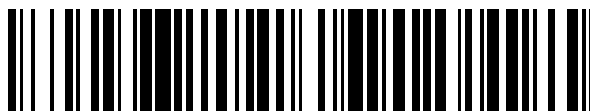


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 629 741**

51 Int. Cl.:

C14C 1/08 (2006.01)

C14C 3/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.09.2014** **PCT/IB2014/001960**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.04.2015** **WO15044766**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.09.2014** **E 14805338 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.05.2017** **EP 3052664**

54 Título: **Proceso de curtido al cromo**

30 Prioridad:

30.09.2013 EP 13186724

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
14.08.2017

73 Titular/es:

**RHODIA POLIAMIDA E ESPECIALIDADES LTDA
(100.0%)
Av. Maria Coelho Aguiar no. 215 Bloco B - 1º
andar Parte 1
05804-902 Jardim Sao Luiz - SP, BR**

72 Inventor/es:

LOURENCO, WAGNER CÉLIO FERRAZ

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 629 741 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

Proceso de curtido al cromo

5 La presente invención se refiere a un proceso de curtido de cuero para obtener piel. Más específicamente, se refiere a una mejora introducida en el proceso convencional de curtido del cuero con cromo para obtener piel de mejor calidad. Las ventajas de la presente invención se obtienen con una etapa de acidificación adicional posterior a la etapa de curtido al cromo.

10 Estado de la técnica

El curtido del cuero es un proceso en el que la proteína de colágeno presente en el mismo reacciona con los agentes de curtido, originando la piel - el proceso de curtido es, por lo tanto, una de las etapas esenciales en el proceso de producción de la piel. Es un proceso muy antiguo, cuyo fin es evitar la degradación y la putrefacción del

15 cuero, por medio de un fenómeno de reticulación de las proteínas causado por la acción del agente de curtido empleado.

Para el curtido al cromo que produce el cuero "azul húmedo" (una etapa intermedia previa a la obtención de la piel final), los agentes de curtido usados tradicionalmente son las sales de cromo III, tales como el sulfato de cromo o el sulfato de cromo básico. Por lo general, la piel ya se ha curtido cuando el cuero porta aproximadamente el 3,5 % en

20 peso de óxido de cromo, Cr_2O_3 , base seca, obteniéndose así pieles resistentes al ensayo de retracción.

En los procesos tradicionales de curtido del cuero, solo se usa del 70 % al 80 % del óxido de cromo disponible en el baño de curtido. Esto significa que se requiere el uso de un gran exceso de sal, imponiendo costes adicionales al proceso y generando un residuo no deseado, causando posiblemente un impacto ambiental dañino y haciendo

25 necesarios el almacenamiento y/o el tratamiento químico previos a la eliminación.

A pesar de que los compuestos de cromo III no dañan a las plantas ni a los animales, en especial, en condiciones neutras, las normas internacionales imponen límites bajos a la presencia del cromo III y de otros metales pesados en

30 el agua y en el aire.

Las patentes estadounidenses US 4.715.861 y US 4.978.361 describen una mejor absorción por parte del cuero del cromo mediante el curtido por medio de la adición suplementaria de compuestos químicos. La patente estadounidense US 4.042.321 propone reciclar el baño de curtido mediante un proceso complejo y costoso que tiene

35 como objetivo la reducción del tratamiento de efluentes, siendo complicado, sin embargo, debido a la acumulación de sales y de residuos de fibra. Las patentes europeas EP 822.263 y las patentes brasileñas BR 9603419-0 y BR 9702025-7 desvelan un agotamiento mayor del baño de cromo mediante el uso de aldehído, que es muy tóxico. Por regla general, el estado de la técnica siempre propone más etapas y/o el uso de más materias primas para abordar el problema.

40 El proceso tradicional con cromo del cuero del animal a la piel final comprende las siguientes etapas:

1. Encalar, apelar y descarnar el cuero del animal.
2. Desencalar y rendir el cuero obtenido tras la etapa 1, en general, con el uso de sal de amonio y agentes de
- 45 desencalado.
3. Etapa de decapado: el cuero se somete a una etapa de acidificación en un baño que comprende también una sal, normalmente cloruro sódico.
4. Etapa de curtido: se añade sal de cromo al baño durante un tiempo suficiente para permitir que el ion de cromo atraviese la sección transversal del cuero.
- 50 5. Etapa de basificación: se añade un agente de basificación al baño que después se calienta.
6. Tras drenar y lavar, se obtiene una piel azul húmeda.
7. Etapa de recurtido:
8. Etapas de acabado (neutralización, tinción, fijación, engrase).
9. Obtención de la piel en crust.
- 55 10. Etapas de acabado adicionales.
11. Obtención de la piel final.

