

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 748 689**

51 Int. Cl.:

**C14C 1/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.10.2015 PCT/IB2015/057529**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.04.2016 WO16051378**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.10.2015 E 15791362 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.07.2019 EP 3201364**

54 Título: **Método de tratamiento de pieles**

30 Prioridad:

**01.10.2014 BE 201405004**

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

**17.03.2020**

73 Titular/es:

**VAN QUATHEN, PIET (50.0%)  
Kortrijksepoortstraat 138  
9000 Gent, BE y  
VANCAUWENBERGHE, FRANK (50.0%)**

72 Inventor/es:

**VAN QUATHEN, PIET y  
VANCAUWENBERGHE, FRANK**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 748 689 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

Método de tratamiento de pieles

## 5 Área de aplicación de la Invención

La presente invención se refiere, en general, al tratamiento de pieles de animales. La invención se refiere además a un método de tratamiento de pieles.

10

La invención se usa sobre todo en la industria del cuero.

## Antecedentes de la Invención

15

Durante miles de años, la gente ha tratado las pieles de los animales para usar estas en diferentes objetos. El proceso más común de tratamiento de pieles de animales para el uso de las mismas es el curtido de las pieles en cuero. Durante el curtido de la piel, las proteínas en la piel se vuelven insolubles. Frecuentemente, durante el curtido, se usan polímeros hidrolizables de ácido gálico o catequinas como sustancias de curtido. Después del curtido, se llevan a cabo diversas etapas secundarias de tratamiento tales como prensado, desengrasado, blanqueo y secado.

20

El curtido convencional es un proceso demostrado que da pieles utilizables. Sin embargo, tiene la desventaja de que es un proceso que requiere tiempo y provoca una contaminación sustancial en el agua residual. Además, se requieren grandes instalaciones para realizar el proceso completamente.

25

El documento de patente GB 572 367 describe el uso de liofilización en pieles curtidas y sin curtir. En primer lugar, el documento describe el uso de liofilización en pieles curtidas para eliminar la humedad restante. En segundo lugar, el uso de liofilización en pieles sin curtir se describe aquí como un pretratamiento para el secado de las pieles. Esto garantiza un ahorro de tiempo en comparación con los procesos convencionales. Después de esta etapa, las pieles se curten como normales.

30

El documento de patente US 2 438 150 describe el efecto de la liofilización sobre las pieles sin curtir. La liofilización se usa aquí tanto antes como después del curtido convencional. Por tanto, se trata el efecto de la liofilización sobre la estructura de la fibra.

35

El documento de patente WO 2011067 780 describe el uso de liofilización en el sitio. Las pieles de animales frescas son temporalmente llevadas a un liofilizador y localmente liofilizadas. Las pieles resultantes son entonces más adecuadas para el transporte a la curtiduría final. También se garantiza durante más tiempo el almacenamiento de las pieles.

40

Los métodos descritos en los textos anteriores tienen la desventaja de que las pieles deben todavía ser tratadas usando etapas de curtido convencional. Aunque la liofilización ya ha sido descubierta como un pretratamiento para el curtido, todavía se deben seguir las etapas de curtido convencional, frecuentemente en un modo deslocalizado, que quiere tiempo y contaminante.

45

## Sumario de la Invención

Es un objeto de las realizaciones de la presente invención proporcionar un método que procese pieles y haga posible obtener pieles utilizables en un modo local, ventajoso en términos de tiempo y ecológico. El objetivo anterior se logra por las etapas según la presente invención.

50

En un primer aspecto, la presente invención proporciona un método de tratamiento de pieles, en particular pieles de animales, tales como mamíferos, aves, reptiles, anfibios o peces. El método según la invención comprende:

- Congelación de la piel antes de la liofilización de esta,
- liofilización de la piel, y
- aplicación de un material de impregnación a la piel liofilizada.

55

En las realizaciones del primer aspecto, la invención propone un método en donde pieles de animales se tratan de tal forma, durante un largo periodo de tiempo, que no muestren signos de descomposición y sean utilizables para aplicaciones adicionales. Un "largo periodo de tiempo" significa que las pieles no se descomponen durante varios años. El término "utilizable para otras aplicaciones" significa que las pieles tratadas de esta forma se pueden usar además para diferentes aplicaciones, por ejemplo, para objetos tales como zapatos, prendas de vestir, aplicaciones para interiores, etc.

60

65

El proceso se caracteriza por que la piel de animal, libre de carne y grasa, se congela primero y luego se lleva a un liofilizador, o se congela en el liofilizador antes de que empiece la liofilización. Durante un periodo suficiente, la piel se liofiliza tal que la humedad se retire casi completamente de la piel de animal mediante sublimación. Entonces, la piel está completamente seca. Luego se pone en contacto el material resultante con un material de impregnación

antes de que pueda reabsorber humedad. Este material de impregnación llena las cavidades obtenidas por la liofilización.

5 Es una ventaja de seguir el método según la presente invención que es particularmente adecuado para tratar pieles de animales en una manera rápida y eficiente. Esto puede tener lugar en un método localizado, en donde todas las etapas se llevaron a cabo en un sitio físico. Además, es un método ecológico, en donde se produce poca agua residual. Así, el proceso es adecuado para su uso en diversas localizaciones. En el sitio donde los animales se sacrifican o el pescado se filetea, una instalación compacta puede suministrar pieles utilizables muy eficientemente en términos de tiempo. A este respecto, este proceso tiene la ventaja con respecto a los procesos convencionales en que se puede usar en muchos sitios diferentes y que las muchas etapas deslocalizadas se pueden realizar en un sitio.

15 Liofilizando la piel, se obtiene una estructura de fibra seca. A diferencia del curtido convencional donde la estructura de fibra original se daña para hacer el cuero flexible, en un método según la presente invención, la liofilización retira la humedad de la piel, pero sigue en su sitio la estructura de la fibra. Las cavidades en esta estructura de fibra se llenan o recubren entonces con material de impregnación.

20 La estructura de fibra de la piel se puede influir por la elección adecuada de los parámetros de proceso. La liofilización solo garantiza un daño limitado a la estructura de la fibra. La liofilización permite que se retenga la integridad de las fibras, en comparación con el curtido convencional, donde esto no es el caso y se daña la estructura de la fibra.

25 La liofilización e impregnación según la presente invención permiten la eliminación de las etapas de curtido convencional. Es una característica particular de las realizaciones de la presente invención que la liofilización de la piel sustituye las etapas de curtido convencional. En otras palabras, según la presente invención, no es necesario realizar etapas de curtido convencional, además de la liofilización, para obtener un producto estable y sin descomposición. Las ventajas de esto son dobles: en primer lugar, la liofilización es una etapa que requiere mucho menos tiempo que el curtido, y en segundo lugar la liofilización es mucho menos contaminante.

30 La etapa de congelación previa de la piel antes de la liofilización determina el tamaño de los poros que estarán presentes en la piel liofilizada. Si la piel no se congela en una etapa precedente, sino que se liofiliza directamente, no se produce la red de poros en la piel liofilizada. Mediante la congelación antes de la liofilización, se producen poros o cavidades en la piel. Estos garantizan un engrosamiento del material, por ejemplo un engrosamiento de aproximadamente dos veces el espesor original. La rápida congelación y las bajas temperaturas dan poros más pequeños que la lenta congelación y las altas temperaturas. Esto significa que, mediante la elección de parámetros de proceso para la etapa de congelación precedente opcional, se pueden crear poros con diferentes dimensiones en la piel, que afectan las propiedades físicas de la piel finalmente tratada, tales como la transparencia, resistencia a la tracción, resistencia al cizallamiento y flexibilidad. Las dimensiones de los poros formados también determinan qué medio de impregnación se puede usar. La formación de poros beneficia la tratabilidad de la piel, entre otras cosas, debido al aumento de la estirabilidad y la flexibilidad. Una piel que no ha sido previamente congelada es menos estirable y menos flexible. Además, una piel que ha sido congelada antes de la liofilización es menos susceptible a arrugarse.

