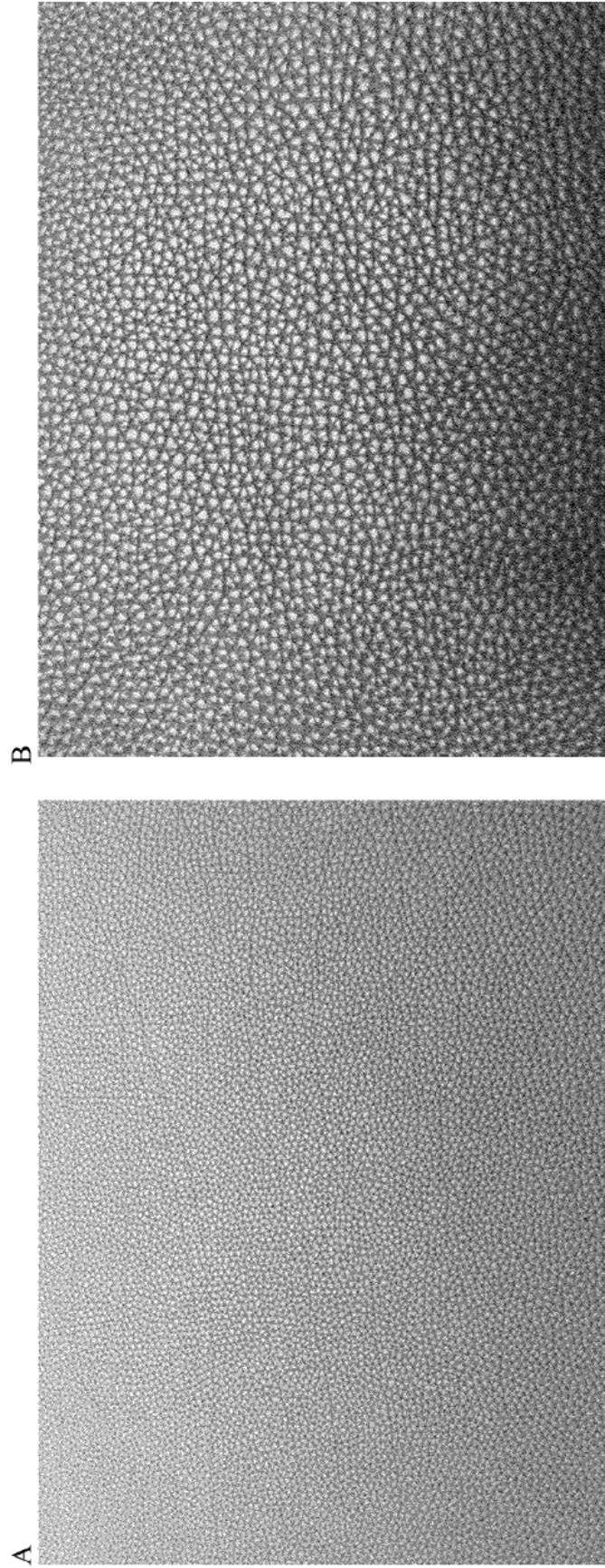


Fig. 2