El inventor ha encontrado ahora que una reacidificación del baño después de la etapa de curtido con determinados ácidos orgánicos puede mejorar la captación de productos de recurtido (en la etapa 7) y mejorar las propiedades

60 mecánicas de la piel en crust y acabada.

El documento US 4.938.779 desvela un proceso de curtido al cromo de cueros. Tras la etapa de curtido 4), se realiza una neutralización preliminar mediante la adición de una mezcla que contiene ácido glicólico y MgO . Tras esta adición, se obtiene un pH de 3,9. A continuación, se realiza una etapa de basificación con silicato de aluminio

65 alcalino. A continuación, se obtiene un pH de 4,5. En este proceso, la neutralización comienza cuando el cromo no ha cruzado por completo la sección transversal del cuero.

Breve descripción de la invención

El objeto de la presente invención es un proceso de curtido de cueros que comprende:

- 5 a) una etapa de decapado que consiste en sumergir los cueros en un baño con ácido y sal, seguido de
 b) una etapa de curtido que consiste en sumergir los cueros en un baño con sal de cromo, seguido de
 c) una etapa de basificación que consiste en sumergir los cueros en un baño con un agente de basificación;

10 estando caracterizado el proceso porque, entre las etapas b) y c), se añade una etapa de reacidificación con ácidos orgánicos. Los ácidos orgánicos se seleccionan entre ácido glutárico (GA), ácido 2-metil-glutárico (MGA), ácido succínico, ácido 2-etil-succínico (ESA), ácido adípico (AA), anhídrido maleico, anhídrido fumárico, ácidos tricarbóxicos, ácidos hidroxicarbóxicos y una mezcla de los mismos.

15 Dicha etapa de reacidificación dura un tiempo suficiente para permitir que todo el cromo atraviese la sección transversal del cuero. La etapa de basificación solo comienza una vez que todo el cromo haya atravesado la sección transversal del cuero.

Descripción detallada de la invención

20 Las características ventajosas del proceso se pueden encontrar en las reivindicaciones dependientes y más adelante.

25 En una realización preferida del proceso de acuerdo con la invención, los ácidos orgánicos usados en la etapa de reacidificación comprenden:

- entre el 70 y el 100 % en peso de MGA;
- entre el 0 y el 30 % en peso de ESA; y además
- entre el 0 y el 15 % en peso de AA.

30 En otra realización preferida del proceso de acuerdo con la invención, los ácidos orgánicos usados en la etapa de reacidificación comprenden una mezcla de ácido adípico, glutárico y succínico.

En este caso, la composición de ácidos orgánicos usada en la etapa de reacidificación comprende ventajosamente:

- 35 • entre el 10 y el 85 % en peso de ácido adípico,
- entre el 10 y el 70 % en peso de ácido glutárico y
- entre el 3 y el 30 % en peso de ácido succínico.

40 En el proceso de acuerdo con la invención, la cantidad de ácidos orgánicos usados en la etapa de reacidificación está preferentemente comprendida entre el 0,25 % y el 10 % del peso del cuero que se vaya a tratar, más preferentemente entre el 0,5 % y el 5 % del peso del cuero que se vaya a tratar y, en particular, entre el 0,7 % y el 3 % del peso del cuero que se vaya a tratar.

45 En particular, se prefiere que el pH obtenido tras la etapa de reacidificación esté comprendido entre 2,6 y 3,5, preferentemente entre 2,6 y 3.

En el proceso de acuerdo con la invención, la etapa de basificación c) se realiza preferentemente después de que el cromo haya atravesado la sección transversal del cuero.

50 La etapa de reacidificación se realiza ventajosamente durante un tiempo comprendido entre 10 y 25 horas, para permitir que el cromo atraviese la sección transversal del cuero.

Preferentemente, el pH obtenido tras la etapa de basificación c) esté comprendido entre 3,6 y 4,2.

55 En el proceso de acuerdo con la invención, el baño de la etapa de decapado a) comprende, con respecto al peso de los cueros que se van a tratar:

- 60 • entre el 25 y el 75 % en peso de agua;
- entre el 3 y el 12 % en peso de NaCl; y
- entre el 0,1 y el 3 % en peso de H₂SO₄.

