(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 368 671**

(51) Int. Cl.:
C14C 3/08 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Número de solicitud europea: **08841840 .5**
(96) Fecha de presentación: **20.10.2008**
(97) Número de publicación de la solicitud: **2205768**
(97) Fecha de publicación de la solicitud: **14.07.2010**

(54) Título: **PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE CUERO.**

(30) Prioridad:
24.10.2007 EP 07119191

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
21.11.2011

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
21.11.2011

(73) Titular/es:
BASF SE
67056 Ludwigshafen, DE

(72) Inventor/es:
GARNIER, Sebastien;
HÜFFER, Stephan;
SCHERR, Günter y
GLOCKNITZER, Franz

(74) Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 368 671 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 la obtención de cuero

La presente invención comprende un procedimiento para la obtención de cuero, caracterizado porque las pieles y semiproductos se someten a un tratamiento con una formulación libre de formaldehído de melamina en un disolvente o en una mezcla de disolvente, que comprende al menos un alcohol polivalente.

En muchas aplicaciones, especialmente, para la obtención de cuero para la pala del calzado (empella), vestimenta y muebles, existe la demanda de cueros blandos, es decir, cuero suave y mullido al tacto, pero que presenta una resistencia suficiente. Para fabricar cuero lo suficientemente blando y, al mismo tiempo, resistente, no sólo es posible seleccionar adecuadamente el acabado, sino también influir en el grado de blandura y solidez durante el curtido o, especialmente, en el recurtido seleccionando un agente de curtido o de recurtido adecuado.

La memoria US 7 153 962 describe un procedimiento para la cristalización de melamina fundida en presencia de etilenglicol.

La memoria WO 01/09392 describe un procedimiento para el curtido de cuero en presencia de melamina y sales de tetrakis(hidroximetil) fosfonio, para obtener cueros ignífugos. Dichos agentes de curtido pueden continuar liberando formaldehído mucho timepo después del procesamiento.

En la memoria DE 36 32 587 se describe un procedimiento para el curtido de cuero en el cual se utilizan condensados de melamina y formaldehído, que sirven como variante soluble en agua de la melamina. Dichos condensados de melamina y formaldehído también pueden liberar formaldehído mucho tiempo después del procesamiento, lo cual ya no es aceptable en los tiempos que corren.

En la memoria US 2 470 450 se describe un procedimiento para el curtido de cueros en el cual se utilizan simultáneamente melamina y formaldehído. Tampoco este tipo de procedimiento es ya aceptable en este tiempo.

Para la obtención de este tipo de cueros blandos y a la vez resistentes a menudo se utilizan agentes de curtido de resina que presentan resina de melamina como sustancia activa. Dichas resinas de melamina comprenden, en la mayoría de los casos, melamina convertida con uno o múltiples equivalentes de formaldehído y, eventualmente, aminalizado con uno o múltiples equivalentes de un alcohol mono o polivalente. Además se presentan reacciones de dimerización, trimerización y otras reacciones de oligomerización que en general son condensaciones, acetalizaciones o aminalizaciones. En el caso de los agentes de curtido de resina descritos se trata, en muchos casos, de mezclas de sustancias poliméricas con una estructura indeterminada. Dichos agentes de curtido de resina pueden disociar formaldehído, lo cual es indeseado en determinadas condiciones. Por otro lado, a menudo se responsabiliza al formaldehído disociado o a sus semiaminales con melamina del efecto de curtido o recurtido y la blandura indeseada del cuero. También en muchos casos el elevado peso molecular es responsabilizado del grosor del cuero.

Además, es deseable que se mejore la denominada selectividad superficial en comparación con el estado actual de la técnica (proporción del grosor del área central y el área de los bordes).

El objeto era presentar un procedimiento a través del cual se puede obtener cuero que sea, a ala vez, suave y mullido, pero que presenta una buena resistencia y con una buena selectividad superficial, sin tener que acudir por ello a agentes de curtido que contienen formaldehído. Era objeto, además, presentar formulaciones de curtido para la obtención de cueros especialmente blandos y mullidos, que presenta una buena resistencia y con una buena selectividad superficial, sin que liberen formaldehído. También era objeto de la invención obtener cueros especialmente blandos y mullidos, que presenta una buena resistencia y con una buena selectividad superficial, y sus posibilidades de aplicación.

