

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 642 782**

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/IB2014/001956**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.04.2015 WO15044765**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.09.2014 E 14792573 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.07.2017 EP 3052663**

54 Título: **Procedimiento de curtido para obtener cuero**

30 Prioridad:

**30.09.2013 EP 13186726**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**20.11.2017**

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:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 642 782 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 de curtido para obtener cuero

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de curtido de pieles para obtener cuero. Más específicamente, se refiere a una mejora introducida en el procedimiento convencional de curtido de piel con cromo para obtener cuero de mejor calidad. Las ventajas de la presente invención se obtienen con una acidificación suave con ácido orgánico en la etapa de piquelado

10 **Estado de la técnica**

El curtido de pieles es un procedimiento en el que la proteína colágeno presente en las mismas reacciona con agentes de curtido, dando lugar a cuero - el procedimiento de curtido es por tanto una de las etapas esenciales en el procedimiento de producción de cuero. Es un procedimiento muy antiguo, cuyo propósito es evitar la degradación y putrefacción de las pieles, por medio de un fenómeno de reticulación de proteínas provocado por la acción del agente de curtido empleado.

15 Para el curtido al cromo que produce "wet blue" (una fase intermedia previa a la obtención del cuero final), los agentes de curtido usados tradicionalmente son sales de cromo III, tales como sulfato de cromo o sulfato de cromo básico. Normalmente, el cuero ya se ha curtido cuando la piel incorpora aproximadamente el 3,5% en peso de óxido de cromo, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, base seca, obteniendo así cueros resistentes a la prueba de retracción.

20 En los procedimientos tradicionales de curtido de piel, sólo 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 procedimiento y generando un residuo indeseable, que provoca potencialmente un impacto dañino al medio ambiente y que requiere almacenamiento y/o tratamiento químico antes de su eliminación.

25 A pesar del hecho de que los compuestos de cromo III no son dañinos para las plantas y los animales, especialmente en condiciones neutras, las normas internacionales imponen límites bajos a la presencia de cromo III y otros metales pesados en el agua y el aire.

30 Las patentes americanas US 4.715.861 y US 4.978.361 describen una mejor absorción en la piel de cromo por parte de la piel por medio de la adición complementaria de compuestos químicos. La patente americana US 4.042.321 propone reciclar el baño de curtido mediante un procedimiento complejo y costoso que pretende reducir el tratamiento de efluentes, pero que sin embargo es complicado debido a la acumulación de sales y residuos fibrosos. Las patentes europeas EP 822.263 y las patentes brasileñas BR 9603419-0 y BR 9702025-7 dan a conocer un agotamiento mayor del baño de cromo mediante el uso de aldehído, que es muy tóxico. Como regla general, el estado de la técnica siempre propone más etapas y/o el uso de más materiales de partida para abordar el problema.

40 El procedimiento de cromo tradicional desde la piel del animal hasta el cuero final comprende la siguiente etapa:

- 1) encalar, zurrar y descarnar la piel del animal
- 45 2) desencalar y rendir la piel obtenida tras la etapa 1 generalmente con el uso de sal de amonio y agentes desencalantes
- 3) etapa de piquelado: la piel se somete a una etapa de acidificación en un baño que comprende también una sal, habitualmente cloruro de sodio
- 50 4) etapa de curtido: se añade sal de cromo al baño durante un tiempo suficiente como para permitir que el ion cromo atraviese la sección transversal de la piel
- 5) etapa de basificación: se añade un agente basificante al baño, que entonces se calienta
- 55 6) tras drenar y lavar se obtiene un cuero *wet blue*
- 7) etapa de recurtido
- 8) etapas de acabado (neutralización, teñido, fijación, engrasado)
- 60 9) obtener el cuero en pasta
- 10) etapas de acabado adicionales
- 65 11) obtener el cuero final.

Adicionalmente se verifica que las soluciones propuestas asumen generalmente que el curtido de pieles se consigue según un procedimiento poco esclarecido, según el cual (1) en primer lugar se introduce sal de cromo en la piel a pH entre 2,5 y 3, en presencia de cloruro de sodio en el baño de curtido, cuando la afinidad de las sales de cromo y los grupos carboxílicos terminales del colágeno (proteína) es mínima, evitando la precipitación y el manchado de la piel (fase conocida como piquelado); (2) seguido de fijar el cromo a la piel, elevando el pH hasta entre 3,8 y 4,2, provocando la reacción entre los grupos carboxílicos terminales de la proteína y las sales de cromo (fase conocida como basificación). En este procedimiento convencional, el bajo pH del baño (de 2,5 a 3), considerado un requisito esencial, se alcanza habitualmente mediante la adición de ácidos orgánicos hasta pH entre 4 y 6, seguido de la adición de ácidos fuertes tales como ácido sulfúrico o clorhídrico hasta pH entre 2,5 y 3.