Ejemplos 1 a 3: Producción de la etapa intermedia de piel azul húmeda

Ejemplo 1

- 5 Se lavan 100 kg de cuero, para el que se han completado los procesos de encalar, apelar y descarnar, en un tambor de curtido con el mismo peso de agua durante 10 minutos.

Para todos los ejemplos, todos los ingredientes añadidos a continuación están en porcentaje en peso del peso inicial del cuero.

- 10 Tras el lavado, se descarga el agua y se someten los cueros a desencalado y rendido con el uso de sulfato de amonio y un agente de desencalado comercial a base de ácidos dicarboxílicos (por ejemplo, Rhodiaeco Descal SD comercializado por Rhodia Poliamida e Especialidades Ltda). Tras ello, se lleva a cabo el proceso de rendido, añadiendo un 0,08 % de una enzima proteolítica comercial convencional, y se hace funcionar el tambor durante 15
hora (pH = 8,0). Al final de estas operaciones, la sección transversal del cuero no muestra un color rosado con indicador de fenolftaleína.

Se lavan los cueros dos veces con agua al 100 %, basado en el peso del cuero, y se descargan los lavados.

20 Etapas de decapado:

- Con relación al peso del cuero, se añade al tambor un 50 % de agua, 6 % de cloruro sódico (Be (escala Baumé) 6 a 7) y 0,4 % de blanqueante comercial (serie de 15 minutos). Se añade ácido fórmico del 0,6 % al 85 % diluido en agua (1 a 10) (serie de 30 minutos) seguido de la adición de 0,3 % de ácido sulfúrico diluido en agua (1 a 15) (serie de 15 minutos), 0,3 % de ácido sulfúrico diluido en agua (1 a 15) (serie de 15 minutos) seguido de la adición del 0,4 % de ácido sulfúrico diluido en agua (1 a 15), y se hace funcionar el tambor durante 3 horas más. Tras este tiempo, el pH del baño es de aproximadamente 2 a 3.

30 Etapas de curtido:

- En este punto, se añade un 3 % de sal de sulfato de cromo comercial (por ejemplo, sulfato de cromo básico, que presenta un 33 % de alcalinidad y del 25 al 26 % de óxido de cromo III) (serie de 30 minutos). Se añade una segunda adición del 3 % de sal de sulfato de cromo y se hace funcionar el tambor durante 30 minutos más seguido de la adición del 0,75 % de una mezcla de ácido 2-metil-glutárico (MGA), ácido 2-etilsuccínico (ESA) y ácido adípico (AA). Después, se obtiene un pH de 2,6 a 2,8. Tras 17 horas, el cromo ha traspasado por completo la sección transversal del cuero.

Etapas de basificación:

- 40 Transcurrido este tiempo, se añade el 20 % de agua y el 0,35 % de un agente basificante comercial (por ejemplo, óxido de magnesio) (serie de 90 minutos). Se añade una segunda porción de 0,23 % de óxido de magnesio y se hace funcionar el tambor durante 90 minutos más. Después, se obtiene un pH de 3,6 a 4. Se calienta el baño de agua de 35 °C a 50 °C durante 5 horas, se drena el tambor, se lava el cuero azul húmedo con agua al 100 % (basado en el peso de la piel), se drena y se lava de nuevo con agua al 80 %.

- 45 Se sometió el cuero azul húmedo al análisis del contenido total de cromo, cromo en capas y evaluación por microscopio electrónico de barrido (SEM) (Tabla 1 y Figura 1a).

Ejemplo 2

- 50 Se lavan 500 kg de cuero, para el que se han completado los procesos de encalar, apelar y descarnar, en un tambor de curtido con agua al 100 % (basado en el peso de la piel) durante 10 minutos. Tras ello, se sometieron los cueros a desencalado y rendido de acuerdo con el Ejemplo 1.

- 55 Con relación al peso del cuero, se añaden al tambor un 50 % de agua, 6 % de cloruro sódico (Bé 6 a 7) y 0,4 % de blanqueante comercial (serie de 15 minutos). Se añade ácido fórmico del 0,6 % al 85 % diluido en agua (1 a 10) (serie de 30 minutos) seguido de la adición de 0,3 % de ácido sulfúrico diluido en agua (1 a 15) (serie de 15 minutos), 0,3 % de ácido sulfúrico diluido en agua (1 a 15) (serie de 15 minutos) seguido de la adición del 0,4 % de ácido sulfúrico diluido en agua (1 a 15), y se hace funcionar el tambor durante 3 horas más. Tras este tiempo, el pH del baño es de aproximadamente 2 a 3.