Acorde a ello se halló el procedimiento definido al comienzo, también denominado, en adelante, procedimiento acorde a la invención.

Para la realización del procedimiento acorde a la invención se parte de pieles y semiproductos. En el caso de las pieles se trata de pieles de cualquier animal muerto, por ejemplo, de vaca, ternera, cerdo, cabra, oveja, canguro, pescado, avestruz o de caza. Las pieles en el sentido de la presente invención usualmente están depiladas y, en el caso de que hayan sido depiladas en presencia de cal, preferentemente, descalcificadas. en el caso de semiproductos se trata de pieles piqueladas o precurtidas acorde a cualquier procedimiento, o, eventualmente, curtidas, preferentemente, se trata de semiproductos obtenidos con el tratamiento con sales de cromo o en presencia de agentes de curtido poliméricos.

A su vez, para la presente invención es indistinto si los animales cuyas pieles desean ser tratadas fueron sacrificados en un matadero, cazados o murieron por causas naturales.

Las pieles o los semiproductos se tratan acorde a la invención con una formulación libre de formaldehído de melamina. A su vez, se entiende por libre de formaldehído que la proporción de formaldehído es inferior a 0,01 mol pot mol de melamina.

En una variante de la presente invención, la proporción de formaldehído del formaldehído utilizado acorde a la invención se encuentra por debajo de 20 ppm, preferentemente, de 15 ppm, determinado, por ejemplo, según DIN ISO/TN 17226 o DIN 53315.

En un modo de realización preferido de la presente invención, en las formulaciones libres de formaldehído no se puede hallar formaldehído.

En el caso de la melamina se trata de melamina pura, que o bien se convirtió con formaldehído o con otros aldehídos, por ejemplo, acetaldehído o benzaldehído.

Acorde a la invención, la melamina se utiliza en un disolvente o mezcla de disolvente, que comprende, al menos, un alcohol polivalente. Por alcohol polivalente se entiende, en el marco de la presente invención, aquellos compuestos líquidos a temperatura ambiente, que portan, al menos, dos grupo hidroxi alcóhólicos por mol. Dichos grupos hidroxi pueden ser grupos hidroxi primarios o secundarios.

Los alcoholes polivalentes preferidos son etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, glicerina y diglicerina.

En un modo de realización de la presente invención las formulaciones utilizadas acorde a la invención comprenden al menos dos alcoholes polivalentes. Preferentemente, las formulaciones utilizadas acorde a la invención comprenden al menos un alcohol bivalente y al menos un alcohol trivalente.

En un modo de realización de la presente invención, se selecciona como mezcla de disolvente una combinación que comprende glicerina como alcohol trivalente y etilenglicol, dietilenglicol o trietilenglicol como alcohol bivalente, se prefieren especialmente las combinaciones de glicerina y trietilenglicol.

En una variante de la presente invención, las formulaciones utilizadas acorde a la invención un rango de 10 a 50 % en peso de alcohol bivalente y 50 a 90 % en peso de alcohol trivalente, en relación al total de la mezcla de disolvente.

Las formulaciones utilizadas acorde a la invención preferentemente no contienen un disolvente halogenado, por ejemplo, clorobenzol, cloroformo o tetraclorocarbono. A su vez, se entiende por "no contienen disolvente halogenado" que con medidas conocidas, por ejemplo, análisis elemental, se registren menos de 100 ppm, preferentemente, no se registren disolventes halogenados.

En un modo de realización de la presente invención, la formulación utilizada acorde a la invención contiene como único disolvente orgánico uno o múltiples alcoholes polivalentes.

La formulación utilizada acorde a la invención además puede contener agua.

En un modo de realización de la presente invención, la formulación utilizada acorde a la invención contiene 0,1 a 20 % en peso de melamina, preferentemente, 1 a 10 % en peso.

