

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 646 285**

51 Int. Cl.:

C14C 3/06 (2006.01)

C14C 3/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.02.2015** **E 15155708 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.09.2017** **EP 3059327**

54 Título: **Un método de curtido al cromo respetuoso con el medio ambiente**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
13.12.2017

73 Titular/es:

TAMINCO FINLAND OY (100.0%)
Typpitie 1
90620 Oulu, FI

72 Inventor/es:

VAN DER BURGH, STEFAN y
ARMENGOL ESTEBAN, JORDI

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 646 285 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

Un método de curtido al cromo respetuoso con el medio ambiente

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un método respetuoso con el medio ambiente para curtir una piel de cuero que incluye el uso de composiciones a base de sal de cromo (III), por lo que dichos cueros curtidos tienen una fijación de cromo mejorada y producen aguas de desecho con una reducción considerable de las concentraciones de cromo. La presente invención se refiere además a pieles curtidas y cueros curtidos acabados.

Antecedentes de la invención

10 El curtido es una etapa del proceso en la fabricación de cuero duradero a partir de pieles de animales. En el curtido, se mejora de forma permanente la estabilidad de la proteína de la piel. El proceso de curtido tiene como objetivo, además de evitar la podredumbre de la piel, aumentar la resistencia al agua, a la humedad y al uso, junto con aumentar la flexibilidad, las propiedades antialérgicas y el atractivo visual. Son necesarios procesos de pretratamiento antes de que pueda tener lugar el curtido, tales como los procesos de encalado/depilado, desenclado y/o procesos de pre-curtido, como el macerado, la reducción y el blanqueo, que se incluyen típicamente en las etapas de procesamiento.

15 En la actualidad, el curtido de cromo con sulfato de cromo básico sigue siendo la tecnología dominante en el curtido del cuero, por varias razones: el sulfato de cromo es un producto químico barato, es fácil de aplicar y proporciona buenas propiedades al cuero, es decir, altas temperaturas de encogido, buen tacto, sensación, y propiedades mecánicas.

20 Antes de la introducción del sulfato de cromo básico, se requieren varias etapas para producir una piel para curtir, que incluyen el enclado, la introducción de agentes alcalinos tales como hidróxido de calcio y/o de sodio, el desenclado, la restauración del pH neutro, el macerado o ablandamiento de la piel con enzimas, y el piquelado, es decir, el descenso del pH de la piel usando sal con ácidos fórmico y sulfúrico. El pH es muy ácido cuando se introduce el sulfato de cromo para asegurar que el sulfato de cromo se pueda difundir en la más fina jerarquía de la estructura de (micro)fibras de colágeno. Cuando se completa este proceso de difusión, se incrementa gradualmente el pH hasta alrededor de 4, mediante la adición de agentes alcalinos de acción lenta, tales como el bicarbonato de sodio o el óxido de magnesio. Esta etapa del proceso del aumento del pH se denomina basificación. En esta etapa, el cromo necesita unirse a los grupos carboxílicos del colágeno, y ser bloqueado en su lugar por los iones sulfato. Sin embargo, la afinidad del sulfato de cromo por el colágeno es relativamente baja, y quedan grandes cantidades de cromo en la parte flotante del curtido después de la basificación. Así, los procesos convencionales de curtido al cromo sólo alcanzan niveles de agotamiento del 40-70 % del cromo.

25 Se sabe que, para la industria del cuero, dicho alto contenido de cromo en las aguas de desecho del curtido constituye un gran problema.

30 Una forma de abordar este problema, que es una práctica conocida en los países más desarrollados, tales como en Europa y en los Estados Unidos, es la eliminación del cromo de la corriente efluente en una etapa de procesamiento posterior mediante el uso de instalaciones de tratamiento de aguas notablemente caras.

35 Por otro lado, se han desarrollado varias nuevas tecnologías de curtido sin cromo y composiciones de agentes de curtido sin cromo, con el objetivo de mejorar el rendimiento ambiental de las industrias del curtido del cuero.

40 El uso de composiciones de agentes de curtido sin cromo a base de zeolitas tratadas con ácido monocarboxílico en la fabricación de cuero sin cromo se ha descrito en particular en los Documentos de Patente de Números EP 2 574 682 A1 y WO 2014/162059 A1.

45 El Documento de Patente de Número WO 2013/114414 describe el uso de aluminosilicatos en combinación con agentes neutralizantes y materiales de curtido para obtener pieles libres de agentes de curtido y agentes de re-curtido de cromo.

Estas tecnologías de curtido sin cromo son una buena solución para superar los problemas relacionados con el cromo. Las desventajas de estas tecnologías son que las propiedades del cuero, tanto en sensación/tacto (es decir, vuelo, suavidad y flexibilidad), además de las propiedades técnicas tales como la resistencia al desgarro, la resistencia al calor (es decir, la menor temperatura de encogido) están todavía a fecha de hoy en parte comprometidas.

50 P. Ciambelli y col. (Studies in Surface Science and Catalysis, Volumen 155, 2005, páginas 189-198) describe un uso combinado de zeolita y sulfato de cromo (es decir, proceso de curtido con zeolita-cromo) tanto a escala de laboratorio como a escala piloto, que resulta en mayores velocidades de curtido y un mayor agotamiento de la parte flotante. Las pruebas de curtido en laboratorio se han llevado a cabo (i) a diferentes concentraciones de zeolita (es decir, varían del 1 al 3 % en peso con relación al peso de la piel en bruto) en combinación con una concentración

inicial de cromo en el baño de $29,1 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$, y (ii) a diferentes concentraciones iniciales de cromo en el baño (es decir, $13,6 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$, $18,0 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ y $27,1 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$) en combinación con un 3 % en peso de zeolita. En particular, a una concentración inicial de cromo de $18,0 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$, después de 24 horas, se obtuvo un agotamiento del cromo de aproximadamente un 80 % y una concentración de cromo en la parte flotante residual de $1,4 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$. A escala piloto, el proceso de curtido llevado a cabo usando las condiciones de operación de un 3 % en peso de zeolita A, con relación al peso de la piel en bruto combinada con una concentración inicial de cromo en el baño de $27,8 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$, una relación de volumen del baño a masa de piel en bruto de 0,93 ml/g, y un pH inicial = 3, permite obtener un agotamiento del cromo del 94 % después de 24 horas (dejando una concentración de cromo residual de $1,67 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$). A pesar del agotamiento mejorado del cromo, las concentraciones de cromo residual en las partes flotantes siguen siendo muy altas en el intervalo de aproximadamente $1,4 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ a $2,1 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$.