- 60 En este punto, se añade un 3 % de sal de sulfato de cromo comercial (por ejemplo, sulfato de cromo básico, que presenta un 33 % de alcalinidad y del 25 al 26 % de óxido de cromo III) (serie de 30 minutos). Se añade una segunda adición del 3 % de sal de sulfato de cromo y se hace funcionar el tambor durante 30 minutos más seguido de la adición del 2,5 % de una solución acuosa de una mezcla de ácido 2-metil-glutárico (MGA), ácido 2-etilsuccínico

(ESA) y ácido adípico (AA). Después, se obtiene un pH de 2,6 a 2,8. Tras 17 horas, el cromo ha traspasado por completo la sección transversal del cuero.

Transcurrido este tiempo, se añade el 20 % de agua y el 0,35 % de un agente basificante comercial (por ejemplo, óxido de magnesio) (serie de 90 minutos). Se añade una segunda porción de 0,23 % de óxido de magnesio y se hace funcionar el tambor durante 90 minutos más. Se calienta el baño de agua de 35 °C a 50 °C durante 5 horas, se drena el tambor, se lava el cuero azul húmedo con agua al 100 % (basado en el peso de la piel), se drena y se lava de nuevo con agua al 80 %.

Ejemplo 3 (Ejemplo comparativo)

Se lavan 100 kg de cuero, para el que se han completado los procesos de encalar, apelar y descarnar, en un tambor de curtido con agua al 100 % (basado en el peso de la piel) durante 10 minutos. Tras ello, se someten los cueros a desencalado y rendido de acuerdo con el Ejemplo 1.

Con relación al peso del cuero, se añaden al tambor un 60 % de agua, 6 % de cloruro sódico (Bé 6 a 7) y 0,4 % de blanqueante comercial (serie de 15 minutos). Se añade ácido fórmico del 0,6 % al 85 % diluido en agua (1 a 10) (serie de 30 minutos) seguido de la adición de 0,3 % de ácido sulfúrico diluido en agua (1 a 15) (serie de 15 minutos), 0,3 % de ácido sulfúrico diluido en agua (1 a 15) (serie de 15 minutos) seguido de la adición del 0,4 % de ácido sulfúrico diluido en agua (1 a 15), y se hace funcionar el tambor durante 3 horas más. Tras este tiempo, el pH del baño es de aproximadamente 2,7 a 3.

En este punto, se añade un 3 % de sal de sulfato de cromo comercial (por ejemplo, sulfato de cromo básico, que presenta un 33 % de alcalinidad y del 25 al 26 % de óxido de cromo III) (serie de 30 minutos). Se añade una segunda adición del 3 % de sal de sulfato de cromo y se hace funcionar el tambor durante 17 minutos más tras lo que el cromo ha traspasado por completo la sección transversal del cuero.

Transcurrido este tiempo, se añade el 20 % de agua y el 0,35 % de un agente basificante comercial (por ejemplo, óxido de magnesio) (serie de 90 minutos). Se añade una segunda porción de 0,27 % de óxido de magnesio y se hace funcionar el tambor durante 90 minutos más. Se calienta el baño de agua de 35 °C a 50 °C durante 5 horas, se drena el tambor, se lava el cuero azul húmedo con agua al 100 % (basado en el peso de la piel), se drena y se lava de nuevo con agua al 80 %.

Se sometió el cuero azul húmedo al análisis del contenido total de cromo, cromo en capas y evaluación por microscopio electrónico de barrido (SEM) (Tabla 1 y Figura 1b).

Ejemplo 4 (Producción de los cueros recurtidos (etapa de obtención de cuero en crust) de los Ejemplo 1 a 3)

Se identificó el cuero azul húmedo obtenido en los Ejemplos 1 y 3 mediante diferentes marcas, se combinó y se sometió a un proceso de recurtido convencional. Se colocaron los cueros azules húmedos en el tambor y se lavaron con 200 % de agua a 30 °C (basándose en el peso del cuero azul húmedo) durante 30 minutos y se drenó el lavado.

Se añaden 150 % de agua, 2 % de formiato sódico y 0,3 % de bicarbonato sódico y se hace funcionar el tambor durante 60 minutos, tras lo que el baño de agua muestra un pH = 4,4.

Se drena el baño de agua y se añaden un 60 % de agua a 30 °C, 2 % de un poliacrilato comercial (polvo), y se hace funcionar el tambor durante 60 minutos y se drena el baño de agua.