En un modo de realización de la presente invención, el procedimiento para la obtención de cuero se utiliza como procedimiento de curtido -también denominado, en adelante, procedimiento de curtido preferido-, preferentemente, como procedimiento de curtido posterior -también denominado, en adelante, procedimiento de curtido posterior preferido.

El procedimiento de curtido acorde a la invención se utiliza en general de modo que al menos una formulación acorde a la invención se adiciona en una porción o en múltiples porciones directamente antes o durante el paso de curtido. El proceso de curtido acorde a la invención se utiliza, preferentemente, con un valor de pH de 2,5 a 11, preferentemente, de 4, en donde se observa, a menudo, que el valor del pH se incrementa durante la realización del procedimiento de curtido acorde a la invención en, aproximadamente, 0,3 a 3 unidades.

El procedimiento de curtido acorde a la invención se realiza, en general, a temperaturas de 10 a 45 ℃, preferentemente, de 20 a 30 ℃. Ha demostrado ser a decuada una duración de 10 minutos a 12 horas, se prefieren

una a tres horas. El procedimiento de curtido acorde a la invención puede realizarse en cualquier recipiente usual para el curtido, por ejemplo, por batanado en barriles o en tambores rotatorios.

En un modo de realización de la presente invención se utiliza un total de 0,01 a 10 % en peso de formulación libre de formaldehído, de melamina, en relación a la proporción de melamina de la formulación utilizada acorde a la invención por un lado y el peso del cuero tras el raspado, se prefiere el 0,5 al 3 % en peso.

En una variante del procedimiento de curtido acorde a la invención se utiliza una formulación libre de formaldehído de melamina junto con uno o múltiples agentes de curtido convencionales, especialmente, al menos un agente de curtido o de curtido posterior libre de formaldehído, por ejemplo, con agentes de curtido de cromo, agentes de curtido minerales, silicatos estratificados, agentes de curtido poliméricos o agentes de curtido vegetales, por ejemplo, los descritos en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (Enciclopedia Ullman de química industrial), tomo A15, páginas 259 a 282 y, especialmente, página 268 y ss., 5ª edición, (1990), Editorial Chemie Weinheim. La relación en peso de melamina : Agente de curtido convencional o la suma de los agentes convencionales es, de manera adecuada, de 0,01 : 1 a 100 : 1 (en relación a la proporción de sustancias sólidas respectivas). En una variante ventajosa del procedimiento de curtido acorde a la invención sólo se utilizan pocos ppm de agente convencional en la formulación acorde a la invención.

En una variante del agente de curtido acorde a la invención se utiliza una formulación libre de formaldehído de melamina junto con uno o múltiples agentes de engrasado o componentes oleófilos.

En una variante del procedimiento de curtido acorde a la invención se utiliza una formulación libre de formaldehído de melamina en una porción o en múltiples porciones antes o durante el curtido previo. También es pensable una adición en el piquelado.

Para la realización del procedimiento de curtido posterior acorde a la invención se parte de semiproductos curtidos en forma convencional, es decir, por ejemplo, con agentes de curtido con cromo, silicatos estratificados, agentes de curtido minerales, poliméricos, aldehídos o agentes vegetales o semiproductos obtenidos acorde a la invención, como descrito anteriormente. Para la realización del procedimiento de curtido posterior acorde a la invención se somete a la acción de, al menos, una formulación libre de formaldehído de melamina sobre los semiproductos, es decir, se los trata con, al menos, una formulación libre de formaldehído de melamina.

El procedimiento acorde a la invención puede llevarse a cabo en las condiciones usuales. Se selecciona, de manera adecuada, uno o múltiples, es decir, 2 a 6 pasos de acción y entre dichos pasos se puede enjuagas con agua. La temperatura en cada paso de acción es, en cada caso, de 5 a 60 ℃, preferentemente, 20 a 45 ℃. Es adec uado utilizar uno o múltiples agentes adicionales usuales en el curtido posterior, por ejemplo, grasas, agentes poliméricos y de engrasado a base de acrilato y/o metactilato, agentes de curtido posterior sobre la base de material vegetal, material de relleno, colorantes de cuero o emulsionantes.