45 En las realizaciones de la presente invención, por ejemplo, la piel se puede liofilizar primero, siendo sumergida en nitrógeno líquido. La ventaja de esto es que esta etapa es fácil de realizar, en donde el enfriamiento tiene lugar muy rápidamente a una baja temperatura, que conduce a poros pequeños. Alternativamente, la piel que se va a tratar se puede llevar primero a una sala fría. El tamaño de los poros formados dependerá del tipo de piel, la temperatura de la sala fría y la velocidad con la que se enfría la piel.

50 En un método según las realizaciones de la presente invención, la liofilización puede tener lugar a una temperatura entre  $-20^{\circ}\text{C}$  y  $-180^{\circ}\text{C}$ , por ejemplo entre  $-20^{\circ}\text{C}$  y  $-80^{\circ}\text{C}$ . Preferentemente, la piel se liofiliza hasta una temperatura que es al menos  $10^{\circ}\text{C}$  más fría que la temperatura de la piel al comienzo de la liofilización, por ejemplo, a una temperatura que es al menos  $10^{\circ}\text{C}$  más fría que la temperatura de la piel ultracongelada.

55 La liofilización puede tener lugar a baja presión, en donde la baja presión es preferentemente inferior a 15 mbar. Cuanto más baja sea presión, más baja será la temperatura durante la etapa de liofilización.

60 Así, la liofilización se lleva a cabo durante un intervalo de tiempo que es suficiente para llevar la fracción restante de humedad en la piel hasta menos de 8 % del peso total de la piel antes de la liofilización.

La duración de la liofilización se puede reducir reduciendo la baja presión y/o reduciendo la temperatura.

65 El material de impregnación se puede aplicar a la piel liofilizada de cualquier manera adecuada. Los ejemplos son aplicación (550) del material de impregnación en un baño, si procede bajo presión, y/o aplicación (550) de la impregnación a la piel por atomización, y/o aplicación (550) del material de impregnación frotando sobre la piel, y/o aplicación (550) del material de impregnación a la piel mediante una aplicación de espuma. Algunos materiales de

impregnación se pueden aplicar a la piel más fácilmente mediante una etapa de temperatura, por ejemplo, se pueden aplicar aceites y ceras a una piel precalentada, por lo que son más fluidos o viscosos y, por consiguiente, más fáciles de extender en la piel, donde endurecen nuevamente o se vuelven menos viscosos.

5 Después de la aplicación del material de impregnación, se puede prensar la piel impregnada. En primer lugar, esto prensa el material de impregnación en la piel, y en segundo lugar retira cualquier exceso de material de impregnación.

10 Según las realizaciones de la presente invención, el material de impregnación se aplica como máximo 2 horas, preferentemente como máximo 30 minutos, preferentemente inmediatamente después de la liofilización. Cuanto más próxima sea seguida la etapa de liofilización por la etapa de impregnación, menos humedad se absorberá otra vez por la piel liofilizada. En una realización particularmente ventajosa, la liofilización y la impregnación tienen lugar en el mismo aparato, de manera que las etapas pueden ir estrechamente seguidas la una de la otra. Esto tiene la ventaja secundaria de que la etapa de impregnación se puede llevar a cabo en la misma sala, si procede a presión. Es  
15 incluso más ventajoso si la etapa de congelación preliminar opcional se lleva a cabo en la misma sala. Entonces no se requiere transporte entre la sala fría donde tiene lugar la congelación y la sala en la que tiene lugar la liofilización, y la piel ultracongelada tiene, por consiguiente, la temperatura más baja al comienzo de la liofilización. La presente invención también proporciona un aparato en el que se pueden llevar a cabo preferentemente la etapa de liofilización y la etapa de impregnación dentro de la misma sala.

20 En las realizaciones de la presente invención, el material de impregnación puede comprender uno o más de los siguientes componentes: acrilatos, poliácridatos, poliésteres, poliuretanos, materiales de silicona, poli(alcoholes vinílicos), poli(acetatos de vinilo), poli(cloruros de vinilo), resinas sintéticas, derivados de almidón, aceites, resinas naturales y ceras naturales. La elección de un material de impregnación adecuado se determina, entre otras cosas, por el uso propuesto. Añadiendo silicona adicional, por ejemplo, se puede obtener una mejor unión y el material final es más hidrófobo. Se pueden añadir agentes funcionales al material de impregnación, tales como colorantes, fragancias y/o dispersiones de acrilato.

25 En las realizaciones de la presente invención, la piel se puede fijar antes de la liofilización y/o antes del enfriamiento. Esto ayuda a contrarrestar el encogimiento debido a la liofilización.

Se puede usar un método según las realizaciones de la presente invención en diversos tipos de pieles, por ejemplo, sobre una piel con un espesor entre 200 y 1000 micrómetros.

35 En las realizaciones de la presente invención, se puede poner en remojo una piel antes de ser enfriada y/o fijada. Esto puede ser el caso, por ejemplo, después del descamado de la piel. Durante el remojo, se abren las fibras de la piel (es decir, se hinchan los espacios entre las fibras). Usando materiales de remojo adecuados, se obtiene una piel más gruesa. La piel se puede hinchar, por ejemplo, hasta un espesor que es 3, 4 o 5 veces más grueso que el espesor de la piel antes del remojo. Después de llevar a cabo las diferentes etapas de tratamiento, esto da una piel  
40 más suave y lanosa (por ejemplo, ante). Es concretamente una ventaja de las realizaciones de la presente invención que con la liofilización se retiene el espesor de la piel. Los ejemplos de posibles materiales de remojo son etoxilatos de alcohol graso y étersulfatos de alcohol graso VAE.

45 En un segundo aspecto, la presente invención proporciona una piel tratada obtenida usando el método según las realizaciones del primer aspecto.

Los aspectos específicos y preferidos de la invención se resumen en las reivindicaciones independientes y dependientes adjuntas. Las características de las reivindicaciones dependientes se pueden combinar con características de las reivindicaciones independientes y con características de reivindicaciones dependientes  
50 adicionales como se indica y no simplemente como se presenta explícitamente en las reivindicaciones.

Para resumir la invención y las ventajas logradas en relación con el estado de la técnica, ciertos objetivos y ventajas de la invención son como se han descrito anteriormente. Se debe entender, sin embargo, que no es necesario que todos estos objetivos o ventajas se obtengan por cada realización específica de la invención. Así, por ejemplo, los  
55 especialistas pueden encontrar que la invención se puede incorporar o integrar de un modo que logra u optimiza una ventaja de un grupo de ventajas como se expone brevemente en el presente documento, sin lograr necesariamente otros objetivos o ventajas que pueden ser brevemente expuestos o sugeridos en el presente documento.

60 Los aspectos anteriores y otros aspectos de la invención serán claros y se explicarán con referencia a la(s) realización (realizaciones) descrita(s) a continuación.

#### Breve descripción de las figuras

La invención se describirá ahora más como un ejemplo con referencia a las figuras adjuntas.

65 La Figura 1 es una sección transversal de una piel de salmón liofilizada según las realizaciones de la invención. La piel de salmón se enfría primero hasta -20° C y luego se liofiliza a una temperatura más baja de

-40° C como se describe en el Ejemplo 1. No se llevó a cabo impregnación posterior con un medio de impregnación. La fotografía muestra claramente la dermis (1) y la epidermis (2) del pez. Es visible la estructura esponjosa con orificios (3) de la dermis y la epidermis.