Se añaden un 150 % de agua a 60 °C, 2 % de aceite sintético sulfitado comercial, 2 % de aceite vegetal emulsionado sulfatado comercial, se hace funcionar el tambor durante 45 minutos y se drena el baño de agua.

Se añaden un 0,3 % de ácido fórmico al 85 % diluido en agua (1 a 5) (serie de 20 minutos), se drena el baño de agua y se lavan los cueros recurtidos.

Se dejan en reposo los cueros recurtidos durante 12 horas, se estiran, se secan de manera natural y se ablandan.

Se evalúan las propiedades de los cueros recurtidos y se comparan con respecto a la resistencia a la tracción, a la resistencia a la rotura, a la resistencia al desgarramiento, a la resistencia a la tracción progresiva, a la captación de productos de recurtido basada en el peso por pie al cuadrado de corteza, a la resistencia a la luz, al aspecto del color y a la evaluación comparativa por microscopía electrónica de barrido (SEM) (Tablas 2 a 4 y Figura 2).

Ejemplos 5 y 6: Producción de la etapa intermedia de cuero azul húmedo

Ejemplo 5

5 Se lavan 250 kg de cuero, para el que se han completado los procesos de encalar, apelarbrar y descarnar, en un tambor de curtido con el 100 % de agua (basado en el peso de la piel) durante 10 minutos. Tras ello, se someten los cueros a desencalado y rendido de acuerdo con el Ejemplo 1.

10 Con relación al peso del cuero, se añaden al tambor un 50 % de agua, 6 % de cloruro sódico (Bé 6 a 7) y 0,4 % de blanqueante comercial y se hace funcionar el tambor durante 15 minutos. Se añade ácido fórmico del 0,6 % al 85 % diluido en agua (1 a 10) (serie de 30 minutos) seguido de la adición de 0,3 % de ácido sulfúrico diluido en agua (1 a 15) (serie de 15 minutos), 0,3 % de ácido sulfúrico diluido en agua (1 a 15) (serie de 15 minutos) seguido de la adición del 0,4 % de ácido sulfúrico diluido en agua (1 a 15), y se hace funcionar el tambor durante 3 horas. Tras este tiempo, el pH del baño es de aproximadamente 2 a 3.

15 En este punto, se añade un 3 % de sal de sulfato de cromo comercial (por ejemplo, sulfato de cromo básico, que presenta un 33 % de alcalinidad y del 25 al 26 % de óxido de cromo III) (serie de 30 minutos). Se añade una segunda adición del 3 % de sal de sulfato de cromo (serie de 30 minutos), seguida de la adición del 0,70 % de Dioro (producto comercial de Rhodia Poliamida e Especialidades Ltda basada en una mezcla de ácidos dicarboxílicos) y se hace funcionar el tambor durante 12 horas más tras lo que el cromo ha traspasado por completo la sección transversal del cuero.

20 Transcurrido este tiempo, se añade el 20 % de agua y el 0,35 % de un agente basificante comercial (por ejemplo, óxido de magnesio) (serie de 90 minutos). Se añade una segunda porción de 0,35 % de óxido de magnesio y se hace funcionar el tambor durante 90 minutos más. Se calienta el baño de agua de 35 °C a 50 °C durante 5 horas, se drena el tambor, se lava el cuero azul húmedo con agua al 100 % (basado en el peso de la piel), se drena y se lava de nuevo con un 80 % de agua.

25 Se sometió el cuero azul húmedo al análisis del contenido total de cromo y cromo en capas (Tabla 1).

30 Ejemplo 6 (Ejemplo comparativo)

Se lavan 250 kg de cuero, para el que se han completado los procesos de encalar, apelarbrar y descarnar, en un tambor de curtido con el 100 % de agua (basado en el peso de la piel) durante 10 minutos. Tras ello, se someten los cueros a desencalado y rendido de acuerdo con el Ejemplo 1.

35 Con relación al peso del cuero, se añade al tambor un 50 % de agua, 6 % de cloruro sódico (Bé 6 a 7) y 0,4 % de blanqueante comercial, y se pone en funcionamiento el tambor durante 15 minutos. Se añade ácido fórmico del 0,6 % al 85 % diluido en agua (1 a 10) (serie de 30 minutos) seguido de la adición de 0,3 % de ácido sulfúrico diluido en agua (1 a 15) (serie de 15 minutos), 0,3 % de ácido sulfúrico diluido en agua (1 a 15) (serie de 15 minutos) seguido de la adición del 0,4 % de ácido sulfúrico diluido en agua (1 a 15), y se hace funcionar el tambor durante 3 horas más. Tras este tiempo, el pH del baño es de aproximadamente 2,7 a 3.