Ha demostrado ser adecuada para el proceso de curtido posterior acorde a la invención una duración de 10 minutos a 12 horas, se prefieren una a tres horas. El procedimiento de curtido posterior acorde a la invención puede realizarse en cualquier recipiente usual para el curtido posterior, por ejemplo, por batanado en barriles o en tambores rotatorios.

En un modo de realización de curtido posterior acorde a la invención se utiliza un total de 0,01 a 10 % en peso de formulación libre de formaldehído, de melamina, en relación a la proporción de melamina de la formulación utilizada acorde a la invención por un lado y el peso del cuero tras el raspado, se prefiere el 0,5 al 5 % en peso.

Otro objeto de la presente invención es el cuero obtenido según el procedimiento acorde a la invención. El cuero acorde a la invención se caracteriza por un buen grosor, blandura e intensidad de coloración y otras características de uso positivas, por ejemplo, la compresibilidad, la resistencia del grano y la uniformidad del quiebre de laminado en cueros para muebles y de vestimenta. El cuero acorde a la invención es adecuado, por ejemplo, para la obtención de empella, piezas de vestimenta, por ejemplo, chaquetas, abrigos o pantalones, además de muebles.

La invención se detalla a partir de ejemplos de trabajo.

Las viscosidades dináminas se determinaron siempre según la norma DIN ISO 3219 (antes norma DIN 53018) a 23 ℃.

I. Obtención de formulaciones acordes a la invención

I.1 Obtención de la formulación acorde a la invención (F.1)

36,8 g (0,29 mol) de melamina, 198,7 g (1,32 mol) de trietilenglicol, 912,9 g de glicerina (9,92 mol) y 0,4 g de sosa cáustica (50 % en peso) se disponen en un matraz de 2000 ml y se calienta sin dejar de agitar a 140 ℃. La formulación obtenida se agita durante 4 horas a 140 ℃. Posteriormente se refrigera la formulación a temperatura ambiente. Se obtiene una formulación transparente, homogénea y estable (F.1) de un color amarillento. La viscosidad dinámica fue de 390 mPa·s a 23 ℃.

I.2 Obtención de la formulación acorde a la invención (F.2)

36,8 g (0,29 mol) de melamina, 200,2 g (1,33 mol) de trietilenglicol, 920,0 g de glicerina (10,0 mol) y 0,4 g de sosa cáustica (50 % en peso) se disponen en un matraz de 2000 ml y se calienta sin dejar de agitar a 80℃. La formulación obtenida se agita durante 5 horas a 80°C. Posteriormente se refrigera la formulación a temperatura ambiente. Se obtiene una formulación incolora, transparente, homogénea y estable (F.2). La viscosidad dinámica fue de 385 mPa·s a 23 ℃.

I.3 Obtención de la formulación acorde a la invención (F.3)

36,8 g (0,29 mol) de melamina, 200,2 g (1,33 mol) de trietilenglicol, 920,0 g de glicerina (10,0 mol) y 0,4 g de sosa cáustica (50 % en peso) se disponen en un matraz de 2000 ml y se calienta sin dejar de agitar a 170℃. La formulación obtenida se agita durante 3 horas a 170℃. Posteriormente se refrigera la formulación a temperatura ambiente. Se obtiene una formulación transparente, homogénea y estable de color ámbar (F.3). La viscosidad dinámica fue de 418 mPa·s a 23 ℃.

I.4 Obtención de la formulación acorde a la invención (F.4)

36,8 g (0,29 mol) de melamina, 200,2 g (1,33 mol) de trietilenglicol, 245,6 g de glicerina (2,67 mol) y 0,4 g de sosa cáustica (50 % en peso) se disponen en un matraz de 2000 ml y se calienta sin dejar de agitar a 170℃. La formulación obtenida se agita durante 3 horas a 170℃. Posteriormente se refrigera la formulación a temperatura ambiente. Se obtiene una formulación transparente, homogénea y estable de color marrón claro (F.4). La viscosidad dinámica fue de 589 mPa·s a 23 ℃.