La etapa de basificación, tal como se usa actualmente, requiere controles cuidadosos, dado que la velocidad o una cantidad excesiva en la adición del agente basificante puede provocar manchas en el cuero, siendo por tanto una etapa que debe realizarse con cuidado y atención.

En 2002, el solicitante encontró que puede fijarse suficiente cromo a la piel en un procedimiento de curtido, similar al tradicional, pero usando un intervalo de pH menos ácido que el usado hasta ese momento. El documento WO 2004/015148 da a conocer un procedimiento de curtido en el que la acidificación se lleva a cabo con ácidos orgánicos tales como ácidos glutárico, adípico y succínico sin ningún ácido fuerte tal como ácido sulfúrico. El baño de piquelado alcanzó un pH de 3,5 a 5. Algunas ventajas de esta innovación son las siguientes: - el uso de ácidos fuertes, tales como ácido sulfúrico o clorhídrico, se excluye totalmente del procedimiento de curtido, convirtiéndolo en más seguro desde el punto de vista de la salud de los operarios; - la sal de cromo en el baño de curtido se usa de manera más eficiente, y la cantidad de sal de cromo ofrecida puede reducirse con relación al exceso necesario en el proceso tradicional, reduciendo sus costes; - el uso de cantidades menores de sal, cloruro de sodio, o incluso su exclusión total es posible; - se generan residuos potencialmente menos nocivos para la naturaleza; - la generación de residuos menos contaminantes requiere menos tratamiento que el necesario en el procedimiento tradicional; - la etapa de basificación se excluye, cuyo propósito era elevar el pH del baño de curtido para fijar el cromo a la proteína; - permite reciclar el baño de curtido; - se reduce el tiempo total para procesar la piel para obtener cuero.

#### Breve descripción de la invención

El solicitante pretende ahora mejorar adicionalmente las ventajas de un procedimiento de curtido con una acidificación suave en la etapa de piquelado. En particular, el solicitante pretende mejorar las propiedades mecánicas del cuero. El inventor ha encontrado ahora que puede obtenerse una mejor resistencia a la tracción cuando se usa un ácido orgánico diferente en la etapa de piquelado, al tiempo que se mantienen todas las ventajas de su invención anterior con respecto al proceso tradicional con ácido fuerte.

El objeto de la presente invención es un procedimiento de curtido de pieles que comprende:

1. una etapa de piquelado que consiste en sumergir las pieles en un baño con ácido y sal, seguida de
2. una etapa de curtido que consiste en sumergir las pieles en un baño con sal de cromo, seguida de
3. una etapa de basificación que consiste en sumergir las pieles en un baño con un agente basificante;

estando caracterizado el procedimiento de la invención porque el baño de la etapa de piquelado comprende ácidos orgánicos seleccionados de ácido 2-metilglutárico (MGA), ácido etilsuccínico (ESA) y una mezcla de los mismos.

Pueden encontrarse características ventajosas del procedimiento en las reivindicaciones dependientes y a continuación.

#### Descripción detallada de la invención

En el procedimiento según la invención, la cantidad de ácidos orgánicos en el baño de la etapa de piquelado está comprendida ventajosamente entre el 0,25 y el 10%, preferiblemente entre el 0,5 y el 5% del peso de las pieles.

En una realización particular de la invención, los ácidos orgánicos comprenden además ácido adípico (AA).

En el procedimiento según la invención, los ácidos orgánicos comprenden preferiblemente:

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

Más particularmente, los ácidos orgánicos pueden comprender:

- entre el 80 y el 95% en peso de MGA;
- entre el 0 y el 10% en peso de ESA;
- entre el 5 y el 10% en peso de AA.

Según la invención, el baño de la etapa de piquelado puede comprender además, con relación al peso de la piel, entre el 2,5 y el 10% en peso de una sal, en particular cloruro de sodio.

También puede preferirse que el baño de la etapa de piquelado comprenda además, con relación al peso de la piel, entre el 0,4 y el 2% en peso de ácido fórmico.

En algunas realizaciones, el baño de la etapa de piquelado comprende además un agente blanqueador.

Según el procedimiento de la invención, el pH del baño de la etapa de piquelado está comprendido ventajosamente entre 3,0 y 5,0, y más preferiblemente entre 3,4 y 4,0.