La Figura 2 es una sección transversal de una piel de salmón liofilizada como se muestra en la Figura 1. La piel de salmón se ha impregnado posteriormente con un medio de impregnación según el Ejemplo 1. La fotografía muestra ligeramente menos claramente la dermis (1) y la epidermis (2) del pez. También se puede ver que se han llenado completamente los orificios de la estructura esponjosa.

La Figura 3 es una sección transversal de una piel de salmón que se ha congelado y luego liofilizado según las realizaciones de la presente invención. Esta piel de salmón se ha impregnado posteriormente con un medio de impregnación según el Ejemplo 2. La fotografía muestra claramente la dermis (1) y la epidermis (2) del pez. También se puede ver que los orificios de la estructura esponjosa (3) están libres y más abiertos que en la Figura 1.

La Figura 4 es una sección transversal de una piel de salmón. La piel de salmón se fija y se liofiliza directamente a -40° C. No ha tenido lugar enfriamiento previo hasta -20° C. En la fotografía es evidente que están presentes la dermis (1) y la epidermis (2) del pez. También es evidente que no está presente la estructura esponjosa con orificios (3) de la dermis y la epidermis.

La Figura 5 muestra las diversas posibles etapas de un método de tratamiento de pieles según las realizaciones de la presente invención.

La Figura 6 es una sección transversal de una piel de salmón liofilizada según las realizaciones de la invención. Esta piel de salmón se ha enfriado primero hasta -20° C y luego se ha liofilizado a una temperatura más baja de -40° C como se describe en el Ejemplo 1. Todavía no se ha llevado a cabo impregnación posterior con un medio de impregnación. La fotografía muestra claramente la dermis (1) y la epidermis (2) del pez. Además, es visible la estructura esponjosa con orificios (3) de la dermis y la epidermis.

Las figuras son simplemente esquemáticas y no limitantes. Las dimensiones de algunas partes en las figuras pueden estar exageradas y no se muestran a escala para fines ilustrativos. Las dimensiones y dimensiones relativas no corresponden necesariamente a las realizaciones reales de la invención.

Los números de referencia en las reivindicaciones no se deben interpretar como limitantes del alcance de protección.

Los mismos números de referencia en las diferentes figuras se refieren a los mismos elementos o elementos equivalentes.

#### Descripción detallada de realizaciones ilustrativas

La presente invención se describirá en relación con las realizaciones particulares y con referencia a ciertos dibujos, sin embargo, la invención no se limita a estos, sino que se limita simplemente por las reivindicaciones.

Los términos primero, segundo, y similares, en la descripción y las reivindicaciones se usan para distinguir elementos equivalentes y no necesariamente para describir un orden en tanto tiempo como espacio, ni en prioridad, o en cualquier otra forma. Se debe entender que los términos usados de esta forma en ciertas circunstancias son intercambiables y que las realizaciones de la invención descritas en el presente documento son adecuadas para trabajar en un orden diferente al aquí descrito o mostrado.

Además, los términos superior, inferior, arriba, abajo, y similares, en la descripción y las reivindicaciones se usan para fines descriptivos y no necesariamente para describir posiciones relativas. Se debe entender que los términos que se usan aquí en ciertas circunstancias pueden ser mutuamente intercambiados, y que las realizaciones de la invención descritas en el presente documento también son adecuadas para trabajar en otras orientaciones distintas a las aquí descritas o mostradas.

Se debe observar que el término "comprende", como se usa en las reivindicaciones, no se debe interpretar como restringido a los medios descritos a partir de aquí; este término no excluye otros elementos o etapas. Se debe interpretar, por tanto, como que especifica la presencia de dichas características, valores, etapas o componentes a los que se hace referencia, pero no excluye la presencia o adición de una o varias de otras características, valores, etapas o componentes o grupos de los mismos. Por tanto, el alcance de la expresión "un dispositivo que comprende los medios A y B" no se debe limitar a dispositivos que simplemente consisten en los componentes A y B. Significa que, en relación con la presente invención, A y B son los únicos componentes relevantes del dispositivo.

Referencia en toda esta memoria descriptiva a "una realización" significa que un rasgo, estructura o característica específico descrito a propósito de esta realización está contenido en al menos una realización de la presente invención. Así, el uso del término "en una realización" en diversos puntos en toda la memoria descriptiva no siempre necesita referirse necesariamente a la misma realización, pero puede. Por tanto, los rasgos, estructuras o características específicos se pueden combinar entre sí de cualquier manera adecuada, como será evidente para el experto medio basándose en esta publicación, en una o más realizaciones.

Similarmente, se debe apreciar que en la descripción de las realizaciones a modo de ejemplo de la invención, características diferentes de la invención se agrupan algunas veces juntas en una única realización, figura o descripción de la misma con el objetivo de optimizar la divulgación y ayudar con el entendimiento o uno o más de los diversos aspectos inventivos. Este método de divulgación no se debe interpretar como que refleje una intención de que la invención requiere más características que sean explícitamente establecidas en cada reivindicación. Por tanto, como muestran las siguientes reivindicaciones, los aspectos inventivos se encuentran en menos de la totalidad de las características de cualquier realización individual previamente desvelada. Por tanto, las reivindicaciones que siguen a la descripción detallada se incluyen por este documento explícitamente en esta descripción detallada, con cada reivindicación independiente como una realización separada de la presente invención.

Por tanto, mientras que algunas realizaciones descritas en el presente documento incluyen algunas, pero no otras, características contenidas en otras realizaciones, se considera que las combinaciones de características de diferentes realizaciones se encuentran dentro del alcance de la invención y forman diferentes realizaciones, como se entenderá por el experto. Por ejemplo, en las siguientes reivindicaciones, cualquiera de las realizaciones descrita se puede usar en cualquier combinación.

En la descripción proporcionada aquí, se enfatizan numerosos detalles específicos. También se debe entender que las realizaciones de la invención se pueden formar sin estos detalles específicos. En otros casos, métodos, estructuras y técnicas bien conocidos no se muestran con detalle, para mantener limpia la descripción.

#### DEFINICIONES

Una piel de animal en el contexto de la presente invención es la dermis y la epidermis (con posible pelo) de un animal. No está presente residuo de carne y/o grasa. Las pieles de animal pueden proceder de mamíferos, aves, reptiles, anfibios o peces.

El curtido de las pieles de animal en el contexto de la presente invención significa el proceso convencional en donde las proteínas en la piel de animal se convierten en insolubles por la aplicación de polímeros hidrolizables.

La liofilización es un proceso en donde el fluido presente en una sustancia a secar se convierte a baja temperatura en cristales de hielo que luego subliman en aire muy seco. En las realizaciones de la presente invención, los cristales de hielo ya están formados por la congelación previa de la piel. En la siguiente etapa, durante la liofilización, subliman los cristales de hielo formados. La liofilización en el contexto de la presente invención significa el proceso por el que una piel de animal se liofiliza en un liofilizador hasta que la piel esté completamente seca. Completamente seca en el contexto de la presente invención significa que la piel de animal solo tiene una fracción residual de humedad entre 0 y 8 % del peso total.

Impregnación en el contexto de la presente invención significa la penetración de un material, en el contexto de la presente invención una piel liofilizada, con otra sustancia, en el contexto de la presente invención un material de impregnación. El material de impregnación puede ser, por ejemplo, pero la invención no se restringe a esto, una resina tal como, por ejemplo, un acrilato, un poliuretano o una silicona. Fluidos de baja viscosidad con propiedades de endurecimiento se pueden considerar material de impregnación. Normalmente, en el contexto de la presente invención, esta impregnación puede tener lugar por inmersión de la piel liofilizada en una dispersión, emulsión o solución del material de impregnación.

#### EXPOSICIÓN

En un primer aspecto, la invención proporciona un método de tratamiento de pieles de animal tal que no muestren signos de descomposición durante un largo periodo y sean útiles para aplicaciones adicionales. Para lograr estas características, no se requieren otras etapas tales como el curtido convencional.

