

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 616 043**

51 Int. Cl.:

C14C 1/08 (2006.01)

C14C 9/02 (2006.01)

C14C 3/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.02.2014 PCT/EP2014/052691**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.08.2014 WO2014124951**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.02.2014 E 14703867 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.11.2016 EP 2956558**

54 Título: **Procedimiento para la fabricación de cuero**

30 Prioridad:

14.02.2013 EP 13155256

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

09.06.2017

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**ORTH, ROBERT;
MEI, YU;
BERTKAU, WALTER y
SCHNEIDER, THOMAS**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 616 043 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 fabricación de cuero

5 La presente invención comprende un procedimiento para la fabricación de cuero, que comprende varias etapas, caracterizado porque en por lo menos una etapa elegida de entre descalcificación y engrasación, se usa ácido metanosulfónico.

El cuero es uno de los materiales más viejos, sobre el cual en los tiempos actuales se colocan muy elevados estándares respecto, entre otros, a la durabilidad y las propiedades ópticas y táctiles.

10 Por regla general, los procedimientos para la fabricación de cuero comprenden una multiplicidad de etapas. Muchas etapas de la fabricación de cuero son ejecutadas en medio acuoso, a un pH determinado. Al respecto, el ajuste del pH óptimo es de gran importancia e influye en las propiedades del cuero fabricado.

15 En particular cuando en la etapa precedente se ha trabajado en medio alcalino, la elección de un ácido adecuado para la neutralización del cuero tiene una clara influencia en la calidad del cuero fabricado. Este es por ejemplo el caso en la etapa de descalcificación. Por ejemplo si se usa un ácido muy fuerte, entonces este puede influir negativamente en las propiedades ópticas y físicas del cuero, posiblemente porque el cuero crudo se hincha muy fuertemente. Si se usa un ácido muy débil, esto puede conducir a que el ajuste del pH ocurra sólo muy lentamente o a que el ácido u otra sustancia necesaria para la fabricación del cuero no penetre completamente el cuero crudo. Aparte del pH, las sustancias usadas y el procedimiento de fabricación influyen en las propiedades del cuero, frecuentemente de una forma y modo que no siempre se pueden predecir.

20 Los procedimientos convencionales de fabricación de cuero liberan, antes del verdadero curtido, en la etapa de descalcificación (también denominado como eliminación de cal, en inglés: *deliming*) los residuos de cal adheridos a la pelambre, por ejemplo con ácido láctico aproximadamente al 1 %, ácido acético, ácido fórmico u otros ácidos orgánicos diluidos. Otros ácidos adecuados son por ejemplo sales de amonio como sulfato de amonio o cloruro de amonio, ácido bórico, ácido fosfórico o ácido carbónico. Así mismo, es posible el uso de ácido clorhídrico o ácido sulfúrico. El uso de estos ácidos en la fabricación del cuero es conocido por los expertos desde hace tiempo y está descrita por ejemplo en Römpp, Chemie Lexikon bajo la guía "Gerberei". Para un curtido mineral subsiguiente se ajusta a medio ácido el cuero en tripa mediante formación de gránulos, donde como agente de formación de gránulos sirven mayormente ácidos inorgánicos y sal de cocina, dado el caso también con adiciones de ácidos orgánicos.

El documento EP 563 139 describe el uso de ácido metanosulfónico para formación de gránulos en el cuero.

30 Fue objetivo de la presente invención suministrar un procedimiento para la fabricación de cuero, que no exhiba las desventajas del estado de la técnica, genere un cuero suave y atractivo y sea de ejecución eficiente.

Se logró el objetivo mediante un procedimiento para la fabricación de cuero, que comprende varias etapas, caracterizado porque en por lo menos una etapa elegida de entre descalcificación y engrasación, se usa ácido metanosulfónico.

35 Para la realización del procedimiento de acuerdo con la invención, se parte de pieles de animales o productos semiterminados. Las pieles de animales son al respecto las pieles de cualquier animal muerto, por ejemplo vaca, ternero, cerdo, cabra, oveja, canguro, pescado, avestruz o venado. Al respecto, para la presente invención es irrelevante si el animal cuya piel se desea tratar, fue sacrificado, cayó en cacería o pereció por causas naturales.