El procedimiento según la invención también puede estar caracterizado porque la cantidad de agente basificante usado en la etapa de basificación está comprendida entre el 0,20 y el 0,45%, preferiblemente entre el 0,3 y el 0,4% con relación al peso de la piel.

### **Ejemplos**

#### Ejemplos 1 a 3: Producción de la fase intermedia *wet blue*

##### Ejemplo 1

Se lavan 200 kg de piel, para la que se ha completado el proceso de encalado, zurrado y descarnado, en el tambor de curtido con el mismo peso de agua durante 10 minutos.

Para todos los ejemplos, todos los componentes añadidos a continuación son en porcentaje en peso del peso de piel inicial.

Tras el lavado, se descarga el baño de agua y se someten las pieles a desencalado y rendido con el uso de un 1,8% de sulfato de amonio y un 1% de un agente desencalante comercial a base de ácidos dicarboxílicos (p. ej.: Rhodiaeco Descal SD comercializado por Rhodia Poliamida e Especialidades Ltda.). Después de todo tiene lugar el proceso de rendido, añadiendo un 0,08% de una enzima proteolítica comercial convencional (serie de 60 minutos), (pH = 8,0). Al final de estas operaciones, la sección transversal de la piel no muestra un color rosa con indicador de fenoltaleína.

Las pieles se lavan dos veces con el 100% de agua, basado en el peso de la piel, y se descargan los lavados.

##### Etapa de piquelado:

Con relación al peso de la piel, se añade un 40% de agua seguido de un 5% de cloruro de sodio (Bé (escala Baumé) 6 a 7) (serie de 15 minutos), un 0,4% de un blanqueador comercial (serie de 15 minutos). Tras este tiempo se añade un 0,8% de ácido fórmico al 85% diluido en agua (1 a 10) al tambor (serie de 30 minutos) seguido de la adición de un 0,75% de una mezcla de ácido 2-metilglutárico (MGA), ácido etilsuccínico (ESA) y ácido adípico (AA) diluido en agua (1 a 3) y se hace funcionar el tambor durante 15 minutos adicionales. Tras este tiempo, el pH del baño es de aproximadamente 3,5.

##### Etapa de curtido:

En este punto, se añade un 3% de sal de sulfato de cromo comercial (p. ej.: sulfato de cromo básico, que presenta un 33% de alcalinidad y del 25 al 26% de óxido de cromo III) (serie de 60 minutos). Se añade una segunda adición de un 3% de sal de sulfato de cromo y se hace funcionar el tambor durante 6 horas adicionales, tiempo tras el cual el cromo ha atravesado completamente la sección transversal de la piel.

##### Etapa de basificación:

Tras este tiempo se añade un 20% de agua seguido de un 0,35% de un agente basificante comercial (p. ej.: óxido de magnesio) (serie de 90 minutos). Se calienta el baño de agua desde 35°C hasta 50°C durante 5 horas, se drena el tambor, se lava el *wet blue* con el 100% de agua (basado en el peso de la piel), se drena y se lava de nuevo con el 80% de agua.

El *wet blue* obtenido se somete al análisis del contenido en cromo total, cromo en capas y evaluación mediante microscopio electrónico de barrido (EDS) (Tabla 1 y Figura 1a).

#### Ejemplo 2

5 Se lavan 1000 kg de piel, para la que se ha completado el proceso de encalado, zurrado y descarnado, en el tambor de curtido con el 100% de agua (basado en el peso de la piel) durante 10 minutos. Después de esto se someten las pieles a desencalado y rendido según el ejemplo 1.

10 Con relación al peso de la piel, se añaden un 40% de agua y un 5% de cloruro de sodio (Bé 6 a 7) al tambor (serie de 15 minutos), seguido de un 0,4% de un blanqueador comercial (serie de 15 minutos). Tras este tiempo se añade un 0,8% de ácido fórmico al 85% diluido en agua (1 a 10) (serie de 30 minutos) seguido de la adición de un 2,5% de una disolución acuosa de una mezcla de ácido 2-metilglutárico (MGA), ácido etilsuccínico (ESA) y ácido adípico (AA) y se hace funcionar el tambor durante 15 minutos adicionales. Tras este tiempo, el pH del baño es de  
15 aproximadamente 3,5.