La piel de animal puede proceder, por ejemplo, de mamíferos, aves, reptiles, anfibios o peces. Según el método de la presente invención, se usan preferentemente pieles sin pelo. Preferentemente se usan pieles de peces, reptiles o aves, debido a que las pieles son más delgadas. Las pieles más delgadas requieren tiempos de liofilización más cortos.

Para obtener una piel de animal tratada, en primer lugar, se congela 530 la piel de animal. El fin es realizar la etapa de congelación 530 tan rápidamente como sea posible, de manera que los cristales de hielo formados de la humedad de la piel sean tan pequeños como sea posible. La velocidad de congelación 530 de la piel de animal depende del espesor de la piel, la masa de la piel de animal y la capacidad del ultracongelador.

Después de esta etapa de enfriamiento previo, se liofiliza 540 la piel congelada, en donde subliman los cristales previamente formados. La congelación y la liofilización de esta forma garantizan que los orificios creados en la red de la dermis y la epidermis son tan pequeños como sea posible, para reducir el daño. De esta forma, la piel de animal sigue tan flexible como sea posible.

Para realizar la liofilización 540 satisfactoriamente en el modo descrito anteriormente, se pueden llevar a cabo las siguientes etapas. Las pieles de animal se llevan preferentemente congeladas a un liofilizador. Las pieles en ese momento tienen una temperatura entre  $-1$  y  $-50^{\circ}$  C. Preferentemente, en el momento en el que se llevan al liofilizador, las pieles tienen una temperatura de entre  $-15$  y  $-30^{\circ}$  C. En el liofilizador, las pieles de animal se tratan adicionalmente a una temperatura que es al menos  $10^{\circ}$  C más fría que la temperatura inicial, preferentemente al menos  $20^{\circ}$  C más fría. De esta forma, las muestras en el liofilizador se enfrían adicionalmente hasta una temperatura de entre  $-20$  y  $-180^{\circ}$  C, tal como, por ejemplo, entre  $-20$  y  $-70^{\circ}$  C, preferentemente hasta una temperatura entre  $-30$  y  $-50^{\circ}$  C. Para garantizar que se extrae tanta humedad como sea posible de las pieles de los animales y que la piel de animal esté completamente seca, se aplica en el liofilizador una baja presión, por ejemplo, un vacío. Esta baja presión es inferior a 15 mbar durante todo el tiempo de paso completo. De esta forma, se extrae la humedad de las pieles de animal durante el tiempo de paso.

La velocidad de liofilización 540 de la piel de animal depende del espesor de la piel, la masa de la piel de animal y la capacidad del liofilizador. En una realización ventajosa de la presente invención, se usan preferentemente pieles con espesor entre 200 y 1000 micrómetros. La liofilización puede tener lugar preferentemente durante un periodo entre 0 (no incluido) y 22 horas, por ejemplo, entre 1 minuto y 8 horas, y preferentemente se completa en el plazo de 4 horas. Para una piel sencilla, la liofilización puede durar, por ejemplo, 14 horas. Para una piel doble, es decir, cuando dos pieles se colocan con sus lados internos el uno contra el otro (por ejemplo, para un pez con escamas en el exterior), esto puede durar, por ejemplo, 22 horas.

La liofilización 540 de las pieles de animal tiene lugar hasta que las pieles estén completamente secas. Esto significa que el contenido residual de humedad en la piel liofilizada es entre 0 y 8 % en peso. Preferentemente, el contenido residual de humedad es entre 0 y 2 % en peso.

El momento en el que se puede detener el liofilización se puede determinar automáticamente midiendo la humedad en el liofilizador, por ejemplo en su receptor, y parando el proceso cuando esta humedad haya disminuido hasta un valor predeterminado. Alternativamente, un usuario puede establecer por adelantado un tiempo para la duración de la liofilización, por ejemplo, basándose en el tipo de piel de animal, el peso de la piel y/u otras experiencias con la liofilización.

Durante la liofilización 540, puede ocurrir encogimiento en la piel de animal. Diversas técnicas pueden contrarrestar esto. Antes de que la piel de animal se lleve al liofilizador, se enfría 530, por ejemplo, sumergiéndola en nitrógeno líquido. Si procede, la piel de animal se fija 520 durante la liofilización. Preferentemente, no es necesaria esta última técnica.

Durante la liofilización, las pieles de animal en el liofilizador no hacen preferentemente contacto físicamente entre sí. Esto se puede lograr suspendiendo las pieles por separado entre sí o proporcionando placas sobre las que se pueden tender las pieles de animal. Sin embargo, si las pieles se introducen en el liofilizador en parejas, entonces preferentemente sus caras internas (para un pez: las caras sin escamas) se colocan una frente a la otra.

El resultado de la congelación y luego la liofilización de una piel de salmón se ilustra en la Figura 1. La piel de salmón ilustrada se enfrió primero hasta  $-20^{\circ}$  C y luego se liofilizó a una temperatura más baja de  $-40^{\circ}$  C como se describe a continuación en el Ejemplo 1. No se llevó a cabo posteriormente impregnación con un medio de impregnación. La fotografía muestra claramente la dermis 1 y la epidermis 2 del pez. Además, es visible la estructura esponjosa con orificios 3 de la dermis y la epidermis, siendo los orificios formados por la pre congelación y la liofilización.

Según las realizaciones de la invención, las pieles de animal se impregnan en el plazo de un corto tiempo después de la liofilización 540, por ejemplo en el plazo de 2 horas. La impregnación 550 puede tener lugar por inmersión de la piel de animal liofilizada en el material de impregnación, en donde la piel liofilizada absorbe el material de impregnación. Esta absorción puede tener lugar llenando las diversas cavidades que se han producido en la piel de animal por la liofilización o, en el caso de algunas pieles de animal, por interacción de la piel de animal con el material de impregnación. Para lograr una mejor impregnación 550, se puede aplicar una presión, por ejemplo, una presión entre 1 bar y 10 bares, por ejemplo entre 3 bares y 6 bares, en donde el medio de impregnación se prensa en la piel. Después de que la piel se haya saturado con el material de impregnación, preferentemente esta no se impregna más. Si la impregnación tiene lugar después de saturar la piel, la piel tratada puede perder resistencia. Después de sumergir la piel de animal en el baño de impregnación, se puede prensar 560 la piel de animal, por ejemplo, pasándola entre dos rodillos para retirar el exceso de material de impregnación. La combinación de inmersión y prensado también se denomina fulardado. Durante esta etapa de prensado 560, no solo se retira el exceso de material de impregnación, sino que también parte del material de impregnación se prensa en la piel de animal. La piel puede ser engrasada con una sustancia grasa, después de lo cual se absorbe la grasa y, si procede, también se prensa en la piel.

Según la presente invención, se pueden aplicar otras técnicas adecuadas para la impregnación 550, por ejemplo, atomización del material de impregnación, frotar el material de impregnación como una capa sobre la piel de animal, o aplicar el material de impregnación mediante aplicación de espuma o tecnología de plasma en la piel de animal.

En cada uno de estos métodos, es importante que se tomen medidas adecuadas (materiales y técnicas de impregnación adecuados) tal que las cavidades formadas por la liofilización 540 sean adecuadamente llenadas por el material de impregnación.

5 Según las realizaciones de la presente invención, se puede usar una combinación de los procesos de impregnación anteriormente mencionados para llevar el material de impregnación a la piel liofilizada.

10 Los materiales de impregnación adecuados según las realizaciones de la presente invención son, entre otros, poliacrilatos, poliésteres, poliuretanos, materiales de silicona, poli(alcoholes vinílicos), poli(acetatos de vinilo), poli(cloruros de vinilo), resinas sintéticas, derivados de almidón, aceites, resinas naturales, ceras naturales. También se pueden añadir agentes funcionales a estos materiales de impregnación, tales como colorantes y fragancias.