40 Por regla general, los procedimientos para la fabricación de cuero comprenden una multiplicidad de etapas. En la depilación se eliminan los pelos de la piel del animal. Esta etapa es también denominada como la etapa de encalado. Para depilar, por regla general se trata de la piel del animal con sustancias básicas, como cal. Así mismo, frecuentemente se añaden hidróxido de sodio, carbonato de sodio, sulfuros o compuestos orgánicos de azufre. En la etapa de eliminación de la carne se eliminan por vía mecánica por ejemplo los residuos de carne y tejidos subcutáneos de la piel del animal. En la etapa de descalcificación (también eliminación de cal, en inglés: *deliming*) se neutralizan parcial o completamente los componentes básicos de la etapa de depilación. En el decapado se suelta la piel del animal y se prepara para la absorción del tanino y con ello el verdadero curtido. Para un eventual curtido mineral subsiguiente se ajusta a medio ácido el cuero en tripa mediante formación de gránulos, donde como agente de formación de gránulos sirven mayormente ácidos orgánicos y sal de cocina, dado el caso también con adiciones de ácidos orgánicos. Las raíces de pelos, pigmentos de pelos, pelos delgados y grasa remanentes en la epidermis no son eliminados frecuentemente sólo mediante lavado o enjuague. Por ello, en particular en la artesanía se ejecuta una etapa de frotamiento, en la cual ocurre el frotamiento de la piel por

50 ejemplo por medio de una llana en el árbol del curtidor.

5 La verdadera etapa de curtido ocurre por adición de un agente de curtido. Los procedimientos adecuados de curtido comprenden el uso de sales minerales (sales de cromo III, aluminio, zinc o hierro), curtido vegetal con taninos vegetales (taninos en hojas, cortezas, maderas y frutas), curtido graso (sinónimo, curtido de gamuza) con aceites de pescado y animales marinos (aceite de ballena) o con grasas de cerebro, curtido sintético con taninos producidos de manera sintética (taninos sintéticos, taninos de resina, taninos poliméricos, polifosfatos, sulfocloruro de parafina), curtido por aldehído (anteriormente formaldehído, hoy principalmente glutaraldehído). También es posible combinar mutuamente diferentes procedimientos de curtido.

10 Después del curtido se elimina el agua del cuero, por regla general mecánicamente (se deseca), y con máquinas de doblar se lleva a un grosor homogéneo.

Sobre todo en el curtido con cromo y en la fabricación de cuero libre de cromo mediante un curtido un previo combinado con aldehídos y taninos sintéticos, a través del ajuste húmedo se determinan las propiedades definitivas del cuero como suavidad, color, exuberancia, estructura, ductilidad, absorción de agua, etc.

15 Otras etapas de trabajo son frecuentemente el curtido posterior, eliminación de ácido o neutralización, coloración, engrasación y fijación del color y grasa. Básicamente, para el curtido posterior pueden usarse todos los grupos de taninos que fueron descritos para el curtido principal. En el curtido posterior tienen particular importancia los taninos sintéticos, taninos vegetales y taninos de resina y de polímeros, puesto que frecuentemente estos toman una influencia particularmente favorable sobre la exuberancia y estructura del cuero.

20 En la eliminación del ácido se neutralizan frecuentemente los residuos ácidos de ácidos fuertes, mediante lo cual por regla general se obtiene una mejor estabilidad del cuero.

La coloración ocurre frecuentemente con colorantes que forman una unión química con la fibra de cuero. De modo ventajoso, los colorantes se distinguen además de las buenas propiedades de color (por ejemplo comportamiento de fijación sobre el cuero, capacidad para combinarse, gran intervalo de colores) y autenticidades, por una baja carga ambiental.

25 El color natural del cuero depende, entre otros, del tanino usado. Los curtidos con cromo dan frecuentemente un color propio gris-verde claro, los cueros vegetales pueden ser por ejemplo amarillo marrón-rojo marrón. Las sales de aluminio y taninos sintéticos dan frecuentemente cuero blanco a beige claro. Glutaraldehído y taninos grasos tiñen el cuero por regla general de amarillo.