El Documento de Patente de los EE.UU. de Número US 4.264.319 describe un proceso de curtido para la producción de pieles revestidas. Las pieles piqueladas se someten a la acción de un licor acuoso que contiene tanto agentes de curtido como sales de cromo. Como agente de curtido se añade al baño de piquelado un aluminosilicato insoluble en agua que contiene agua ligada, de la fórmula $(\text{Cat}_{2n}\text{O})_x\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot(\text{SiO}_2)_y$ en donde Cat representa un catión seleccionado del grupo que consiste en metales alcalinos, iones de metales bivalentes, iones de metales trivalentes y mezclas de los mismos; n representa un número entero de 1 a 3; o x es un número de 0,5 a 1,8; e y es un número de 0,8 a 50. Específicamente, el Ejemplo 1 de trabajo del Documento de Patente de los EE.UU. de número US 4.264.319 muestra que el uso combinado de un 3 % en peso de aluminosilicato A (es decir, $0,9 \text{ Na}_2\text{O}\cdot 1 \text{ Al}_2\text{O}_3\cdot 2,04 \text{ SiO}_2\cdot 4,3 \text{ H}_2\text{O}$) con un 6 % en peso de sulfato de cromo (es decir CHROMOSAL B[®] de Bayer AG) permite lograr un contenido de cromo residual en el licor de 0,3 a $0,9 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ de óxido de cromo (es decir, Cr_2O_3).

Cabe mencionar que las limitaciones para las concentraciones permisibles de cromo en las aguas de deshecho aplicadas por las agencias reguladoras ambientales en muchos países son muy estrictas. Las tenerías tienen cada vez más dificultades para cumplir con la nueva legislación ambiental. Un ejemplo típico es China, donde a partir del 1 de Julio de 2014, la legislación china impone una concentración máxima de cromo en las aguas de deshecho de $1,5 \text{ mg/l}$ de óxido de cromo (es decir, Cr_2O_3).

Paralelamente, en el mercado europeo se aplicará la legislación de la Unión Europea que prohíbe el cromo VI en cualquier artículo de cuero que vaya a estar en contacto directo con la piel. El cromo VI es el estado hexavalente oxidado del cromo III y se considera un riesgo muy grave para la salud. Sin embargo, se ha encontrado para muchos artículos en las tiendas, que el cromo VI todavía está por encima de estos nuevos límites legales.

Por lo tanto, existe una necesidad adicional de proporcionar métodos respetuosos con el medio ambiente y económicamente prácticos en los que se puedan usar composiciones de curtido que comprendan sales de cromo (III) para producir cueros curtidos al tiempo que permiten una reducción considerable de las concentraciones de cromo en las aguas de deshecho procedentes de dichos métodos de curtido del cuero, y por los cuales dichos cueros curtidos tienen una fijación mejorada del cromo, y excelentes propiedades del cuero tales como suavidad, firmeza, sensación y tacto.

Sumario de la invención

El Solicitante ahora ha encontrado sorprendentemente que es posible proporcionar un método que satisfaga las necesidades mencionadas anteriormente.

Así, es un objeto de la presente invención, un método para curtir una piel de cuero [piel (H), de aquí en adelante], en donde dicho método comprende tratar una piel para curtir [piel (H), de aquí en adelante] con una composición de curtido [composición (T), de aquí en adelante] que comprende:

- del 25 al 75 % en peso (% p) de al menos una sal de cromo (III),
- del 5 al 70 % en peso (% p) de al menos una zeolita tratada [zeolita tratada (Z), de aquí en adelante] preparada mediante tratamiento de al menos una zeolita [zeolita (Z), de aquí en adelante] con la fórmula general (1): $M_{x/n} [(AlO_2)_x(SiO_2)_y] wH_2O$, donde M es un catión de metal alcalino, un catión bivalente, un catión trivalente o una mezcla de los mismos, n es la valencia del catión, w es el número de moléculas de agua por unidad de celda, y es un número de 0,8 a 50, y la relación de y a x está en el intervalo de 0,7 a 100 con al menos un ácido [ácido (C), de aquí en adelante] seleccionado del grupo que consiste en un ácido monocarboxílico y un ácido policarboxílico,
- del 1 al 70 % en peso de al menos una sal de aluminio (III), y en donde todos los % en peso son relativos al peso total de la composición (T).

Otro objeto de la presente invención está dirigido a una piel curtida preparada según el método de la invención.

Otro objeto de la presente invención está dirigido a una composición de curtido adecuada para su uso en un método para curtir una piel y la fabricación de la misma.

La composición (T)

En el resto del texto, la expresión "sal de cromo (III)" se entiende, para los fines de la presente invención, tanto en plural como en singular, es decir que la composición de la invención puede comprender una o más de una sal de cromo (III). Se entiende que la misma se aplica a las expresiones "zeolita tratada (Z)", "sal de aluminio (III)" y "ácido (C)".

5 La sal de cromo (III), especialmente el alumbre de cromo y el sulfato de cromo (III), se usan generalmente en el curtido al cromo del cuero.

Se prefiere especialmente un sulfato de cromo (III) básico al 33 % que contiene un 26 % de óxido de cromo en forma de polvo.

10 El uso de sales de cromo (III) sólo en el curtido de pieles produce cueros de muy alta calidad, pero la cantidad de óxido de cromo residual en el licor es de hasta 4.000 mg/l.

15 El Solicitante ha descubierto ahora sorprendentemente que el método de curtido de la presente invención permite el uso de la sal de cromo (III), en particular del sulfato de cromo (III), en un amplio intervalo de concentraciones del 25 al 75 % en peso (% p) con relación al peso total de la composición (T), para obtener las deseadas propiedades del cuero, tales como sensación/tacto (es decir, vuelo, suavidad y flexibilidad), además de las propiedades técnicas tales como resistencia al desgarrar, resistencia al calor (es decir, temperatura de encogido más alta) mientras que también se logra un muy bajo contenido de cromo residual en el licor de tan bajo como 45 mg/l de óxido de cromo.