En este punto se añade un 3% de sal de sulfato de cromo comercial (p. ej.: sulfato de cromo básico, que presenta un 33% de alcalinidad y del 25 al 26% de óxido de cromo III) (serie de 60 minutos). Se añade una segunda adición de un 3% de sal de sulfato de cromo y se hace funcionar el tambor durante unas 6 horas adicionales, tiempo tras el cual el cromo ha atravesado completamente la sección transversal de la piel.  
20

Tras este tiempo se añade un 20% de agua y se añade un 0,35% de un agente basificante comercial (p. ej.: óxido de magnesio) al tambor (serie de 90 minutos). Se calienta el baño de agua desde 35°C hasta 50°C durante 5 horas, se drena el tambor, se lava el *wet blue* con el 100% de agua (basado en el peso de la piel), se drena y se lava de nuevo con el 80% de agua.  
25

#### Ejemplo 3 (ejemplo comparativo; procedimiento tradicional con acidificación fuerte)

30 Se lavan 200 kg de piel, para la que se ha completado el proceso de encalado, zurrado y descarnado, en el tambor de curtido con el 100% de agua (basado en el peso de la piel) durante 10 minutos. Después de esto se someten las pieles a desencalado y rendido según el ejemplo 1.

35 Con relación al peso de la piel, se añaden un 40% de agua, un 6% de cloruro de sodio (Bé 6 a 7) (serie de 15 minutos), se añade un 0,4% de un blanqueador comercial al tambor (serie de 15 minutos). Se añade un 0,6% de ácido fórmico al 85% diluido en agua (1 a 10) al tambor (serie de 30 minutos) seguido de la adición de un 0,3% de ácido sulfúrico diluido en agua (1 a 15) (serie de 15 minutos), un 0,3% de ácido sulfúrico diluido en agua (1 a 15) (serie de 15 minutos) y un 0,4% de ácido sulfúrico diluido en agua (1 a 15) (serie de 3 horas). Tras este tiempo, el pH del baño es de aproximadamente 2,5 a 3.

40 En este punto se añade un 3% de sal de sulfato de cromo comercial (p. ej.: sulfato de cromo básico, que presenta un 33% de alcalinidad y del 25 al 26% de óxido de cromo III) al tambor (serie de 60 minutos). Se añade una segunda adición de un 3% de sal de sulfato de cromo y se hace funcionar el tambor durante 3 horas adicionales, tiempo tras el cual el cromo ha atravesado completamente la sección transversal de la piel.

45 Tras este tiempo se añade un 20% de agua seguido de un 0,35% de un agente basificante comercial (p. ej.: óxido de magnesio) (serie de 90 minutos). Se añade una segunda porción de un 0,15% de óxido de magnesio y se hace funcionar el tambor durante unos 90 minutos adicionales. Se calienta el baño de agua desde 35°C hasta 50°C durante 5 horas, se drena el tambor, se lava el *wet blue* con el 100% de agua (basado en el peso de la piel), se drena y se lava de nuevo con el 80% de agua.  
50

El *wet blue* obtenido se sometió al análisis del contenido en cromo total, cromo en capas y evaluación mediante microscopio electrónico de barrido (EDS) (Tabla 1 y Figura 1b).

#### Ejemplo 4: Producción de las pieles recurtidas (etapa de cuero en pasta) de los ejemplos 1 a 3

55 Los *wet blue* obtenidos en los ejemplos 1 y 3 se identifican mediante diferentes marcas, se combinan y se someten a un procedimiento de recurtido convencional. Las pieles *wet blue* marcadas se colocan en el tambor, y se lavan con el 200% de agua a 30°C (basado en el peso del *wet blue*) durante 30 minutos y se drena el lavado.

60 Se añaden un 150% de agua, un 2% de formiato de sodio y un 0,3% de bicarbonato de sodio al tambor y se hacen funcionar durante 60 minutos, tiempo tras el cual el baño de agua mostró un pH = 4,4.

Se drena el baño de agua y se drena un 60% de agua a 30°C, un 2% de un poliacrilato comercial (polvo) (serie de 60 minutos) y el baño de agua.  
65

## ES 2 642 782 T3

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

5 Se añade 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 las pieles recurtidas.

Se dejan las pieles recurtidas en reposo durante 12 horas, se estiran, se secan de manera natural y se reblandecen.

10 Las propiedades de las pieles recurtidas se evalúan y se comparan en cuanto a la resistencia a la tracción, resistencia a la rotura, resistencia al rasgado, resistencia a la tracción progresiva, captación de productos de recurtido basada en un peso por pie cuadrado de cuero en pasta, fotoestabilidad, aspecto de color y evaluación comparativa mediante microscopio electrónico de barrido (EDS). (Tablas 2 a 4 y Figuras 2a y 2b).