30 La engrasación provoca una mejor suavidad y maleabilidad. Los agentes engrasadores revisten la fibra de cuero con una delgada capa de grasa. En el secado, con ello las fibras se adhieren no muy fuertemente y pueden desplazarse fácilmente una respecto a otra. Antes de la engrasación se ajusta por regla general un pH de 4 a 6,5, preferiblemente de 4,5 a 6. Durante la etapa de engrasación, en particular al final de la etapa de engrasación se ajusta un pH fuertemente ácido, para lograr una fijación homogénea del engrasador a través del corte transversal del cuero. Por regla general, hacia el final de la etapa de engrasación, se ajusta un pH de 2 a 6, preferiblemente 35 2,5 a 5, de modo particular preferiblemente de 3 a 4 y en particular preferiblemente de 3,2 a 3,5. Mediante el uso de agentes de carácter hidrófobo puede dotarse el cuero de propiedades de rechazo al agua y a la suciedad e impermeabilidad.

40 Las etapas mencionadas anteriormente son conducidas para la fabricación frecuentemente en el orden indicado. Sin embargo, dentro de límites, es posible también ejecutarlas en otros órdenes o ejecutar etapas conjuntamente y combinarlas.

No todas las etapas mencionadas anteriormente tienen que ser realizadas para la fabricación del cuero. Además, los procedimientos para la fabricación de cuero pueden comprender, aparte de las etapas mencionadas anteriormente, aún otras etapas.

45 De acuerdo con la invención en la etapa de descalcificación o en la etapa de engrasación para la fabricación de cuero, se usa ácido metanosulfónico. El ácido metanosulfónico sirve al respecto en primera línea para el ajuste del valor de pH. Al respecto, preferiblemente se añade ácido metanosulfónico a la piel del animal al comienzo de la verdadera etapa de trabajo. En el caso de la descalcificación, la etapa de trabajo consiste esencialmente en la neutralización de componentes básicos con ácidos, que de acuerdo con la invención comprenden ácido metanosulfónico. De acuerdo con la invención, se entiende por uso de ácido metanosulfónico en una determinada 50 etapa de trabajo, también la adición de ácido metanosulfónico antes de la verdadera etapa de trabajo o después de la etapa de trabajo precedente, cuando esto sirve a la preparación de la verdadera etapa de trabajo.

En una forma preferida de realización, se usa ácido metanosulfónico por lo menos en la etapa de descalcificación.

En otra forma preferida de realización se usa ácido metanosulfónico por lo menos en la etapa de engrasación.

El ácido metanosulfónico es usado de acuerdo con la invención por regla general como solución acuosa. Por regla general se usa ácido metanosulfónico como solución acuosa al 0,05 a 0,5 %, preferiblemente al 0,07 a 0,2 % y preferido de modo particular al 0,08 a 0,15 %.

- 5 En una forma de realización se usa ácido metanosulfónico junto con sales y/u otros ácidos y/o derivados ácidos. Son derivados ácidos adecuados por ejemplo ésteres o anhídridos de ácido.

En una forma de realización se usa ácido metanosulfónico con sales de ácido metanosulfónico. Son sales adecuadas de ácido metanosulfónico por ejemplo sales de metales alcalinos o metales alcalinotérreos como por ejemplo sales de sodio, potasio, magnesio o calcio del ácido metanosulfónico.

- 10 En otra forma de realización se usa ácido metanosulfónico junto con sales inorgánicas. Son sales inorgánicas adecuadas por ejemplo sales de ácido sulfúrico, hidrácidos de halógenos, ácido fosfórico, ácido bórico, ácido carbónico, ácido nítrico. Son ejemplos de sales inorgánicas adecuadas por ejemplo sulfato de amonio, sulfato de sodio, cloruro de sodio, cloruro de amonio.