20 Según ciertas realizaciones en el método de la presente invención, la sal de cromo (III), en particular del sulfato de cromo (III), se usa en un intervalo de concentraciones del 35 al 75 % en peso con relación al peso total de la composición (T), para lograr una mejor calidad del cuero, preferiblemente del 40 al 65 % en peso, para lograr un equilibrio óptimo entre obtener una muy buena calidad del cuero y una considerable reducción del contenido de cromo residual en el licor.

25 Los inventores han descubierto que dicho equilibrio óptimo entre una muy buena calidad del cuero y una considerable reducción del contenido de cromo residual se puede obtener porque la sal de cromo (III), en particular el sulfato de cromo (III), se usa en combinación con una mezcla específica de zeolitas tratadas con ácido y una sal de aluminio (III), como se explica en detalle a continuación.

Así, en el método de la presente invención se hace uso de al menos una zeolita (zeolita (Z)) con la fórmula general (1): $M_{x/n} [(AlO_2)_x(SiO_2)_y] wH_2O$, en donde M es un catión de metal alcalino, un catión bivalente, un catión trivalente o una mezcla de los mismos, n es la valencia del catión, w es el número de moléculas de agua por unidad de celda que es un número de 1 a 10, y es un número de 0,8 a 50, y la relación de y a x está en el intervalo de 0,7 a 100.

30 Preferiblemente, M es un catión de metal alcalino o un catión de metal alcalinotérreo. Más preferiblemente, M es un catión de Na, K, Ca o Ba.

35 Actualmente, están identificadas aproximadamente 200 estructuras únicas de zeolita y se conocen más de 40 estructuras de origen natural. Las zeolitas con la fórmula general (1), como se detalló anteriormente, son aluminosilicatos cristalinos con estructuras patrón 3D abiertas construidas por tetraedros de SiO_4 y de AlO_4 unidos entre sí mediante el intercambio de todos los átomos de oxígeno para formar cavidades y canales regulares intracristalinos de dimensiones moleculares.

Las zeolitas (Z) adecuadas de la fórmula general (1), tal como se definieron anteriormente, se describen en particular en los Documentos de Patente de los EE.UU. de Números 3.373.109 y 4.264.319 cuyos contenidos se incorporan en su totalidad a la presente invención como referencia.

40 Las zeolitas (Z) de la presente invención se pueden clasificar según su relación Si/Al, es decir según su relación y/x como se definió en la fórmula general (1), como se detalló anteriormente.

45 Según una primera realización preferida del método según la presente invención, se usa una zeolita (Z) según la fórmula (1), como se detalló anteriormente, en donde M es un catión de metal alcalino o un catión de metal alcalinotérreo, preferiblemente M es un catión de metal alcalino, en particular M es un catión de sodio, w es el número de moléculas de agua por unidad de celda que es un número de 1 a 10, y es un número de 0,8 a 15, más preferiblemente y es un número de 0,8 a 6, w es un número de 1 a 5, y la relación de y a x está en el intervalo de 0,7 a 6, preferiblemente la relación de y a x es de 0,7 a 2,5, preferiblemente la relación de y a x es de 0,7 a 1,2, y más preferiblemente la relación de y a x es de 0,7 a 1,1, tal como de 0,9 a 1,1 o muy cerca de la unidad.

50 Las zeolitas típicas (Z) adecuadas para su uso en el método de la invención según esta primera realización preferida y en donde dichas zeolitas (Z) tienen una relación de Si/Al que varía de 0,7 a 6, pueden incluir, pero no se limitan a, zeolita A ($Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 4,5H_2O$), zeolita H ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 4,0H_2O$), zeolita X ($Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2,5SiO_2 \cdot 6H_2O$), zeolita Y (es decir, $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4,8SiO_2 \cdot 8,9H_2O$), zeolita L ($(K_2Na_2)O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 5H_2O$), faujasita (Ca, Na_2, Mg, K_2) ($Al_2Si_4,1-4,6O_{12,2-13,2} \cdot 4H_2O$) y mordenita (Na_2, Ca, K_2) ($Al_2Si_9,0-10,6O_{22,0-25,2} \cdot 6,4-7H_2O$) y similares, preferiblemente.

Las zeolitas preferidas (Z) se seleccionan entre la zeolita A y/o la zeolita X, la zeolita más preferida (Z) es la zeolita A.

Según una realización preferida específica, la zeolita A 4 tiene un tamaño de poro de 4 Å.

5 Las zeolitas (Z) de esta primera realización preferida tienen generalmente un pH de al menos 8, en particular al menos 9, e incluso más particular al menos 10.

El pH se ha medido según los métodos del estado de la técnica.

10 Alternativamente, si se desea, en el método según la presente invención, también se puede hacer uso de una zeolita (Z) según la fórmula (1), como se detalló anteriormente, en donde M es un catión de metal alcalino o un catión de metal alcalinotérreo, y es un número de 51 a 100, w es el número de moléculas de agua por unidad de celda que es un número de 1 a 20, y la relación de y a x es mayor de 2 y menor de 100. La ZSM-5, de Zeolite Socony Mobil-5, es un ejemplo típico de dicha zeolita.

15 La zeolita (Z), como se describió anteriormente, tiene preferiblemente un bajo contenido de humedad de menos del 20 % en peso, más preferiblemente menos del 15 %, lo más preferiblemente menos del 10 %, tal como menos del 8 %, antes de ser sometida al tratamiento con ácido (C). Cuanto menor sea el contenido de agua, mejor será el potencial de adsorción del ácido (C), como se mencionó anteriormente, lo que conducirá a una mejor fluidez de la zeolita tratada (Z). Así, la zeolita (Z) se puede secar, preferentemente mediante secado al horno, antes de someterla a tratamiento con ácido (C).

20 Como se dijo, la zeolita tratada (Z) se prepara sometiendo la zeolita (Z), como se describió anteriormente, a un tratamiento con ácido usando al menos un ácido [ácido (C), de aquí en adelante] seleccionado del grupo que consiste en un ácido monocarboxílico, un ácido policarboxílico y mezclas de los mismos.

Dicho tratamiento con ácido de la zeolita (Z), como se describió anteriormente, se puede llevar a cabo según la práctica conocida en la técnica.

Ventajosamente, la zeolita (Z) y el ácido (C) sea mezclan entre sí.

25 Se entiende además que la zeolita (Z) no reacciona con el ácido (C), y que la estructura de la zeolita permanece intacta después del tratamiento con el ácido (C) (es decir, el análisis muestra que no tiene lugar ninguna ruptura o desintegración).