### 15 Ejemplos 5 y 6: Producción de la fase intermedia *wet blue*

Ejemplo 5 (ejemplo comparativo según el documento WO 2004/015148)

20 Se lavan 500 kg de piel, para la cual se ha completado el proceso de encalado, zurrado y descarnado, en el tambor de curtido con el 100% de agua (basado en el peso de la piel) durante 10 minutos. Después de esto se someten las pieles a desenclado y rendido según el ejemplo 1.

25 Con relación al peso de la piel, se añaden un 40% de agua, un 5% de cloruro de sodio (Bé 6 a 7) (serie de 15 minutos) seguido de la adición de un 0,4% de un blanqueador comercial (serie de 15 minutos). Se añade un 0,8% de ácido fórmico al 85% diluido en agua (1 a 10) (serie de 30 minutos) seguido de la adición de un 0,75% de Dioro (producto comercial de Rhodia Poliamida e Especialidades Ltda basado en una mezcla de ácidos dicarboxílicos) y se hace funcionar el tambor durante 15 minutos. Tras este tiempo, el pH del baño es de aproximadamente 3,4 a 3,6.

30 En este punto se añade un 3% de sal de sulfato de cromo comercial (p. ej.: sulfato de cromo básico, que presenta un 33% de alcalinidad y del 25 al 26% de óxido de cromo III) (serie de 60 minutos). Se añade una segunda adición de un 3% de sal de sulfato de cromo y se hace funcionar el tambor durante unas 6 horas adicionales, tiempo tras el cual el cromo ha atravesado completamente la sección transversal de la piel.

35 Tras este tiempo, se añaden un 20% de agua y un 0,35% de un agente basificante comercial (p. ej.: óxido de magnesio) y se hace funcionar el tambor durante 90 minutos. Se calienta el baño de agua desde 35°C hasta 50°C durante 5 horas, se drena el tambor, se lava el *wet blue* con el 100% de agua (basado en el peso de la piel), se drena y se lava de nuevo con el 80% de agua.

El *wet blue* obtenido se sometió al análisis del contenido en cromo total y cromo en capas (Tabla 1).

40 Ejemplo 6 (ejemplo comparativo; procedimiento tradicional con acidificación fuerte)

Se lavan 500 kg de piel, para la cual se ha completado el proceso de encalado, zurrado y descarnado, en el tambor de curtido con el 100% de agua (basado en el peso de la piel) durante 10 minutos. Después de esto se someten las pieles a desenclado y rendido según el ejemplo 1.

45 Con relación al peso de la piel, se añaden un 40% de agua, un 5% de cloruro de sodio (Bé 6 a 7) y se hace funcionar el tambor durante 15 minutos, seguido de la adición de un 0,4% de un blanqueador comercial (serie de 15 minutos). Se añade un 0,6% de ácido fórmico al 85% diluido en agua (1 a 10) (serie de 30 minutos) seguido de la adición de un 0,3% de ácido sulfúrico diluido en agua (1 a 15) (serie de 15 minutos), un 0,3% de ácido sulfúrico diluido en agua (1 a 15) (serie de 15 minutos) y un 0,4% de ácido sulfúrico diluido en agua (1 a 15) y se hace funcionar el tambor durante unas 2 horas adicionales. Tras este tiempo, el pH del baño es de aproximadamente 2,6 a 3.

50 En este punto se añade un 3% de sal de sulfato de cromo comercial (p. ej.: sulfato de cromo básico, que presenta un 33% de alcalinidad y del 25 al 26% de óxido de cromo III) (serie de 60 minutos). Se añade una segunda adición de un 3% de sal de sulfato de cromo y se hace funcionar el tambor durante unas 3 horas adicionales, tiempo tras el cual el cromo ha atravesado completamente la sección transversal de la piel.

60 Tras este tiempo se añade un 20% de agua y un 0,35% de un agente basificante comercial (p. ej.: óxido de magnesio) (serie de 90 minutos). Se añade una segunda porción de un 0,15% de óxido de magnesio y se hace funcionar el tambor durante unos 90 minutos adicionales. Se calienta el baño de agua desde 35°C hasta 50°C durante 5 horas, se drena el tambor, se lava el *wet blue* con el 100% de agua (basado en el peso de la piel), se drena y se lava de nuevo con el 80% de agua.

65 Ejemplo 7 (Producción de las pieles recurtidas (etapa de cuero en pasta) de los ejemplos 5 y 6)

Los *wet blue* obtenidos en los ejemplos 5 y 6 se identifican mediante diferentes marcas y se someten a un procedimiento de recurtido convencional según el ejemplo 4.