15 En particular, por ejemplo, se puede usar una dispersión de acrilato. Esto tiene la ventaja de que se absorbe fácilmente por la piel de animal liofilizada. Las pieles tratadas de esta forma también muestran entonces propiedades de resistencia suficientes para el tratamiento adicional, una alta resistencia a UV y alta resistencia a la humedad.

20 Según las realizaciones de la presente invención, en el plazo de un corto tiempo después de la liofilización 540, se impregnan las pieles de animales. Las pieles de animales liofilizadas 540 que permanecen demasiado tiempo en un entorno, con o sin humedad, siempre reabsorben humedad ambiental y tienen un mayor contenido de humedad después de un transcurso de tiempo. Como resultado, es más difícil impregnar las pieles de animales 550 de forma que se recubran o llenen todas las cavidades en el interior. En una forma preferida de la presente invención, las pieles de animal liofilizadas se impregnan 550 cuando están completamente secas, preferentemente como máximo 2 horas después de liofilización, dependiendo de las condiciones climatológicas. Preferentemente, las pieles se impregnan en el plazo de 30 minutos después de la liofilización.

25 La impregnación 550 garantiza en primer lugar que las pieles de animal tengan una cierta rigidez debido a que se llenan las cavidades en la piel de animal. Por tanto, la elasticidad y la flexibilidad de las pieles de animal liofilizadas 540 pueden ser enormemente mejoradas por la impregnación 550, que facilita el tratamiento adicional de las pieles de animal en objetos útiles. Pero sobre todo, es un beneficio importante de la impregnación de las pieles de animal liofilizadas según la invención que este método tiene un tiempo de paso muy corto, puede tener lugar localmente, y ecológicamente no implica residuos. No se necesitan llevar a cabo las etapas del curtido convencional. Con este método, se obtiene un producto con al menos las mismas propiedades que la piel curtida. Sin embargo, las pieles tratadas son más fáciles de manipular, más fuertes y más resistentes a la fisuración.

30 Según la presente invención, después de experimentar las etapas anteriores, la piel de animal es flexible, fuerte, resistente a la formación de fisuras y está libre de descomposición. Esto significa que la piel de animal es completamente tratable y se puede usar en aplicaciones adicionales, tales como, por ejemplo, pero sin limitación, utensilios, aplicaciones para interiores, prendas de vestir y en la industria automovilística.

40 Es una ventaja que la piel obtenida pueda todavía ser moldeada después, por ejemplo, rehumedeciendo la piel obtenida. Es una ventaja que la piel obtenida se pueda fijar o prensar sobre un sustrato deseado. Es, por ejemplo, posible fijar la piel obtenida alrededor de un sillín de bicicleta o alrededor de la horma de un zapato. Fijando la piel, se puede obtener la forma deseada. Esta flexibilidad de la piel se obtiene debido a que se trata según un método de la presente invención, por lo que se vuelve más gruesa, flexible y tiene más estirabilidad. La piel fijada se puede fijar por medio de acrilato o silicona al sustrato.

45 Una piel de animal tratada según las realizaciones de la presente invención puede cumplir su función en uso durante varios años, sin manifestación, por ejemplo, de descomposición y pérdida de color, a condición de que no se ponga en contacto con factores ambientales gravemente contaminantes, tales como fuerzas impacto que dañen el material.

#### 50 EJEMPLO

La invención se explicará ahora adicionalmente con referencia al siguiente ejemplo, sin estar limitada a este.

55 El primer ejemplo se refiere a un tratamiento de una piel de pescado, más específicamente una piel de salmón. El método de obtención de una piel de salmón tratada se describe a continuación, junto con las propiedades específicas del material después del tratamiento.

60 Para tratar una piel de salmón según la presente invención, primero se filetea el salmón. De la piel del pez, esto deja solo la dermis y la epidermis. Esto es una piel de salmón con escamas, pero libre de grasa y carne. La piel de salmón en este caso tenía un peso de 19 gramos y un espesor de entre 350 y 500 micrómetros. Esta piel de salmón se introdujo en un liofilizador Edward Modulyo Pirani 10. Enfriando previamente, la piel de salmón tuvo una temperatura de -20° C al introducirla en el liofilizador. La piel de salmón se liofilizó 540 a una temperatura de -40° C. Esto tuvo lugar durante 4 horas, en donde la baja presión aplicada durante todo el tiempo fue 10 mbar. Al final del proceso, el salmón estaba completamente seco con un contenido residual de humedad de 1 %. La piel de salmón después de la liofilización pesó 9 gramos.

Inmediatamente después de la liofilización 540, la piel de salmón tratada de esta forma se impregnó mediante un tratamiento de baño completo. Se introdujo la piel de salmón en un baño completo con una dispersión de acrilato que, en este ejemplo específico, consistió en 60 partes de Acrilem 374, 20 partes de xileno y 20 partes de agua.

5 Se introdujo la piel de salmón en el baño completo durante 1 hora. Así, se llenaron las cavidades dejadas por la liofilización y la superficie adoptó un aspecto tratado. El peso final de la piel de salmón tratada fue 12 gramos. La piel de salmón tratada y obtenida de esta forma se puede usar para aplicaciones adicionales. Se muestra una sección transversal de dicha piel de salmón tratada en la Figura 2. Es evidente que, en relación con la piel de salmón liofilizada tratada 540 en la Figura 1, la estructura esponjosa está completamente llena de acrilato.

10 Se probó adicionalmente la piel de salmón así obtenida de diversas formas. Se determinó la máxima resistencia a la tracción por ASTM D5035. En la dirección longitudinal del pez, se midió una fuerza media máxima de 512 N. Entonces se midió la resistencia al cizallamiento de la piel de salmón resultante. Esta se determinó usando EN 388-6.3. El máximo de resistencia media máxima al cizallamiento fue 24,6 N. Entonces se midió la abrasión según  
15 ASTM D4996-1, Martindale. La piel de salmón resultante en todas las muestras aguantó 100.000 ciclos. Un ensayo de resistencia final aplicado a la piel de salmón fue la resistencia a la perforación. La piel se probó por EN 863. La resistencia media a la perforación fue 48 N.

20 Entonces también se determinó la capacidad de absorción de la piel de salmón resultante. Esto se hizo por DIN 53923. Las muestras muestran una absorción de agua de 48,5 %, que es relativamente alta, a pesar del llenado con acrilato.

25 El segundo ejemplo se refiere al tratamiento de una piel de pescado, más específicamente una piel de salmón. El método de obtención de una piel de salmón tratada se describe más adelante, junto con las propiedades específicas del material después del tratamiento.

30 Para tratar una piel de salmón según la presente invención, primero se filetea el salmón. De la piel del pez, esto deja solo la dermis y la epidermis. Esto es una piel de salmón con escamas, pero sin grasa ni carne. La piel de salmón tuvo un peso de 50 gramos (determinado por el tamaño del trozo de la piel de salmón) y un espesor de entre 350 y 500 micrómetros. Se congeló esta piel de salmón y se introdujo en un liofilizador Edward Modulyo Pirani 10. Tras la introducción en el liofilizador, la piel de salmón tuvo una temperatura de -30° C. Se liofilizó la piel de salmón 540 a una temperatura de -50° C. Esto tuvo lugar durante 3 horas, en donde la baja presión aplicada durante todo el tiempo de paso fue 9 mbar. Al final de este proceso, la piel de salmón estaba completamente seca con un contenido residual de humedad de 1 %. Después de la liofilización 540, la piel de salmón pesó 19 gramos, ligeramente menos  
35 de la mitad.