40 En este punto, se añade un 3 % de sal de sulfato de cromo comercial (por ejemplo, sulfato de cromo básico, que presenta un 33 % de alcalinidad y del 25 al 26 % de óxido de cromo III) (serie de 30 minutos). Se añade una segunda adición del 3 % de sal de sulfato de cromo y se hace funcionar el tambor durante 12 minutos más tras lo que el cromo ha traspasado por completo la sección transversal del cuero.

45 Transcurrido este tiempo, se añade el 20 % de agua y el 0,35 % de un agente basificante comercial (por ejemplo, óxido de magnesio) (serie de 90 minutos). Se añade una segunda porción de 0,35 % de óxido de magnesio y se hace funcionar el tambor durante 90 minutos más. Se calienta el baño de agua de 35 °C a 50 °C durante 5 horas, se drena el tambor, se lava el cuero azul húmedo con agua al 100 % (basado en el peso de la piel), se drena y se lava de nuevo con un 80 % de agua.

50 Ejemplo 7 (Producción de los cueros recurtidos (etapa de obtención de cuero en crust) de los Ejemplo 5 y 6)

Se identificó el cuero azul húmedo obtenido en los Ejemplos 5 y 6, se combinó y se sometió a un proceso de recurtido convencional de acuerdo con el Ejemplo 4.

60 Resultados

Se evalúan las propiedades de los cueros recurtidos y se comparan con respecto a la resistencia a la tracción, a la resistencia a la rotura, a la resistencia al desgarramiento, a la resistencia a la tracción progresiva, a la captación de productos de recurtido basada en el peso por pie al cuadrado de corteza, a la resistencia a la luz, al aspecto del color (Tablas 2 a 4).

Tabla 1: Análisis del cromo del cuero azul húmedo final

Valor de referencia	Mínimo del 3,5 %		
	Ejemplo 3	Ejemplo 1	Ejemplo 5
Dermis	4,2	4,0	3,8
Medio	3,5	3,0	2,6
Epidermis	4,3	3,7	3,9
Media de las capas	4,0	3,6	3,4

Las Figuras 1 representan el microscopio electrónico de barrido (SEM) de muestras de cuero azul húmedo.

La Fig. 1.a es un cuero azul húmedo de acuerdo con el Ejemplo 1 de la invención.

La Fig. 1.b es un cuero azul húmedo de acuerdo con el Ejemplo comparativo 3.

Tabla 2: Peso comparativo de la piel en crust

	Ejemplo 1 comparado con el Ejemplo 3 tras el recurtido	Ejemplo 5 comparado con el Ejemplo 6 tras el recurtido
Variación de masa de la corteza (captación de los productos del recurtido)	+ 8,2 g	+ 5,8 g
Porcentaje de variación	14 %	12 %

Tabla 3: Propiedades fisicomecánicas comparativas de la piel en crust

		Mediciones	Valores mínimos	Ejemplo 3 tras el recurtido	Ejemplo 1 tras el recurtido	Ejemplo 5 tras el recurtido
Resistencia a la tracción IULTCS IUP6/ISO 3376:2011	Dirección A	Resistencia a la rotura (N)	150	192,1	347,5	143,5
		Resistencia a la tensión (N/mm ²)	de 15 a 18	15,8	26	13,5
	Dirección B	Resistencia a la rotura (N)		230,6	168,7	176
		Resistencia a la tensión (N/mm ²)		19,8	12,3	16,3
Resistencia a la tracción progresiva IULTCS 8/ISO 3372-2:2002	Resistencia al desgarramiento (N)		50	68,4	103	84,2
	Fuerza específica (N/mm)		49,1	59,2	73,5	84,3

Tabla 3: Resistencia a la luz comparativa

	Ejemplo 3 tras el recurtido	Ejemplo 1 tras el recurtido	Ejemplo 5 tras el recurtido
Resistencia a la luz	4	>4	>4
NOTAS: Lámpara de xenón (Método EN ISO 105-B02:2002) Tiempo de exposición total: 24 horas, Filtro ultravioleta Irradiancia: 445 W/m ² en 300 a 800 nm			

Tras el ensayo, se mantuvieron las muestras al menos 1 hora a oscuras en un ambiente acondicionado a 23 ± 2 °C y una humedad relativa del aire de 50 ± 5 %.

Las Figuras 2 representan el microscopio electrónico de barrido (SEM) de muestras de cuero en crust.