Resultados

5 Las propiedades de las pieles recurtidas se evalúan y se comparan en cuanto a la resistencia a la tracción, resistencia a la rotura, resistencia al rasgado, resistencia a la tracción progresiva, captación de productos de recurtido basada en un peso por pie cuadrado de cuero en pasta, fotoestabilidad y color (Tablas 2 a 4).

10 Tabla 1: Análisis de cromo en el *wet blue* final

Valor de referencia	Mínimo del 3,5%		
	Ejemplo 3	Ejemplo 1	Ejemplo 5
Dermis	5,0	5,0	5,2
Capa media	3,5	4,0	3,6
Epidermis	4,2	4,5	4,5
Promedio de las capas	4,2	4,5	4,5

Las Figuras 1 representan el microscopio electrónico de barrido (EDS) de muestras *wet blue*.

La Fig 1.a es un *wet blue* según el ejemplo 1 de la invención

La Fig 1.b. es un *wet blue* según el ejemplo comparativo 3

15

Tabla 2: Peso comparativo del cuero en pasta

	Ejemplo 1 en comparación con el Ejemplo 3 tras el recurtido	Ejemplo 5 en comparación con el Ejemplo 6 tras el recurtido
Variación de la masa de cuero en pasta (captación de productos de recurtido)	+2,1 g	-0,54 g
Porcentaje de variación	5%	-1,3%

Tabla 3: Propiedades fisicomecánicas comparativas del cuero en pasta

		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	156,8	133,1	149
		Resistencia a la tensión (N/mm <sup>2</sup> )	de 15 a 18	12,8	10,2	12,1
	Dirección B	Resistencia a la rotura (N)		150,4	214,4	125,5
		Resistencia a la tensión (N/mm <sup>2</sup> )		14,5	17,1	10,5
Resistencia a la tracción progresiva IULTCS 8/ISO 3372-2:2002		Resistencia al rasgado (N)	50	63,2	74,7	50,6
		Resistencia específica (N/mm)	49,1	54,8	60,2	42,3

20 Tabla 4: Fotoestabilidad comparativa

	Ejemplo 3 tras el recurtido	Ejemplo 1 tras el recurtido	Ejemplo 5 tras el recurtido
Fotoestabilidad	4	> 4	> 4

NOTAS:

Lámpara de xenón (método EN ISO 105-B02:2002)

Tiempo de exposición total: 24 horas, filtro ultravioleta

25 Irradiancia: 445 W/m<sup>2</sup> en de 300 a 800 nm

Tras la prueba se mantienen los especímenes al menos 1 hora en la oscuridad en un entorno acondicionado a 23 +/- 2°C y una humedad relativa del aire del 50 +/- 5%.

Las Figuras 2 representan el microscopio electrónico de barrido (EDS) de muestras de cuero en pasta

30 La Fig 2.a es una pasta de *wet blue* según el ejemplo 1 de la invención

La Fig 2.b es una pasta de *wet blue* según el ejemplo comparativo 3

Conclusiones

El uso de los ácidos orgánicos (en particular la mezcla de ácido 2-metilglutámico (MGA), ácido etilsuccínico (ESA) y ácido adípico (AA)) permite la eliminación completa del ácido sulfúrico durante la etapa de piquelado. Por tanto, la invención proporciona un procedimiento más seguro y un menor riesgo para los empleados.

- 5 La invención requiere menos agente basificante (en particular MgO) en la etapa de basificación con respecto al procedimiento convencional. El impacto es económico (menos productos químicos) y también reduce el tiempo de procedimiento (económico, ahorro de energía).
- 10 Los *wet blue* obtenidos con la invención muestran una distribución de cromo más homogénea con respecto al procedimiento convencional y también con respecto al procedimiento anterior del inventor. Las propiedades fisicomecánicas del cuero en pasta y del cuero final se mejoran con respecto al procedimiento convencional y con respecto al procedimiento anterior del inventor.

15

**REIVINDICACIONES**

1.- Procedimiento de curtido de pieles que comprende:

- 5 a) una etapa de piquelado que consiste en sumergir las pieles en un baño con ácido y sal, seguida de  
b) una etapa de curtido que consiste en sumergir las pieles en un baño con sal de cromo, seguida de  
10 c) una etapa de basificación que consiste en sumergir las pieles en un baño con un agente basificante;  
caracterizado porque el baño de la etapa de piquelado comprende ácidos orgánicos seleccionados de ácido 2-  
metilglutárico (MGA), ácido etilsuccínico (ESA) y una mezcla de los mismos.