Inmediatamente después de la liofilización 540, la piel de salmón tratada de esta forma se impregnó mediante tratamiento de baño completo. Se introdujo la piel de salmón en un baño completo con un producto de tratamiento de cuero comercial basado en aceite de parafina, Vaseline, cera de abeja y cera de palma.

40 Se introdujo la piel de salmón en el baño completo durante 1 hora. Se llenaron las cavidades dejadas por la liofilización y la superficie adoptó un aspecto tratado. El peso final de la piel de salmón tratada fue 19 gramos. La piel de salmón tratada obtenida de esta forma se puede usar para aplicaciones adicionales. Se muestra una sección transversal a través de la piel de salmón tratada en la Figura 3. Es evidente que, en relación con la piel de salmón liofilizada inicial en la Figura 1, se retiene la estructura esponjosa. Esto es debido al encerado, que no forma un recubrimiento cerrado. La piel de pescado obtenida es mucho más flexible y más suave al tacto que la piel en el  
45 Ejemplo 1.

#### COMPARACIÓN

50 La piel de salmón A descrita en esta comparación es una piel de salmón que se preparó para comparación sin ser enfriada antes de ser liofilizada. Para esto, primero se fileteó el salmón. Esto deja solo la dermis y la epidermis de la piel del pez. Esto es una piel de salmón con escamas, sin grasa ni carne. En este caso, la piel de salmón tuvo un peso de 30 gramos (peso determinado por el tamaño de la piel) y un espesor de entre 350 y 500 micrómetros. Se introdujo la piel del salmón en un liofilizador Edward Modulyo Pirani 10. Tras la introducción en el liofilizador, la piel de salmón tuvo una temperatura de 20° C. Esta piel de salmón no se enfrió previamente. Se liofilizó la piel de salmón a una temperatura de -40° C. Esto tuvo lugar durante 4 horas, donde la baja presión aplicada durante el tiempo de paso completo fue 10 mbar. Al final del proceso, la piel de salmón estaba completamente seca con un contenido residual de humedad de 1 %. Después de la liofilización, la piel de salmón todavía pesó 15 gramos, que era la mitad del peso original. Se muestra una sección transversal de la piel de salmón A en la Figura 4.

60 Para comparación, se produjo la piel de salmón B en el mismo procedimiento que se ha descrito anteriormente excepto que, antes de colocar la piel de salmón B en el liofilizador, esta piel de salmón se enfrió primero hasta una temperatura de -20° C según las realizaciones de la presente invención. La sección transversal de la piel de salmón B se puede observar en la Figura 6.

65

Hubo diferencias sorprendentes entre las pieles de salmón A y B. La piel de salmón A fue mucho más rígida y más áspera al tacto que la piel de salmón B. La piel de salmón B tuvo más de la elasticidad deseada.

5 Se probaron adicionalmente las pieles de salmón no impregnadas resultantes en relación entre sí. Se determinó la máxima resistencia a la tracción mediante ASTM D5035. En la dirección longitudinal del pez, hubo diferencias considerables en relación con los dos métodos. En la dirección longitudinal de la piel de salmón A, la fuerza promedio máxima es 604 N. En la piel de salmón B, la fuerza promedio máxima fue 348 N. Esto muestra que la piel de salmón A fue ligeramente más rígida (más difícil de deformar) que la piel de salmón B según la invención. 10 Entonces se determinó la resistencia al cizallamiento de las dos pieles de salmón con EN 388-6.3. La resistencia media máxima al cizallamiento de la piel de salmón A fue 20 N, la de la piel de salmón B 28 N. La piel de salmón A, en otras palabras, es más gruesa que la piel de salmón B y formará fisuras más fácilmente. Ambas pruebas muestran que la piel de salmón A fue más rígida y más frágil que la piel de salmón B, y, por consiguiente, más difícil de manipular y tratar. Usando el método según las realizaciones de la invención, en donde la piel se congela antes de ser liofilizada, la piel se hizo más adecuada por tratamiento adicional. Añadiendo un medio de impregnación a la 15 piel, se pueden influir adicionalmente ciertas propiedades físicas de la piel en el modo deseado (pero esto no se incluyó en el ensayo comparativo).

20 Se probó la flexibilidad de las pieles de salmón mediante ISO 7854. Se realizaron 100.000 giros en Crumpleflex y se midió la pérdida de aspecto. Fue evidente después del ensayo que la piel de salmón B solo tenía una ligera pérdida de aspecto, sin la aparición de fisuras o arrugas. A diferencia, la piel de salmón A tuvo una mayor pérdida de aspecto, en donde fueron claramente visibles arrugas permanentes y ocurrieron fisuras. Existe, por tanto, una clara diferencia entre las pieles de salmón obtenidas mediante los dos métodos.

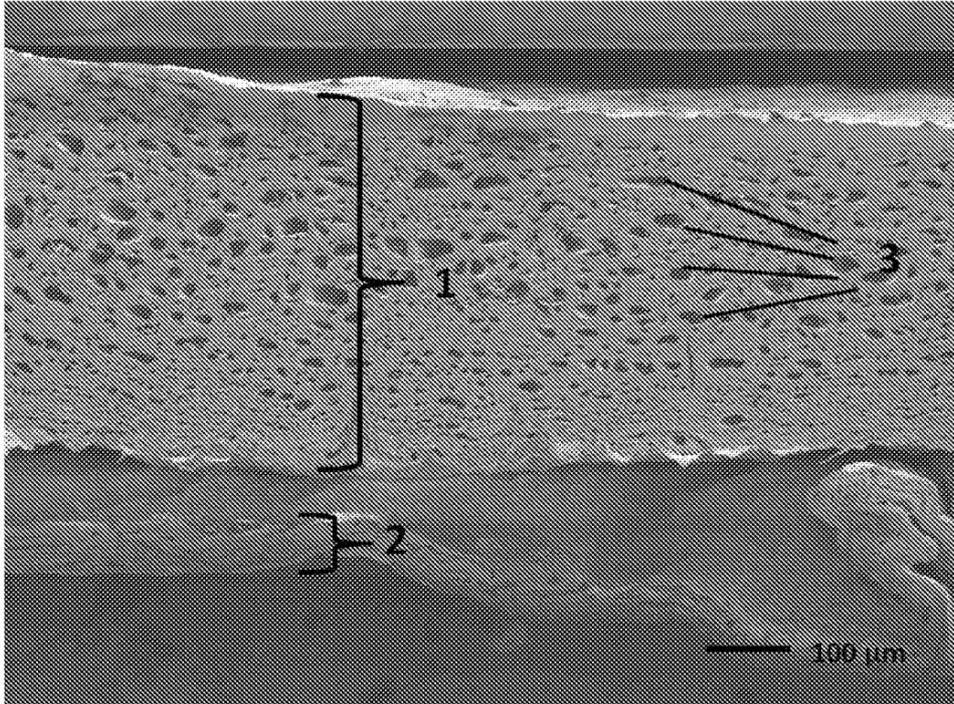
25 La Figura 5 muestra las diversas posibles etapas de un método de tratamiento de pieles según las realizaciones de la presente invención. Las etapas necesarias son liofilización (540) de la piel y aplicación (550) de un material de impregnación en la piel liofilizada. Estas etapas pueden ir precedidas por una etapa en la que se fija la piel (520) y una etapa en que se enfría la piel (530). Después de la aplicación (550) del material de impregnación, puede seguir una etapa en la que se prensa la piel (560). En esta etapa, el material de impregnación se prensa en la piel y se 30 retira el exceso de cantidad de material de impregnación.