- 15 En otra forma de realización se usa ácido metanosulfónico junto con sales de ácidos orgánicos. Por ejemplo son sales adecuadas de ácidos orgánicos sales de amonio, de metales alcalinos o metales alcalinotérreos de ácidos orgánicos como sales de amonio, sodio, potasio o magnesio de ácidos orgánicos. Son sales adecuadas de ácidos orgánicos por ejemplo sales de ácidos monocarboxílicos o dicarboxílicos. Son ejemplos de sales adecuadas de ácidos orgánicos por ejemplo sales de ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido tartárico, ácido láctico, ácido ftálico, ácido tereftálico, ácido maleico, ácido fumárico.

- 20 En otra forma de realización se usa ácido metanosulfónico junto con otros ácidos. Otros ácidos adecuados pueden ser ácidos inorgánicos o ácidos orgánicos. Son ácidos inorgánicos adecuados por ejemplo ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido bórico, ácido carbónico, ácido fosfórico. Son ácidos orgánicos adecuados por ejemplo ácidos monocarboxílicos o ácidos dicarboxílicos. Son ejemplos de ácidos orgánicos adecuados ácido fórmico, ácido acético, ácido láctico, ácido fórmico, ácido propiónico, ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido tartárico, ácido láctico, ácido ftálico, ácido tereftálico, ácido maleico, ácido fumárico.

- 25 En una forma de realización se usa ácido metanosulfónico en combinación con sulfato de amonio.

En otra forma de realización se usa ácido metanosulfónico en combinación con ácido fórmico.

- 30 En otra forma de realización se usa ácido metanosulfónico en combinación con una o varias sales de amonio de ácidos dicarboxílicos.

En otra forma de realización se usa ácido metanosulfónico en combinación con uno o varios ácidos dicarboxílicos alifáticos.

En otra forma preferida de realización se usa ácido metanosulfónico en combinación con uno o varios ésteres de ácidos carboxílicos.

- 35 Las cantidades de sales, otros ácidos o derivados de ácidos puede variar ampliamente. En una forma de realización se usa una solución acuosa que contiene 0,05 a 0,2 % en peso de ácido metanosulfónico y 0,5 a 2 % en peso de sulfato de amonio.

Comúnmente, para la descalcificación en procedimientos de acuerdo con la invención se ajusta un pH de 4 a 9, preferiblemente 6 a 8,5 y de modo particular preferiblemente 7,5 a 8,5.

- 40 Por regla general, la etapa de descalcificación dura de 30 minutos a 4 horas, en casos excepcionales también puede ser más larga o más corta. Preferiblemente, la etapa de descalcificación está terminada en 45 a 90 minutos.

Los procedimientos de acuerdo con la invención se distinguen porque son de fácil ejecución y hacen posible un ajuste eficiente y rápido del pH en las etapas individuales del procedimiento.

- 45 Además, los procedimientos de acuerdo con la invención hacen posible la fabricación de cuero que se distingue por ventajosas propiedades ópticas y táctiles. En particular, se distingue entre otros por una agradable suavidad y no se distienden tanto, no se hinchan tanto como los cueros que son fabricados según procedimientos convencionales.

Los cueros fabricados de acuerdo con la invención se distinguen por una buena suavidad y tienen una textura superficial agradable, atractiva, fina y limpia. Además exhiben buenas propiedades de coloración como elevada

homogeneidad y brillo del color.

Las propiedades físicas como resistencia a la extensión, resistencia a la rasgadura, elongación de ruptura o capacidad de extenderse hasta rajarse de los cueros fabricados de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención, son comparables o mejores que las de los cueros que fueron fabricados de acuerdo con el estado de la técnica.

En particular el cuero fabricado de acuerdo con la invención, que ha sido fabricado usando ácido metanosulfónico en la etapa de descalcificación, se distingue aparte de las ventajas descritas anteriormente, porque los iones calcio pueden ser eliminados de manera muy eficiente del cuero. Mediante ello se influye de manera ventajosa en particular en la suavidad y la resistencia a la rasgadura del cuero.

El cuero fabricado de acuerdo con la invención que fue fabricado mediante uso de ácido metanosulfónico en la etapa de engrasación, se distingue aparte de las ventajas descritas anteriormente, porque en tanto se trate de cuero curtido con cromo, sólo pequeñas cantidades de compuesto de cromo son retiradas del cuero por lavado.