30 En general, se prefiere el uso de un ácido concentrado (C). Preferiblemente, la concentración del ácido (C) a usar es del 84 % en peso o más, más preferiblemente del 90 % o más, lo más preferiblemente del 95 % o más, tal como del 99 %. Se prefiere un ácido concentrado (C) para proporcionar un contenido de humedad tan bajo como sea posible para la zeolita tratada (Z).

Según una realización preferida de la presente invención, el ácido (C) es un ácido monocarboxílico concentrado, preferiblemente un ácido monocarboxílico alifático concentrado.

Ejemplos no limitantes de ácido monocarboxílico alifático adecuado pueden incluir, pero no se limitan a, ácido fórmico, ácido propiónico, ácido glicólico, ácido acético.

35 El ácido monocarboxílico alifático concentrado es preferiblemente un ácido fórmico al 99 % en peso, un ácido propiónico al 99 % en peso o un ácido acético al 99 % en peso, más preferiblemente un ácido fórmico al 99 % en peso.

40 Los expertos en la técnica entenderán que la expresión "un ácido fórmico al 99 % en peso" se refiere a ácido fórmico con un contenido de agua inferior al 1 % en peso. Se entiende que lo mismo se aplica a las expresiones "un 99 % en peso de ácido propiónico" y "un 99 % en peso de ácido acético".

Según una realización particular de la presente invención, el tratamiento con ácido de la zeolita (Z), tal como se describió anteriormente, con el ácido monocarboxílico alifático concentrado se puede llevar a cabo mediante el método de preparación como se describe especialmente en los Documentos de Patente de Números EP 2 574 682 A1 y WO 2014/162059 A1, cuyos contenidos se incorporan en su totalidad a la presente invención como referencia.

45 En particular, la zeolita (Z) se introduce en un reactor, u otro recipiente adecuado para resistir las condiciones de tratamiento requeridas. La zeolita proporcionada (Z) se mantiene en movimiento mientras que el ácido monocarboxílico alifático concentrado se introduce en la zeolita (Z) que reside dentro del reactor mientras se controla la temperatura. En general, la mezcla del ácido monocarboxílico alifático concentrado se realiza mediante pulverización que es lo suficientemente lenta y uniforme para asegurar que se obtenga y mantenga una zeolita (Z) tratada en polvo sólida y homogénea, similar a la zeolita original (Z) en polvo, y simultáneamente se puede controlar la temperatura de esta mezcla. La temperatura de la mezcla se debe mantener lo suficientemente baja, a un valor crítico de 80°C o inferior, preferiblemente por debajo de 50°C, para evitar que tengan lugar reacciones no deseadas ya que el tratamiento de la zeolita (Z) con el ácido monocarboxílico alifático concentrado es exotérmico.

Para el propósito de la presente invención, el término "pulverizado" se refiere a un flujo de líquido atomizado en forma de gotas de pequeño tamaño. Por regla general, se entiende por pulverizado una colección dinámica de gotas dispersas en un gas. El proceso de formación de un pulverizado se denomina atomización. Normalmente se usa una boquilla de pulverización para generar el pulverizado. Las características principales de la pulverización son distribuir el material sobre una sección transversal específica y generar un área superficial líquida. Un experto en la técnica es capaz de seleccionar la tecnología de pulverización más apropiada dependiendo de la configuración del reactor. Preferiblemente, se proporciona una pulverización adecuada mediante un atomizador de boquilla capaz de inyectar un pulverizado por dispersión con un pequeño tamaño de gota, preferiblemente en el intervalo de 0,01 a 1 mm de diámetro. La velocidad de transferencia de masa del ácido se puede ajustar midiendo la temperatura de la mezcla resultante de zeolita-ácido, y estableciendo la velocidad de transferencia de masa en un valor en donde esta temperatura todavía está por debajo del valor crítico. La pulverización se puede realizar de forma continua o discontinua. La zeolita (Z) necesita estar en movimiento dentro del reactor. Preferiblemente, este movimiento es lo suficientemente vigoroso para garantizar una buena uniformidad para el contacto con el ácido y para evitar la generación de puntos calientes locales. Una opción preferida es usar un reactor de tambor o similar en donde la velocidad de rotación se puede ajustar según las necesidades de mezcla. Una persona experta es capaz de optimizar la mezcla para mantener una temperatura uniforme por debajo del valor crítico. En una realización preferida, el reactor está equipado con un sistema de refrigeración para asegurar que la temperatura de la mezcla se mantiene por debajo de la temperatura crítica. Más preferiblemente, se usa un reactor de tambor con una carcasa o camisa de refrigeración. Hay varias opciones disponibles comercialmente para la refrigeración en una instalación de reactor adecuadas para el presente uso que pueden ser aplicables, y estar dentro de la experiencia de una persona experta.

Según otra realización de la presente invención, el ácido (C) es un ácido policarboxílico.

Para el propósito de la presente invención, el término "ácido policarboxílico" pretende referirse a un ácido carboxílico con al menos dos grupos carboxilo, opcionalmente con al menos un grupo éster y/o al menos un grupo uretano y/o al menos un grupo amida.

Los ácidos policarboxílicos adecuados para su uso en el tratamiento con ácido de la zeolita (Z) se describen en particular en los Documentos de Patente de los EE.UU. de Números 3.373.109 y 4.264.319.

Preferiblemente, el ácido policarboxílico es un ácido dicarboxílico en donde dicho ácido dicarboxílico puede ser alifático o aromático, preferiblemente alifático.

Ejemplos no limitantes de ácido dicarboxílico alifático adecuado pueden incluir, pero no se limitan a, ácido oxálico, ácido adipico, ácido cítrico, ácido maleico, ácido tartárico, ácido málico.

La relación de ácido (C) a la zeolita (Z) es preferiblemente del 5 al 50 % en peso. La relación depende en cierta medida de la calidad del ácido usado.

Según una realización preferida de la presente invención, la relación del ácido monocarboxílico alifático concentrado a la zeolita (Z) es del 5 al 50 % en peso, más preferiblemente del 5 al 40 % en peso, incluso más preferiblemente del 7 al 35 % en peso, lo más preferiblemente del 10 al 30 % en peso.