I.5 Obtención de la formulación acorde a la invención (F.5)

36,8 g (0,29 mol) de melamina, 240,2 g (1,60 mol) de trietilenglicol, 245,6 g de glicerina (2,67 mol) y 0,4 g de sosa cáustica (50 % en peso) se disponen en un matraz de 2000 ml y se calienta sin dejar de agitar a 140℃. La formulación obtenida se agita durante 3 horas a 140℃. Posteriormente se refrigera la formulación a temperatura ambiente. Se obtiene una formulación transparente, homogénea y estable de color marrón claro (F0,5). La viscosidad dinámica fue de 426 mPa·s a 23 ℃.

Los resultados están reunidos en la tabla 1.

Tabla 1: Caracterización de las formulaciones

Producto	Melamina [% en peso]	Trietilenglicol [% en peso]	Glicerina [% en peso]	Tempertura [℃]	Viscosidad [mPa·s]	Color
F.1	3,2	17,3	79,5	140	390	amarillo
F.2	3,2	17,3	79,5	80	385	incoloro
F.3	3,2	17,3	79,5	170	418	ámbar
F.4	7,6	41,5	50,9	170	589	marrón
F.5	7,0	46,0	47,0	140	426	marrón

II. Pruebas de curtido posterior con las formulaciones acordes a la invención

Fabricación de empella (indicaciones generales) las indicaciones en % siempre son % en peso y se refieren al peso tras el raspado. Las indicaciones en % siempre corresponden, en el caso de las formulaciones, a la proporción de sustancia sólida o de sustancia activa, si no se indica lo contrario.

Dos cueros wetblue bovinos usuales en el mercado (Packer, USA) se rasparon hasta alcanzar un grosor de 1,7 a 1,9 mm. Los semiproductos se procesaron incluyendo las áreas marginales, y se cortaron en siete tiras de aproximadamente 800 g cada una. Posteriormente, las tiras se colocaron en un barril (50 l) y una longitud de baño del 200 % (en relación al peso tras el raspado) a una distancia de 10 minutos con 1,5 % en peso de formiato de sodio y 0,5 % de bicarbonato de sodio así como 1 % de un producto de condensación de ácido naftalinsulfónico y formaldehído, obtenido según la memoria US 5 186 846, ejemplo "agente de dispersión 1". Tras 70 minutos se evacuó el baño. Las tiras se distribuyeron en barriles de batanado separados 1 a 7.

Junto a 100 % de agua se mezclan los barriles de batanado 1 a 7 a 25 a 35 ℃ con, respectivamente, 2 % de una formulación acuosa al 40 % de ácido poliacrílico (M_n 70.000 g/mol, valor de pH 5,5). Tras un tiempo de batanado de 20 minutos se agregaron sucesivamente y por dosificación 2 % de caolina, de un diámetro de partículas medio (media de peso) de 1,3 µm (determinado tras 30 minutos de agitación intensa en agua a 50 ℃ según ISO 13320-1, ver página 3, línea 12 y ss. Y ejemplo B1.1 de WO 2004/22790), además, 3 % de material de curtido vegetal Mimosa y 5 % de la formulación acorde a la invención acorde a la tabla 1. Tras 60 minutos se agregaron, respectivamente, 2 % de una formulación acuosa al 50 % en peso (proporción de sustancias sólidas) de colorantes, cuya sustancia sólida estaba compuesta de la siguiente manera:

70 partes en peso de colorantes de EP-B 0 970 148, ejemplo 2.18,

30 partes en peso de Acid Brown 75 (complejo de hierro), Colour Index 1.7.16

Posteriormente se batanó otros 30 minutos en el barril.

Posteriormente se acidificó en varios pasos a 0,3 a 0,5 % con ácido fórmico hasta alcanzar un valor de pH de 3,9 a 4,1. Tras 20 minutos se analizó el baño en lo referente a la erosión y se evacuó. El cuero fue lavado con 200 % de agua.

Luego se dosificó en 100 % de agua (50 ℃) 4 % de una grasa según WO 03/023069, ejemplo A, y tras 60 minutos a 15 revoluciones por minuto, se agregó 1 % de la mezcla de colorante mencionada. Tras 20 minutos se acidificó con 1 % de ácido fórmico hasta alcanzar el valor de pH de 3,7.