Un objeto de la presente invención es cuero que fue fabricado según el procedimiento de acuerdo con la invención.

Ejemplos

La invención es ilustrada adicionalmente mediante ejemplos de trabajo.

Abreviaturas usadas:

Decaltal^(R) RN: mezcla reactiva ácida de la sal de amonio de ácidos inorgánicos y ácidos dicarboxílicos orgánicos

Decaltal^(R) Pic S: mezcla de ácidos dicarboxílicos, alifáticos, débiles, solubles en agua

Decaltal^(R) ESN: mezcla líquida de ésteres de ácidos carboxílicos

Ejemplos I.1 a I.6

Se depiló y eliminó la carne de una piel cruda de bovino. La depilación ocurrió por adición de cal calcinada y sulfuro de sodio. Para la descalcificación se trataron los cueros con agente de descalcificación de acuerdo con el Ejemplo I.1 a I.6 para ajustar un pH de 8. Al respecto, se trataron las pieles primero a temperatura ambiente por 20 minutos con una mezcla A y a continuación por 60 minutos con una mezcla B. A continuación se sometieron las pieles a un curtido y curtido posterior con idénticas recetas de tanino de cromo.

Ejemplo 1.1:

Mezcla A: solución acuosa que contiene 0,1 % en peso de hidrogenosulfito de sodio y 0,5 % en peso de sulfato de amonio.

Mezcla B: solución acuosa que contiene 0,1 % en peso de hidrogenosulfito de sodio, 0,14 % en peso de ácido metanosulfónico (al 70 % en peso en agua) y 1,5 % en peso de una mezcla reactiva ácida de Decaltal(R) RN.

Ejemplo I.2:

Mezcla A: solución acuosa que contiene 0,1 % en peso de hidrogenosulfito de sodio y 0,5 % en peso de sulfato de amonio.

Mezcla B: solución acuosa que contiene 0,1 % en peso de hidrogenosulfito de sodio y 0,3 % en peso de Decaltal(R) Pic S y 1,5 % en peso de sulfato de amonio.

Ejemplo I.3:

Mezcla A: solución acuosa que contiene 0,1 % en peso de hidrogenosulfito de sodio y 0,5 % en peso de Decaltal(R) RN.

Mezcla B: solución acuosa que contiene 0,1 % en peso de hidrogenosulfito de sodio, 0,14 % en peso de ácido metanosulfónico (al 70 % en peso en agua) y 1,5 % en peso de Decaltal(R) RN.

Ejemplo I.4:

Mezcla A: solución acuosa que contiene 0,1 % en peso de hidrogenosulfito de sodio y 0,5 % en peso de Decaltal(R) RN.

Mezcla B: solución acuosa que contiene 0,1 % en peso de hidrogenosulfito de sodio, 0,3 % en peso de ácido metanosulfónico (al 70% en peso en agua) y 1,5 % en peso de Decaltal(R) RN.

Ejemplo I.5:

5 Mezcla A: solución acuosa que contiene 0,1 % en peso de hidrogenosulfito de sodio y 0,14 % en peso de ácido metanosulfónico (al 70% en peso en agua).

Mezcla B: solución acuosa que contiene 0,1 % en peso de hidrogenosulfito de sodio, 0,14 % en peso de ácido metanosulfónico (al 70% en peso en agua) y 1,2 % en peso de Decaltal(R) ESN.

Ejemplo I.6.

10 Mezcla A: solución acuosa que contiene 0,1 % en peso de hidrogenosulfito de sodio y 0,25 % en peso de Decaltal(R) Pic S.

Mezcla B: solución acuosa que contiene 0,1 % en peso de hidrogenosulfito de sodio, 0,25 % en peso de Decaltal(R) Pic S y 1,2 % en peso de Decaltal(R) ESN.

15 El uso de ácido metanosulfónico hizo posible el ajuste del pH en tiempo más corto y dio como resultado pieles crudas limpias y planas, que no se hincharon tanto como las pieles que fueron sometidas a la descalcificación sin ácido metanosulfónico.