Según una realización preferida particular, la relación de ácido fórmico al 99 % en peso a la zeolita (Z) con una relación Si/Al que varía de 0,7 a 6, como se mencionó anteriormente, es del 7 al 30 %, más preferiblemente del 8 al 28 %, incluso más preferiblemente del 10 al 25 %.

En general, la composición (T), tal como se usa en el método según la invención, comprende la zeolita tratada (Z), como se describió anteriormente, en una cantidad igual al, o de al menos el, 5 % en peso, preferiblemente igual al, o de al menos el, 7 % en peso, más preferiblemente igual al, o de al menos el, 10 % en peso, con relación al peso total de la composición (T).

Se entiende además que el porcentaje en peso de la zeolita tratada (Z), con relación al peso total de la composición (T) es generalmente menos del 60 % en peso, preferiblemente menos del 50 % en peso, más preferiblemente menos del 40 % en peso, incluso más preferiblemente menos de 30 % en peso.

Se obtuvieron buenos resultados cuando la composición (T) comprendía la zeolita tratada (Z) en una cantidad del 7 % en peso al 30 % en peso, con relación al peso total de la composición (T).

El uso combinado de la zeolita tratada (Z) con la sal de cromo (III), en particular con el sulfato de cromo (III), ya conlleva a una reducción del contenido de cromo residual en el licor mientras se mantienen buenas propiedades del cuero. Sin embargo, la sustitución parcial de la zeolita (Z) tratada más cara, como se detalló anteriormente, por las sales de aluminio (III) más baratas, da como resultado una reducción adicional del contenido de cromo residual en el licor a valores tan bajos como 45 mg/l de óxido de cromo en dicho licor, mientras se mantienen excelentes propiedades del cuero, tales como suavidad, firmeza, sensación y tacto.

- En otras palabras, el uso combinado de una sal de cromo (III), en particular del sulfato de cromo (III) con las zeolitas tratadas (Z), como se describió anteriormente, y con las sales de aluminio (III) y estas en cantidades específicas, da como resultado un método práctico económicamente y respetuoso con el medio ambiente para curtir pieles y cueros en los que se puede usar la composición (T) de la presente invención para producir cueros curtidos de excelente calidad. En particular, los inventores han descubierto sorprendentemente que el método según la invención es especialmente efectivo en la inmovilización del cromo.
- La sal de aluminio (III) comprendida en la composición (T) del método de la presente invención se elige ventajosamente entre sulfato de aluminio (III), cloruro de aluminio (III), nitrato de aluminio (III). El sulfato de aluminio (III) es especialmente preferido.
- En general, la composición (T), tal como se usa en el método según la invención, comprende la sal de aluminio (III), en particular el sulfato de aluminio (III), en una cantidad igual al, o de al menos el, 5 % en peso, preferiblemente igual al, o de al menos el, 7 % en peso, más preferiblemente igual al, o de al menos el, 10 %, incluso más igual al, o de al menos el, 15 %, preferiblemente con relación al peso total de la composición (T).
- Se entiende además que el porcentaje en peso de la sal de aluminio (III), en particular del sulfato de aluminio (III), con relación al peso total de la composición (T) es generalmente menor del 60 % en peso, preferiblemente menor del 50 % en peso, más preferiblemente menor del 40 % en peso, incluso más preferiblemente menor del 30 % en peso.
- Se obtuvieron buenos resultados cuando la composición (T) comprendía la sal de aluminio (III), en particular el sulfato de aluminio (III) en una cantidad del 7 % en peso al 30 % en peso, con relación al peso total de la composición (T). Se obtuvieron excelentes resultados cuando la composición (T) comprendía la sal de aluminio (III), en particular el sulfato de aluminio (III) en una cantidad del 15 % en peso al 30 % en peso, con relación al peso total de la composición (T).
- Ventajosamente, la relación en peso de la sal de aluminio (III), en particular del sulfato de aluminio (III) a la zeolita tratada (Z) es mayor de 0,05, preferiblemente mayor de 0,1, más preferiblemente mayor de 0,5, incluso más preferiblemente mayor de 1,0, aún más preferiblemente mayor de 1,1, lo más preferiblemente mayor de 1,2.
- Según ciertas realizaciones del método según la presente invención, la composición (T) puede comprender además otros ingredientes [ingrediente (I), en lo sucesivo], para mejorar adicionalmente las propiedades finales de las pieles curtidas y del cuero.
- Los ingredientes típicos (I) pueden incluir, pero no se limitan a, agentes complejantes y bases de acción lenta.
- Típicamente, la cantidad del ingrediente (I), cuando está presente, es del 0,1 al 20 % en peso, más preferiblemente del 0,1 al 10 % en peso, lo más preferiblemente del 0,1 al 6 % en peso, con relación al peso total de composición (T).
- Según ciertas realizaciones del método de la presente invención, la composición (T) puede comprender además al menos un agente complejante seleccionado del grupo que consiste en un ácido carboxílico alifático con al menos un valor de pKa de 2,7 a 5,3, EDTA (por sus siglas en inglés), DTPA (por sus siglas en inglés), un ácido fosfónico, un aminoácido, un polipéptido basado en aminoácidos, un ácido polisilícico, un producto curtierte orgánico sintético de resina, una resina de condensación oligomérica.
- Más preferiblemente, el agente complejante es un ácido carboxílico alifático con al menos un valor de pKa de 2,7 a 5,3 seleccionado del grupo que consiste en ácido cítrico, ácido málico, ácido tartárico, ácido glicólico, ácido láctico, ácido ftálico, ácido acrílico. Lo más preferiblemente, el agente complejante es ácido cítrico, ácido málico o ácido tartárico. El ácido cítrico es el agente complejante más preferido.
- Si se desea, se puede añadir el agente complejante para proporcionar una acción tampón adicional en el sistema y para mejorar la fijación del cromo en la estructura del colágeno.
- Típicamente, la cantidad del agente complejante, cuando está presente, es del 0,1 al 10 % en peso, más preferiblemente del 0,1 al 5 % en peso, lo más preferiblemente del 0,1 al 3 % en peso, con relación al peso total de la composición (T).
- Según ciertas realizaciones del método de la presente invención, la composición (T) puede comprender además al menos una base de acción lenta.
- Para el propósito de la presente invención, el término "base de acción lenta" se refiere a cualquier base capaz de proporcionar una reacción de basicidad gradual y/o suave a lo largo de toda la sección transversal de la piel, sin una sobrecarga del agente de curtido sobre el lado acabado por la flor de la piel.
- Preferiblemente, la base de acción lenta es óxido de magnesio.