La Fig. 2.a es una corteza de cuero azul húmedo de acuerdo con el Ejemplo 1 de la invención.

La Fig. 2.b es una corteza de cuero azul húmedo de acuerdo con el Ejemplo comparativo 3.

Conclusiones

5 Los resultados anteriores muestran la mejora conseguida con la presente invención con respecto a la captación de productos de recurtido, así como al aumento de masa de la corteza. La invención también permite mejores propiedades físicomecánicas de la corteza y de la piel final.

REIVINDICACIONES

1. Proceso de curtido de cuero que comprende:

- 5 a) una etapa de decapado que consiste en sumergir los cueros en un baño con ácido y sal, seguido de
 b) una etapa de curtido que consiste en sumergir los cueros en un baño con sal de cromo, seguido de
 c) una etapa de basificación que consiste en sumergir los cueros en un baño con un agente de basificación;

10 caracterizado por que, entre las etapas b) y c), se añade una etapa de reacidificación con ácidos orgánicos seleccionados entre ácido glutárico (GA), ácido 2-metil-glutárico (MGA), ácido succínico, ácido 2-etil-succínico (ESA), ácido adípico (AA), anhídrido maleico, anhídrido fumárico, ácidos tricarbóxicos, ácidos hidroxycarbóxicos y una mezcla de los mismos.

15 2. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que los ácidos orgánicos usados en la etapa de reacidificación comprenden una mezcla de ácido 2-metil-glutárico (MGA) y ácido 2-etil-succínico (ESA).

3. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que los ácidos orgánicos usados en la etapa de reacidificación comprenden:

- 20 • entre el 70 y el 100 % en peso de MGA;
 • entre el 0 y el 30 % en peso de ESA; y además
 • entre el 0 y el 15 % en peso de AA.

25 4. Proceso de acuerdo con una cualquiera de la reivindicación 1, caracterizado por que los ácidos orgánicos usados en la etapa de reacidificación comprenden una mezcla de ácido adípico, glutárico y succínico.

5. Proceso de acuerdo con la reivindicación anterior, caracterizado por que los ácidos orgánicos usados en la etapa de reacidificación comprenden:

- 30 • entre el 10 y el 85 % en peso de ácido adípico;
 • entre el 10 y el 70 % en peso de ácido glutárico y
 • entre el 3 y el 30 % en peso de ácido succínico.

35 6. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la cantidad de ácidos orgánicos usados en la etapa de reacidificación está comprendida entre el 0,25 % y el 10 % del peso del cuero que se va a tratar.

40 7. Proceso de acuerdo con la reivindicación anterior, caracterizado por que la cantidad de ácidos orgánicos usados en la etapa de reacidificación está comprendida entre el 0,5 % y el 5 % del peso del cuero que se va a tratar.

8. Proceso de acuerdo con la reivindicación anterior, caracterizado por que la cantidad de ácidos orgánicos usados en la etapa de reacidificación está comprendida entre el 0,7 % y el 3 % del peso del cuero que se va a tratar.

45 9. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el pH obtenido tras la etapa de reacidificación está comprendido entre 2,6 y 3,5, preferentemente entre 2,6 y 3.

10. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la etapa de basificación c) se realiza después de que el cromo haya atravesado la sección transversal del cuero.

50 11. Proceso de acuerdo con la reivindicación anterior, caracterizado por que la etapa de reacidificación se realiza durante un tiempo comprendido entre 10 y 25 horas, para permitir que el cromo atraviese la sección transversal del cuero.

55 12. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el pH obtenido tras la etapa de basificación c) está comprendido entre 3,6 y 4,2.

13. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el baño de la etapa de decapado comprende, con respecto al peso de los cueros que se van a tratar:

- 60 • entre el 25 y el 75 % en peso de agua;
 • entre el 3 y el 12 % en peso de NaCl y
 • entre el 0,1 y el 3 % en peso de H₂SO₄.