15 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la cantidad de ácidos orgánicos en el baño de la  
etapa de piquelado está comprendida entre el 0,25 y el 10%, preferiblemente entre el 0,5 y el 5% del peso de las  
pieles.

20 3.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque los ácidos orgánicos  
comprenden además ácido adípico (AA).

4.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque los ácidos orgánicos  
comprenden:

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

30 5.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los ácidos orgánicos comprenden:

- 35 • entre el 80 y el 95% en peso de MGA;  
• entre el 0 y el 10% en peso de ESA;  
• entre el 5 y el 10% en peso de AA.

40 6.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el baño de la etapa  
de piquelado comprende además, con relación al peso de la piel, entre el 2,5 y el 10% en peso de una sal, en  
particular cloruro de sodio.

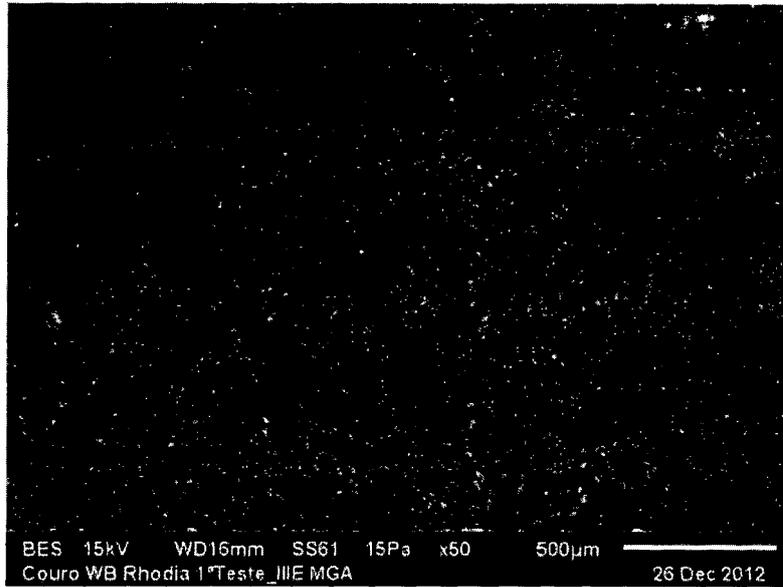
7.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el baño de la etapa  
de piquelado comprende además, con relación al peso de la piel, entre el 0,4 y el 2% en peso de ácido fórmico.

45 8.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el baño de la etapa  
de piquelado comprende además un agente blanqueador.

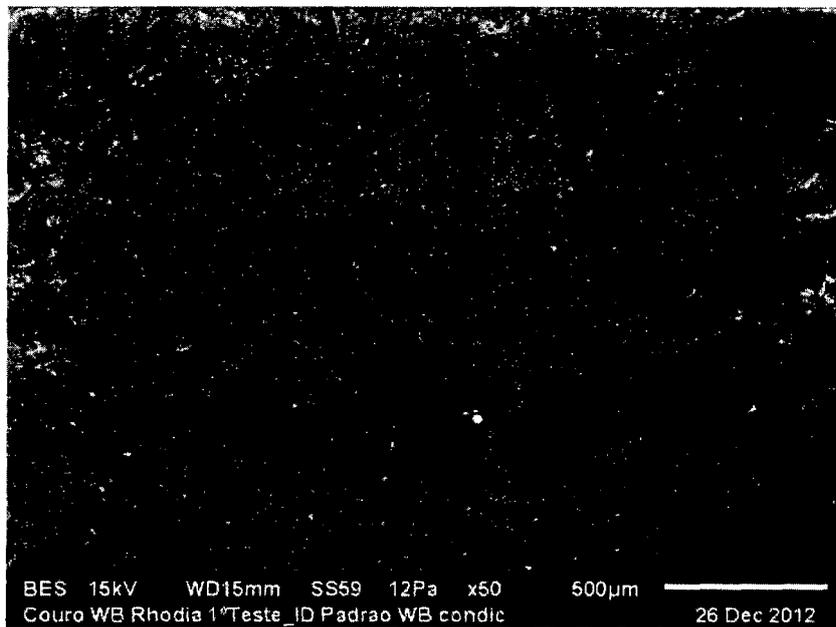
50 9.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el pH del baño de la etapa de  
piquelado está comprendido entre 3,0 y 5,0.