Típicamente, la cantidad de base de acción lenta, cuando está presente, es del 0,1 al 15 % en peso, más preferiblemente del 0,5 al 10 % en peso, lo más preferiblemente del 1 al 8 % en peso, con relación al peso total de la composición (T).

5 Según una realización particular de la presente invención, la composición (T), como se usa en el método de la presente invención, comprende, preferiblemente consiste esencialmente en:

- del 35 al 75 % en peso (% p) de al menos un sulfato de cromo (III),

10 - del 7 al 50 % en peso (% p) de al menos una zeolita tratada [zeolita tratada (Z), de aquí en adelante] preparada tratando al menos una zeolita [zeolita (Z), de aquí en adelante] con la fórmula general (1): $M_{x/n} [(AlO_2)_x (SiO_2)_y] wH_2O$, donde M es un catión de metal alcalino o un catión de metal alcalinotérreo, n es la valencia del catión, w es el número de moléculas de agua por unidad de celda, y es un número de 0,8 a 15, y la relación de y a x está comprendida entre 0,7 y 6 con al menos un ácido monocarboxílico, como se definió anteriormente,

- del 7 al 50 % en peso de al menos un sulfato de aluminio (III),

15 - del 0,1 al 5 % en peso de al menos un agente complejante en donde dicho agente complejante es un ácido carboxílico alifático con al menos un valor de pKa de 2,7 a 5,3 seleccionado del grupo que consiste en ácido cítrico, ácido málico, ácido tartárico, ácido glicólico, ácido láctico, ácido ftálico, ácido acrílico,

- del 0,5 al 10 % en peso de al menos una base de acción lenta, preferiblemente óxido de magnesio

en donde todos los % en peso son relativos al peso total de la composición (T).

20 Para el propósito de la presente invención, la expresión "consiste esencialmente en" pretende indicar que cualquier ingrediente adicional diferente al sulfato de cromo (III), a la zeolita tratada (Z), como se detalló anteriormente, al sulfato de aluminio (III), al agente complejante, como se detalló anteriormente, y a la base de acción lenta, como se detalló anteriormente, está presente en una cantidad de como máximo un 1 % en peso, basado en el peso total de la composición (T).

25 Otro aspecto de la presente invención es la composición (T), como se definió anteriormente, para su uso en el método de la presente invención.

Generalmente se sabe que antes de la etapa de curtido, se llevan a cabo varias etapas para producir una piel para curtir, que incluyen en particular depilado, encalado, introducción de agentes alcalinos tales como hidróxido de calcio y/o de sodio, desencalado, restauración del pH neutro, maceración o ablandamiento de la piel con enzimas y piquelado, es decir, disminución del pH de la piel con sal y ácido fórmico y ácido sulfúrico.

30 En una realización ventajosa de la presente invención, el método de la presente invención comprende las etapas de:

Etapa 1. Someter una piel (H) a un tratamiento de apelmbrado, para obtener de este modo una piel para curtir [piel (H_t), de aquí en adelante], y

Etapa 2. tratar la piel (H_t), tal como se formó en la Etapa 1., con la composición (T), como se detalló anteriormente, para obtener de este modo una piel curtida y una disolución de desecho.

35 Para el propósito de la presente invención, el término "tratamiento de apelmbrado" pretende indicar todas las etapas en la producción del cuero entre las pieles en bruto y antes del curtido.

Las operaciones de apelmbrado habituales incluyen, por ejemplo, remojo, encalado, eliminación de tejidos extraños, es decir, pelado, depilado, y descarnado, desencalado, macerado, rociado y piquelado.

40 Para el propósito de la presente invención, el término "piquelado" se refiere en general a la conocida etapa de piquelado regular y a la etapa de piquelado modificado en donde en la última etapa de piquelado la concentración de la sal es menor que la de una etapa de piquelado regular, tal como se describe en particular en el Documento de Patente de Número WO 2014/162059 A1, cuyo contenido en su totalidad se incorpora a la presente invención como referencia.

45 En general, la piel (H_t), formada en la Etapa 1. del método de la presente invención, está presente en una disolución acuosa con un pH de 2,5-4,0, preferiblemente de 2,7 a 3,3 [disolución acuosa 1, de aquí en adelante].

En el resto del texto, la expresión "disolución acuosa 1" se refiere, para los propósitos de la presente invención, a la disolución acuosa con un pH de 2,5-4,0 que contiene la piel (H_t), formada en la Etapa 1. del método de la presente invención.

50 En una realización preferida del método según la presente invención, el porcentaje en peso de la composición (T) como se usa en el tratamiento de la piel (H_t) es generalmente igual al, o al menos el, 2 % en peso, preferiblemente

igual al, o al menos el, 3 % en peso, más preferiblemente igual al, o al menos el, 4 % en peso, incluso más preferiblemente igual al, o al menos el, 5 % en peso, con relación a la masa de la piel (H_t) a la que se añade la composición (T).

5 Se entiende además que el porcentaje en peso de la composición (T) con relación a la masa de la piel (H_t) a la que se añade, será generalmente igual al, o como máximo el, 20 % en peso, más preferiblemente igual al, o como máximo el, 15 % en peso, incluso más preferiblemente igual al, o como máximo el, 10 % en peso.

Se obtuvieron buenos resultados cuando la piel (H_t) se trata con la composición (T) en una cantidad del 4 % en peso - 14 % en peso con relación a la masa de la piel (H_t) a la que se añade.

10 En la Etapa 2. del método de la presente invención, los diferentes componentes de la composición (T) se añaden y mezclan ventajosamente (es decir, mezclado) en la disolución acuosa 1, que contiene la piel (H_t), en un recipiente para el curtido de la piel.

Se entiende además que los diferentes componentes de la composición (T) se pueden introducir en la piel (H_t) mientras que dicha piel (H_t) está presente en la disolución acuosa 1.

15 Los inventores han encontrado sorprendentemente que la mezcla de la composición (T), en la disolución acuosa 1, como se detalló anteriormente, proporciona un aumento del pH de la disolución acuosa 1 a un valor de al menos 4,0, preferiblemente de al menos 4,2, más preferiblemente de al menos 4,5, incluso más preferiblemente de al menos 4,7.