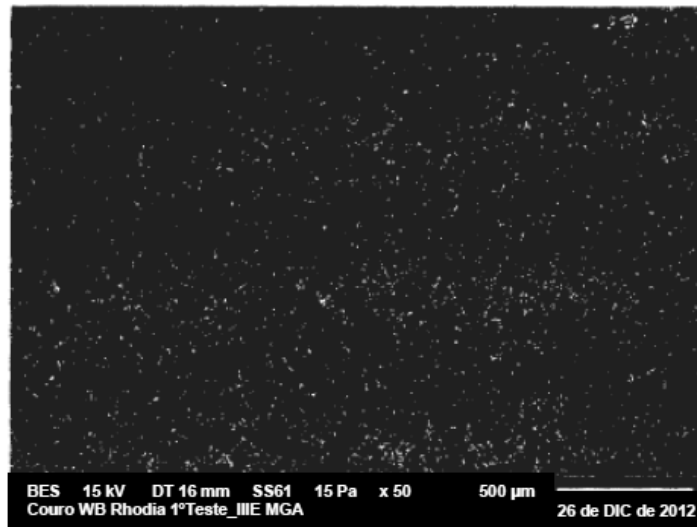


Fig 1a

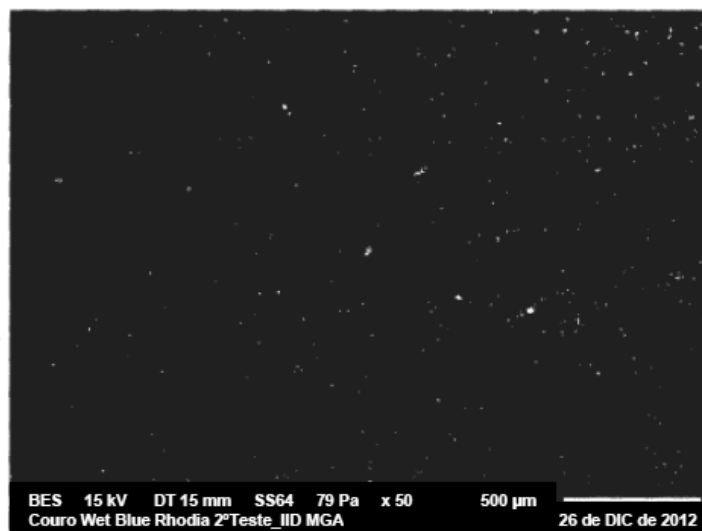


Fig 1b

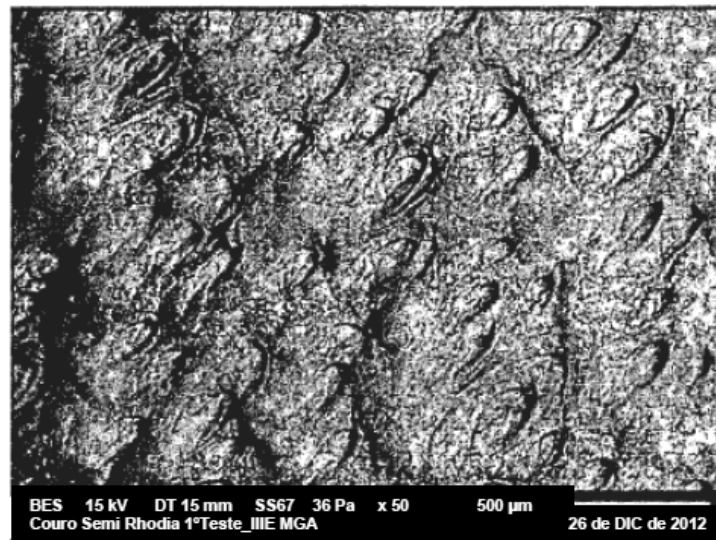


Fig 2a

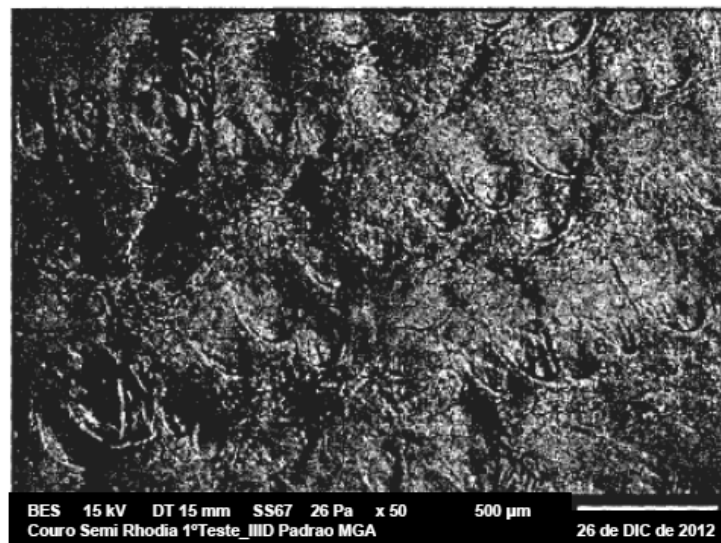


Fig 2b