20 Los cueros fabricados usando ácido metanosulfónico en la etapa de descalcificación son más suaves que los cueros que fueron fabricados según el estado de la técnica y tienen graneados bonitos, finos y limpios. Las propiedades físicas son comparables o mejores que las de los cueros que fueron fabricados según el estado de la técnica.

Ejemplo 11.1

25 Se depilaron y se les eliminó la carne a cuatro piezas de piel cruda de bovino. La depilación ocurrió mediante adición de cal calcinada y sulfito de sodio. Para la descalcificación se lavaron las pieles primero a temperatura ambiente por 20 minutos con agua y a continuación se añadió primero una solución al 1,2 % en peso de sulfato de amonio y a continuación una solución al 3,5 % en peso de sulfato de amonio y se dejó actuar por 10 minutos para ajustar un pH de 8,3 a 8,5.

Ejemplo II.2

A dos piezas de piel cruda del Ejemplo II.1 se añadió a continuación una solución acuosa que contenía 0,6 % en peso de ácido metanosulfónico, para ajustar un pH de 8,3.

30 A las soluciones acuosas de los Ejemplos II.1 y II.2 se midió el pH y el contenido de iones calcio después de 10, 20, 40, 80 y 140 minutos. En la Tabla 1 se reproducen los resultados.

Tabla 1: pH y concentración de calcio en ppm en la solución de descalcificación de los ejemplos II.1 y II.2,

t [min]	10	20	40	80	140
pH Ejemplo II.1	8,4	8,5 5	8,5 5	8,4 5	8,4 3
pH Ejemplo II.2	9,0	8,1 3	8,3 8	8,3 5	8,3
[Ca ²⁺], Ejemplo 11.1 [ppm]	450	475	525	530	550
[Ca ²⁺], Ejemplo II.2 [ppm]	415	620	610	700	700

35 El pH de las soluciones de descalcificación de los Ejemplos II.1 y II.2 estuvo en ambos casos entre 8,3 y 8,43 y fue muy similar.

El contenido de iones de calcio libres en la solución de descalcificación en los Ejemplos II.1 y II.2 con adición de ácido metanosulfónico fue claramente mayor que sin adición de ácido metanosulfónico.

Ejemplo II.3: Determinación del contenido de calcio en el cuero

El siguiente procedimiento fue ejecutado sobre diferentes piezas antes del inicio del procedimiento de descalcificación así como después de terminar el procedimiento de descalcificación.

5 Se secó el cuero de los Ejemplos II.1 y II.2 antes del inicio así como después de la terminación de la descalcificación. Se colocaron 0,15 g de cuero en un matraz Erlenmeyer de 50 ml y se agregaron 4 ml de una mezcla de ácido nítrico y ácido clorhídrico (relación de masa 1.3). Una vez la mezcla se enfrió nuevamente a temperatura ambiente, se añadió 1 ml de peróxido de hidrógeno (32% en peso en agua). Se calentó la mezcla por 180 min a 120°C. Se enfrió la mezcla a temperatura ambiente y se completó a un volumen de 50 ml con agua. El contenido de iones calcio en el cuero fue determinado hallando, mediante espectrometría de absorción atómica, la concentración de iones calcio en la solución.

10 Se mostró que mediante el uso de sulfato de amonio como agente neutralizante, se había eliminado el 29 % del calcio del cuero, mientras usando de sulfato de amonio y ácido metanosulfónico se eliminó 52 % del calcio del cuero.

Ejemplo II.4

15 Se lavaron los cueros de los Ejemplos II.1 y II.2 dos veces por 10 minutos con agua. A continuación se sometieron las pieles a un curtido y curtido posterior con recetas idénticas de tanino de cromo. El cuero del Ejemplo II.2 (con adición de ácido metanosulfónico) se hinchó menos y era más suave que el cuero del Ejemplo II.1 (sin ácido metanosulfónico).

Ejemplo III

20 Se cortó cuero Azul Húmedo curtido con cromo (bovino) en piezas de un tamaño de 1x1 cm y en cada caso se añadieron 25 g a un matraz de vidrio de 250 ml. A ellos se añadieron en cada caso 5 g de agente engrasador según la Tabla 2 así como en cada caso tanta agua completamente desmineralizada (VE), que la cantidad de líquido en el matraz, incluyendo agente engrasador, fue de 75 ml. Se calentaron los matraces por tres horas a 40 °C.