Se entiende además que el pH de la disolución acuosa 1 es típicamente menor del 5,5 después de la mezcla de la composición (T), en la disolución acuosa 1.

20 Aunque se puede usar cualquier orden de mezcla, típicamente es útil añadir primero la sal de cromo (III) a la disolución acuosa 1, como se detalló anteriormente, antes de añadir al mismo tiempo o secuencialmente los componentes restantes de la composición (T). En general, la mezcla se lleva a cabo a temperatura ambiente.

25 Se entiende además que la persona experta en la técnica llevará a cabo dicha mezcla según la práctica general, tal como aplicar en particular períodos de tiempo óptimos para la adición y mezcla de la sal de cromo (III), como se detalló anteriormente, de la zeolita tratada (Z), como se detalló anteriormente, de la sal de aluminio (III), como se detalló anteriormente, opcionalmente, de otros ingredientes (I), como se detalló anteriormente, que incluyen opcionalmente el agente complejante, como se detalló anteriormente, y opcionalmente, la base de acción lenta, como se detalló anteriormente, en el recipiente para el curtido de la piel que comprende la disolución acuosa 1, como se detalló anteriormente.

30 Según una realización preferida particular en la Etapa 2. del método de la presente invención, el tratamiento de la piel (H_t) con la composición (T) comprende la mezcla de los componentes de la composición (T) en 2 etapas consecutivas, opcionalmente en 3 etapas consecutivas, de: etapa (a) de mezcla de la sal de cromo (III), como se detalló anteriormente, en la disolución acuosa 1 durante un período de tiempo t_a de desde 30 a 240 minutos, preferiblemente de 40 a 200 minutos, más preferiblemente de 50 a 100 minutos para formar de este modo una
35 disolución acuosa 2; la etapa (b) de mezcla de la zeolita tratada (Z), como se detalló anteriormente, de la sal de aluminio (III), como se detalló anteriormente, del agente complejante, como se detalló anteriormente, en dicha disolución acuosa 2, durante un período de tiempo t_b de desde 60 a 500 min, preferiblemente de 100 a 480 min, más preferiblemente de 180 a 420 min, para formar de este modo una disolución acuosa 3; y opcionalmente la etapa (c) de mezcla de la base de acción lenta, como se detalló anteriormente, en dicha disolución acuosa 3, durante un
40 período de tiempo t_c de desde 1 a 18 horas, preferiblemente de 5 a 15 horas, más preferiblemente de 6 a 10 horas formando de este modo una disolución acuosa final que comprende la piel curtida. Posteriormente, la piel curtida se retira de la disolución acuosa final, y la disolución acuosa residual se convierte típicamente en la disolución de desecho.

45 Si se desea, la etapa (b), como se detalló anteriormente, se puede realizar mediante varias adiciones secuenciales de la zeolita tratada (Z), como se detalló anteriormente, de la sal de aluminio (III), como se detalló anteriormente, y del agente complejante, como se detalló anteriormente, de una manera como se describe en particular en el Documento de Patente de Número WO 2014/162059 A1 .

En general, la mezcla de la sal de cromo (III), como se detalló anteriormente, en la disolución acuosa 1, como se detalló anteriormente, en la etapa (a) reduce el pH en un intervalo de pH de 0,1 a 0,5, preferiblemente de 0,2 a 0,4.

50 Por el contrario, la mezcla de la zeolita tratada (Z), como se detalló anteriormente, de la sal de aluminio (III), como se detalló anteriormente, del agente complejante, como se detalló anteriormente, en dicha solución acuosa 2 en la etapa (b) aumenta el pH en un intervalo de pH de 0,5 a 2,0, preferiblemente de 0,5 a 1,5, más preferiblemente de 0,6 a 0,9.

55 Los inventores han descubierto sorprendentemente que el método según la invención es especialmente efectivo en la inmovilización del cromo en la piel curtida. Dicho esto, la piel curtida puede contener altos niveles de cromo fijo.

Ventajosamente, el agotamiento del cromo de la sal de cromo (III) en la disolución acuosa final es de al menos un 90 %, preferiblemente al menos un 94 %, más preferiblemente al menos un 98,5 %.

5 Ventajosamente, la disolución de desecho puede comprender un contenido de cromo residual de menos de 300 mg/l de óxido de cromo (es decir, Cr_2O_3), preferiblemente menos de 250 mg/l de Cr_2O_3 , más preferiblemente menos de 200 mg/l de Cr_2O_3 , incluso más preferiblemente menos de 150 mg/l de Cr_2O_3 , y lo más preferiblemente menos de 100 mg/l de Cr_2O_3 .

Para el propósito de la presente invención, el contenido de cromo de la disolución de desecho se ha determinado mediante Métodos de Espectrometría de Absorción Atómica (AAS, por sus siglas en inglés) según un método estándar de la norma UNE-EN 1233.

10 La piel curtida

Como se ha dicho, otro aspecto de la presente invención está dirigido a una piel curtida preparada según el método de la invención, como se describe en detalle anteriormente.

Los inventores han descubierto sorprendentemente que el método según la invención es especialmente efectivo en la inmovilización del cromo en la piel curtida. Dicho esto, la piel curtida puede contener altos niveles de cromo fijo.

15 La piel curtida según la invención se puede procesar, re-curtir, teñir, licuar con grasa y terminar en un cuero curtido acabado según la práctica conocida en la técnica, y dependiendo del uso final deseado.

Las etapas típicas de procesamiento adicional incluyen, pero no se limitan a, dividido, rasurado, neutralización, escurrido, cortado, acabado húmedo, secado y mecanización.

20 Por ejemplo, los cueros acabados por la flor procedentes de la máquina de rasurado se separan a continuación para re-curtir, teñir y licuar con grasa. El proceso de licuado con grasa se conoce como el proceso de la introducción de aceite en la piel antes de que el cuero se seque para reemplazar los aceites naturales perdidos en los procesos de apelmbrado y de curtido. Después del proceso de licuado con grasa, el cuero curtido se retuerce, se extiende, se seca y se acaba.