35 Es evidente a partir de la descripción anterior que, según la presente invención, la liofilización se usa como una sustitución de las etapas de curtido convencional y no como una etapa adicional además de las etapas de curtido convencional. Aunque tanto la liofilización como las etapas de curtido convencional ya eran conocidas antes de la presente invención, en tanto que el inventor ha encontrado, nadie había visto previamente que solo se necesita realizar las etapas de liofilización para obtener una piel de animal tratada con buenas propiedades (estado de conservación, resistencia) y que las etapas de curtido convencional son entonces superfluas.

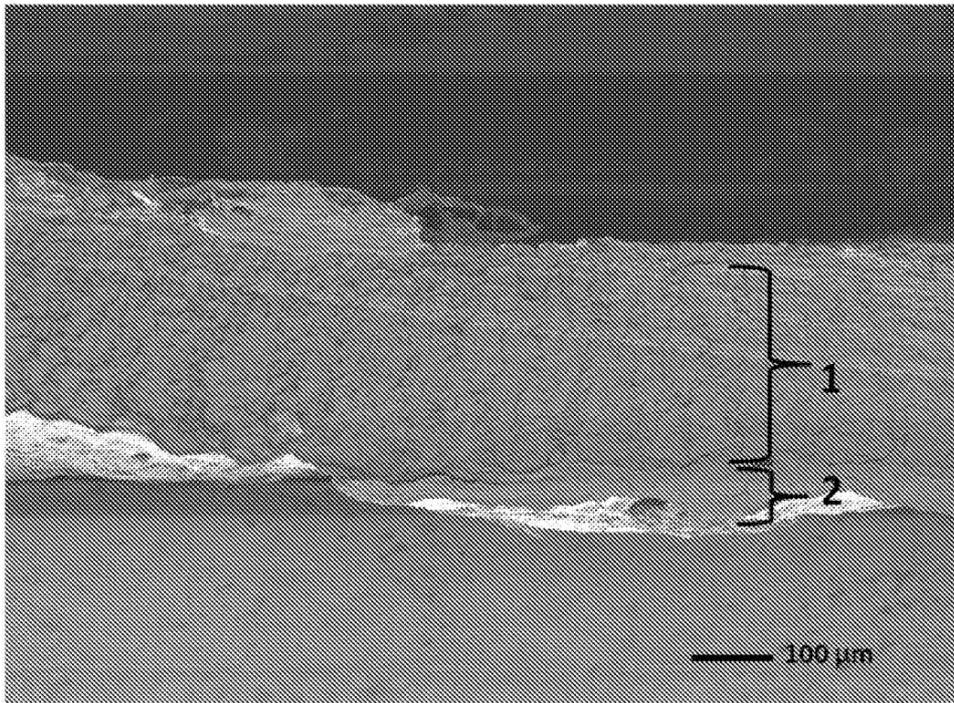
40 La descripción anterior da detalles de ciertas realizaciones de la invención. Sin embargo, será evidente que, independientemente de cómo de detallado aparezca lo anterior en el texto, la invención se puede usar de muchas formas. Se debe observar que el uso de cierta terminología en la descripción de ciertas características y aspectos de la invención no se debe considerar como que implica que la terminología en el presente documento se redefine para estar restringida a rasgos específicos de las características o aspectos de la invención con los que se asocia esta terminología.

**REIVINDICACIONES**

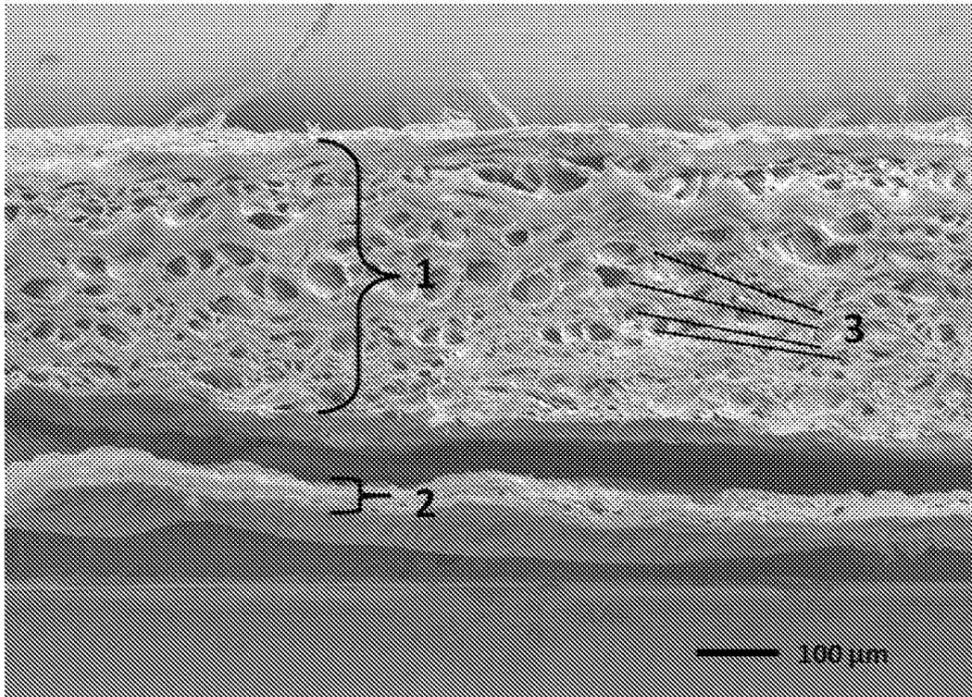
1. Un método (500) de tratamiento de piel de animal, comprendiendo el método:
  - 5 - congelación (530) de la piel de animal antes de la liofilización de esta,
  - liofilización (540) de la piel de animal,
  - aplicación (550) de un material de impregnación en la piel de animal liofilizada.
- 10 2. Un método (500) según la reivindicación 1, en donde la liofilización (540) tiene lugar a una temperatura entre -20° C y -180° C.
3. Un método (500) según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la piel de animal se enfría (530) siendo sumergida en nitrógeno líquido.
- 15 4. Un método (500) según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la piel de animal se liofiliza (540) a una temperatura que es al menos 10° C más fría que la temperatura de la piel de animal al comienzo de la liofilización.
- 20 5. Un método (500) según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la liofilización (540) tiene lugar a baja presión, en donde la baja presión es preferentemente inferior a 15 mbar.
6. Un método (500) según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la liofilización (540) tiene lugar hasta que la fracción residual de humedad en la piel de animal es inferior a 8 % del peso total de la piel de animal antes de la liofilización.
- 25 7. Un método (500) según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el material de impregnación se aplica en un baño, si procede bajo presión, (500) y/o en donde el material de impregnación se aplica (550) por atomización sobre la piel de animal, y/o en donde el material de impregnación se aplica (550) frotando sobre la piel de animal, y/o en donde el material de impregnación se aplica (550) mediante una aplicación de espuma a la piel de animal.
- 30 8. Un método (500) según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde después de la aplicación del material de impregnación, se prensa (560) la piel de animal impregnada.
- 35 9. Un método (500) según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la duración de la liofilización (540) se reduce reduciendo la baja presión o acelerando el enfriamiento.
10. Un método (500) según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el material de impregnación se aplica como máximo 2 horas, preferentemente como máximo 30 minutos, preferentemente inmediatamente después de la liofilización (550).
- 40 11. Un método (500) según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la piel de animal se fija antes de ser liofilizada.
- 45 12. Un método (500) según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el material de impregnación comprende uno o más de los siguientes componentes: acrilatos, poli(acrilatos), poliésteres, poliuretanos, material de silicona, poli(alcoholes vinílicos), poli(acetatos de vinilo), poli(cloruros de vinilo), resinas sintéticas, derivados de almidón, aceites, resinas naturales, ceras naturales.
- 50 13. Un método (500) según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde agentes funcionales tales como colorantes, fragancias y/o una dispersión de acrilato se añaden al material de impregnación.
14. Un método (500) según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la piel de animal se pone en remojo (510) antes de ser congelada (530).
- 55 15. Una piel de animal tratada usando un método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes.