25 Mediante ácido fórmico o ácido metanosulfónico se ajustó a diferentes valores el pH de las mezclas así obtenidas, según la Tabla 2. Se calentaron por tres horas a 40 °C las mezclas así obtenidas. De las mezclas así obtenidas se tomó una muestra de solución sobrenadante y por medio de espectrometría de absorción atómica se determinó el contenido de sales de cromo.

En la Tabla 2 se reproducen los resultados.

Agente engrasador	Acido fórmico/%	pH	Contenido de cromo (mg/L)	MSA/%	pH	Contenido de cromo (mg/L)
SIM	0,6	4,79	37	0,5	4,9	15,6
	0,8	4,21	44,4	0,9	4,08	18,7
	1,0	3,77	49,7	1,1	3,79	20,4
SXL/N	0,6	4,64	29,2	0,6	4,73	11,2
	0,8	4,31	36,2	0,9	3,94	16
	1,0	3,87	48,3	1,1	3,66	19,2
SS	0,7	4,89	20	0,8	4,13	10,3
	0,9	4,02	21,2	0,9	3,68	13,9
	1,1	3,81	25,3	1,1	3,36	14,5
OSL	0,6	4,91	40,9	0,7	4,36	18,1
	0,8	4,03	52,5	0,9	3,96	23,6
	1,0	3,59	55	1,1	3,7	24,3

Agente engrasador	Acido fórmico/%	pH	Contenido de cromo (mg/L)	MSA/%	pH	Contenido de cromo (mg/L)
Aceite sulfatado de ricino	0,8	4,8	8,6	0,7	4,67	6
	1,0	4,24	10,9	1,0	3,97	6,4
	1,2	3,9	15,1	1,2	3,66	7
Agente engrasador	Acido fórmico/%	pH	Contenido de cromo (mg/L)	MSA/%	pH	Contenido de cromo (mg/L)
Ningún engrasador	0,6	4,94	1,42	0,7	3,89	1,65
	0,8	4,16	17,79	0,9	3,57	3,33
	1,2	3,74	37,03	1,1	3,04	4,94

Tabla 2: contenido de cromo del agua residual de diferentes cueros Azul Húmedo por adición de ácido fórmico o MSA en la etapa de engrasación; agente engrasador usado: SS: aceite de colza sulfonado, SIM: aceite de pescado sulfito, OSL: aceite de pescado sulfito, SXL / N: agente engrasador combinado, aceite de ricino-sulfato; cantidades indicadas de ácido en % en peso respecto al cuero usado.

- 5 Para el mismo pH se retira por lavado del cuero en presencia de MSA, claramente menos cromo que el retirado en presencia de ácido fórmico.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la fabricación de cuero que comprende varias etapas, caracterizado porque en por lo menos una etapa elegida de entre descalcificación y engrasación, se usa ácido metanosulfónico.
- 5 2. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones anteriores, en el que se usa ácido metanosulfónico por lo menos en la etapa de descalcificación.
3. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones anteriores, en el que se usa ácido metanosulfónico por lo menos en la etapa de engrasación.
4. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones anteriores, en el que se usa ácido metanosulfónico como mezcla con sales y/u otros ácidos y/o derivados de ácido.
- 10 5. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones anteriores, en el que se usa ácido metanosulfónico como solución acuosa al 0,05 a 0,5 % en peso.
6. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones anteriores, en el que el cuero es cuero curtido con cromo.
- 15 7. Uso de ácido metanosulfónico para la fabricación de cuero, en el que se usa ácido metanosulfónico en la etapa de descalcificación o en la etapa de engrasación.
8. Uso según la reivindicación 7, en el que se usa ácido metanosulfónico en la etapa de descalcificación.
9. Uso según las reivindicaciones 7 u 8, en el que se usa ácido metanosulfónico en la etapa de engrasación.
10. Uso según las reivindicaciones 7 a 9, en el que se usa ácido metanosulfónico en combinación con sales y/u otros ácidos y/o derivados de ácido.