10.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el pH del baño de  
la etapa de piquelado está comprendido entre 3,4 y 4,0.

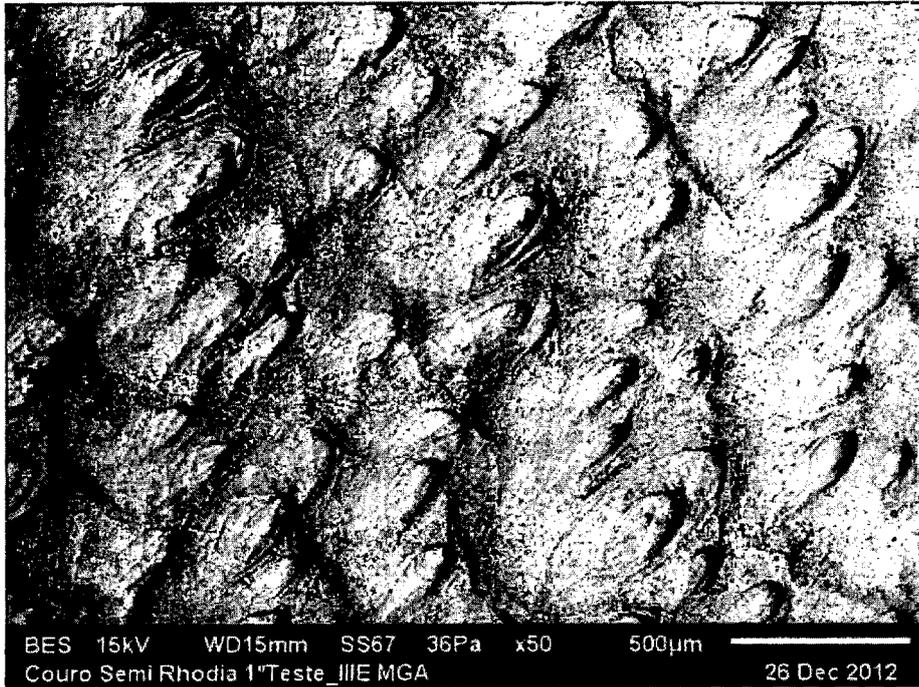
55 11.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la cantidad de  
agente basificante usado en la etapa de basificación está comprendida entre el 0,20 y el 0,45%, preferiblemente  
entre el 0,3 y el 0,4% con relación al peso de la piel.



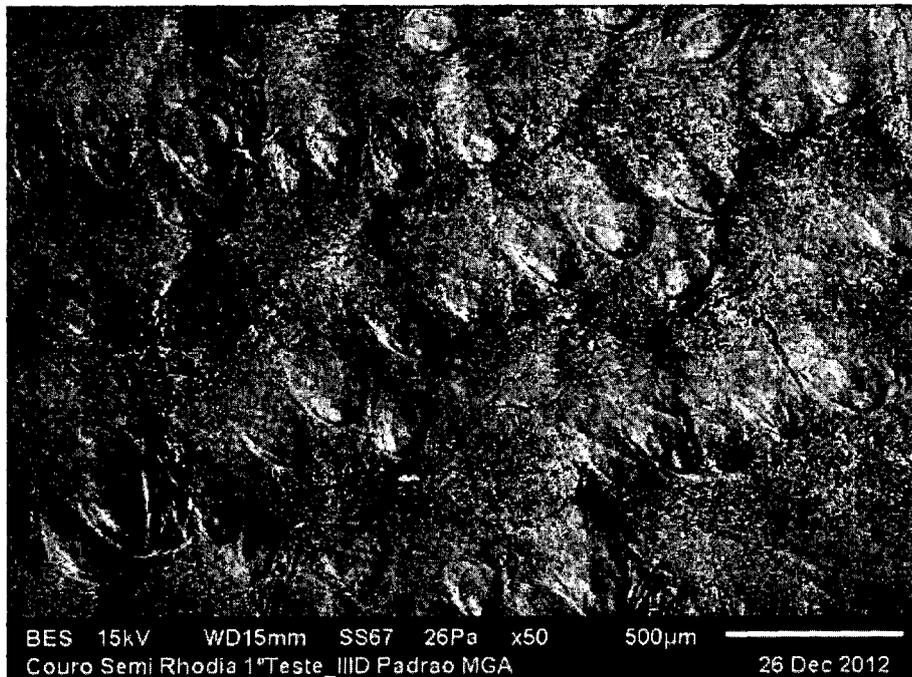
**Fig 1a**



**Fig 1b**



**Fig 2a**



**Fig 2b**