El cuero obtenido se lavó, secó, zurró y evalúo acorde a los criterios de la tabla 2. Se obtuvo un cuero acorde a la invención L.1 a L.5. La evaluación se llevó a cabo según un sistema de notas de 1 (muy bueno) a 5 (insuficiente).

Como ejemplo de comparación de curtido V-F.6 se utilizó una formulación acuosa obtenida de la siguiente manera:

En un matraz de cuatro cuellos de 2 litros se dispusieron 418 g de una solución acuosa de sulfito de sodio (al 20 % en peso) y se agregaron por goteo y agitación en un periodo de 20 minutos, 325 g de una solución acuosa de formaldehído al 30 % en peso. Se tuvo en cuenta que la temperatura no superara los 60 ℃. Tras finalizar la adición se incrementó la temperatura a 80 ℃ y se agregó una suspensión acuosa de 188,4 g de ácido naftalinsulfónico (mezcla isómera) y 45 g de melamina en 200 ml de agua en el transcurso de 15 minutos.

Se agitó 2 horas a 80 ℃ y luego se agregaron, en 20 minutos 170,7 g de una solución acuosa de urea al 50 % en peso. Se agitó otra hora a 80 ℃ y luego se agregaron 6,9 g de sosa cáustica acuosa (al 50 % en peso) en el transcurso de 10 minutos, en donde se prestó atención a que la temperatura no superara los 83 ℃. Se agitó otros 90 minutos a 80 ℃ y luego se refrigeró a temperatura ambiente. Se reguló un valor de pH de aproximadamente 8 con 2,7 g de ácido sulfúrico acuoso al 25 % en peso.

Tabla 2: Empella acorde a la invención y sus características

Cuero	Formulación	Grosor	Blandura	Resistencia de la flor	coloración (corte)	Uniformidad
L.1	F.1	1	2	1	1	2
L.2	F.2	1,5	2,5	2	2	2,5
L.3	F.3	2	2	1	1,5	2
L.4	F.4	1,5	2	2	2,5	1,5

Tabla 2 (continuación)

Cuero	Formulación	Grosor	Blandura	Resistencia de la flor	coloración (corte)	Uniformidad
L.5	F.5	1	2,5	1	2	2
V-L.6	V-F.6	2	3	2,5	2,5	2,5

Tabla 2 (continuación)

Cuero	Formulación	grosor núcleo/márgenes	formaldehído/cuero [ppm]
L.1	F.1	1,5	3
L.2	F.2	2,5	3
L.3	F.3	1,5	6
L.4	F.4	2	8
L.5	F.5	1	6
V-L.6	V-F.6	2,5	210

Los cueros acordes a la invención presentaban, sobre todo, un grosor y una blandura excelentes con una resistencia de la flor sobresaliente. Las pruebas demostraron, en resumidas cuentas, que el cuero acorde a la invención no presenta una cantidad de formaldehído libre, en comparación con piel nativa (aprox. 2-5 ppm de formaldehído) o una cantidad despreciable del mismo, y, al mismo tiempo, satisface los requerimientos de efecto de grosor y blandura con una excelente resistencia de la flor. También es ventajoso el descubrimiento que la denominada selectividad superficial ha mejorado en comparación con el estado actual de la técnica (proporción del espesor del área central y el área de los bordes).

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la obtención de cuero, **caracterizado porque** las pieles y semiproductos se someten a un tratamiento con una formulación libre de formaldehído de melamina en un disolvente o en una mezcla de disolvente, que comprende al menos un alcohol polivalente.

2. Procedimiento acorde a la reivindicación 1, **caracterizado porque** se seleccionan alcoholes polivalentes de entre etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, glicerina y diglicerina.

3. Procedimiento acorde a una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** como mezcla de disolvente se selecciona una combinación que comprende glicerina y etilenglicol, dietilenglicol o trietilenglicol.

4. Procedimiento acorde a una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** el disolvente o la mezcla de disolvente es libre de disolventes halogenados.

5. Procedimiento acorde a una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** se utiliza, al menos, un agente de curtido o de recurtido libre de formaldehído.

6. Cuero que se obtiene según un procedimiento acorde a una de las reivindicaciones 1 a 5.