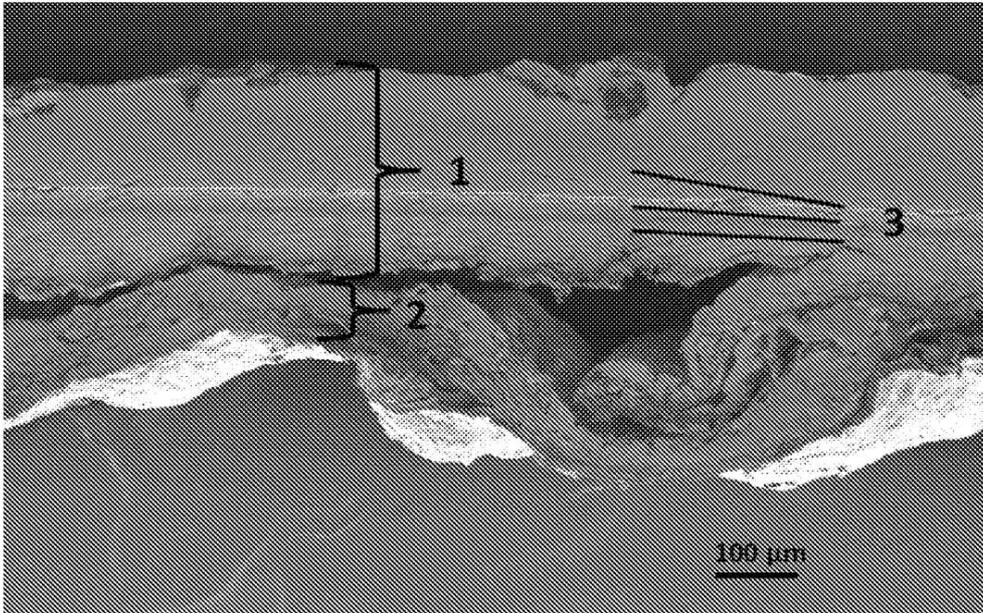
**FIG. 1**



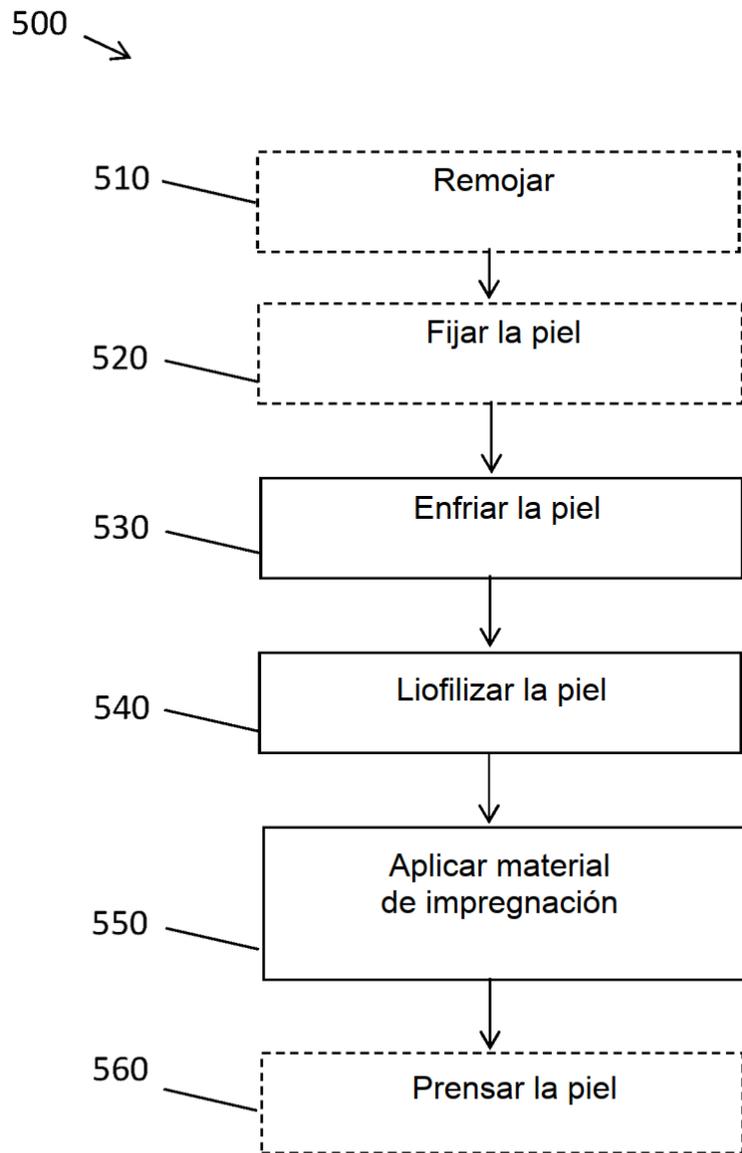
**FIG. 2**



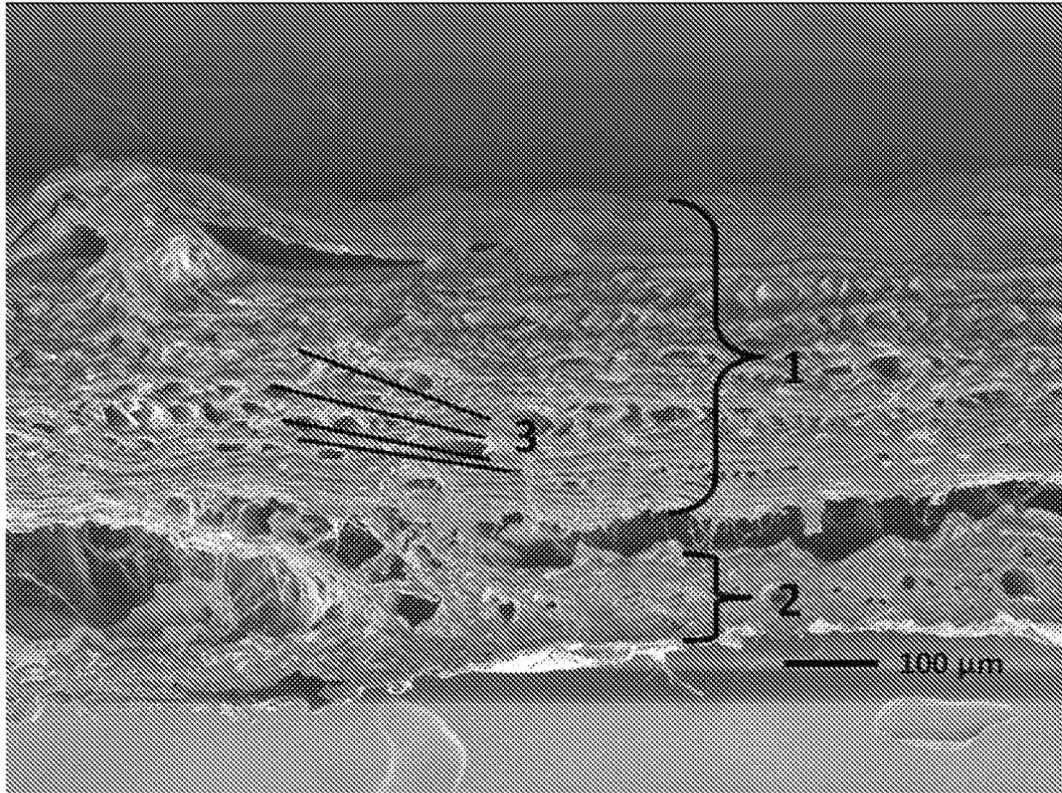
**FIG. 3**



**FIG. 4**



**FIG. 5**



**FIG. 6**