25 Así, el proceso de acabado se refiere a todas las etapas que se llevan a cabo después del secado y, en particular, incluye el pulido con abrasivos finos para producir un acabado de ante; encerado, lacado, o tratado con pigmentos, tintes, y resinas para alcanzar una superficie lisa, pulida y del color deseado; o lacado con uretano para un charol brillante. También se pueden aplicar al cuero los acabados a base de agua o de solventes. El revestido se usa a continuación para suavizar la superficie de los materiales de revestimiento y unirlos a la flor.

El cuero curtido acabado de este modo obtenido es también un objeto de la presente invención.

30 **Ejemplos**

Ahora se describirá la invención en más detalle con referencia a los siguientes ejemplos, cuyo propósito es meramente ilustrativo y no pretende limitar el alcance de la invención.

Procedimiento general para el curtido de una piel

35 Las pieles se sometieron a un proceso de apelmbrado; pre-remojo, remojo, encalado/depilado, descarnado/dividido, desencalado, macerado, piquelado según la práctica conocida en la técnica en un proceso de apelmbrado para el cuero basado en un proceso de curtido con sulfato de cromo (III). Las formulaciones de pre-remojo, remojo, encalado y depilado se utilizaron con relación al peso de las pieles sin procesar en sal. Las formulaciones de desencalado, macerado y piquelado se basaron en el peso de las pieles divididas en estado alcalino. Al final de los procesos de apelmbrado, se obtuvieron cueros piquelados en una disolución acuosa al 50 %
40 %, con relación al peso de las pieles alcalinas. Dicha disolución acuosa al 50 % también contiene un 0,6 % de ácido fórmico al 85 %, con relación al peso de cal, un 0,9 % de ácido sulfúrico al 96 %, con relación al peso en cal, y un 7 % de sal, con relación al peso de cal. El pH obtenido fue entre 2,8 y 3,2.

Para cada uno de los ejemplos, como se detalla a continuación, se añadió una composición (T), tal como se detalla a continuación, a dichas pieles piqueladas.

45 Ejemplo Comparativo 1

La composición comparativa tenía los siguientes componentes:

- 93,3 % en peso de sulfato de cromo (III) ($\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ al 26/33 obtenido de Lanxess, en consecuencia sulfato de cromo (III) con un 33 % de basicidad y un 26 % de óxido de cromo
- 6,7 % en peso de óxido de magnesio

Se introdujo un total de un 7,5 % en peso de la composición comparativa, con relación a la masa de cuero encalado en el recipiente para curtido que contenía 21,4 kg de piel encalada en disolución acuosa al 50 %, con relación a la piel encalada. El pH inicial fue de 2,90.

Se aplicó el siguiente esquema de dosificación:

- 5 - etapa (a): se añadió en primer lugar un 7,0 % en peso de $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ al 26/33, con relación a la masa de piel (Ht), el tiempo de ejecución (es decir, mezclado) fue de 180 minutos, el pH después del tratamiento fue de 2,97
- sin etapa (b)
- 10 - etapa (c): se añadió un 0,5 % en peso de óxido de magnesio, con relación a la masa de piel (Ht), el tiempo de ejecución fue de 12 horas, el pH después del tratamiento fue de 3,98.

El contenido de cromo de la disolución de desecho obtenido mediante Métodos de Espectrometría de Absorción Atómica (AAS, por sus siglas en inglés) según un método estándar de la norma UNE-EN 1233 fue de 3.955 mg/l.

El agotamiento del cromo fue del 74,20 %.

La temperatura de encogido es de 95°C.

15 Ejemplo 2

La composición (T) tenía los siguientes componentes:

- 53,3 % en peso de $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ al 26/33 obtenido de Lanxess
- 17,5 % en peso de zeolita A4 tratada con ácido fórmico (zeolita A4 al 87 % en peso tratada con un 13 % en peso de ácido fórmico (pureza del 99 %, de Kemira Polonia)
- 20 - 20,9 % en peso de sulfato de aluminio (III) sulfato $14 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (de Lanxess)
- 1,6 % en peso de ácido cítrico, anhidro (de Brenntag)
- 6,7 % de óxido de magnesio

25 Se introdujo un total de un 7,5 % en peso de la composición (T), con relación a la masa de cuero encalado en el recipiente para el curtido que contenía 13,8 kg de cuero encalado en disolución acuosa al 50 %, con relación a la piel encalada. El pH inicial fue de 2,90.

Se aplicó el siguiente esquema de dosificación:

- etapa (a): se añadió en primer lugar un 4,0 % en peso de $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ al 26/33, con relación a la masa de cuero encalado, el tiempo de ejecución (es decir, mezclado) fue de 180 minutos, el pH después del tratamiento fue de 3,0.
- 30 - etapa (b): se añadieron conjuntamente un 1,3 % en peso de zeolita tratada con ácido fórmico A4, un 1,6 % en peso de sulfato de aluminio (III) $14 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y un 0,1 % en peso de ácido cítrico, anhidro, el tiempo de ejecución fue de 180 minutos, el pH después del tratamiento fue de 3,0.
- etapa (c): se añadió a continuación un 0,5 % en peso de óxido de magnesio, con relación a la masa de piel encalada, el tiempo de ejecución fue de 12 horas, el pH después del tratamiento fue de 4,90.

35 El contenido de cromo de la disolución de desecho obtenido mediante Métodos de Espectrometría de Absorción Atómica (AAS, por sus siglas en inglés) según un método estándar de la norma UNE-EN 1233 fue de 45 mg/l.

40 En base a este contenido de cromo de 45 mg/l, el contenido medio de cromo presente en las aguas de desecho acumuladas durante todo el proceso, incluido el remojo, encalado, desenclado, piquelado y curtido es de 0,8 mg/l. En consecuencia, por debajo del valor máximo permitido de 1,5 mg/l según la legislación china a partir del 1 de Julio de 2014.

La temperatura de encogido es de 105°C.

Ejemplo comparativo 3

La composición comparativa del Ejemplo 3 tenía los siguientes componentes:

- 54,8 % en peso de $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ al 26/33 obtenido de Lanxess

- 40,4 % en peso de zeolita A4 tratada con ácido fórmico (zeolita A4 al 87 % en peso tratada con un 13 % en peso de ácido fórmico (pureza del 99 %, de Kemira Polonia))
- 0,7 % en peso de ácido cítrico, anhidro (de Brenntag)
- 4,1 % de óxido de magnesio

5 Se introdujo un total de un 7,3 % en peso de la composición comparativa del Ejemplo 3, con relación a la masa de cuero encalado en el recipiente para el curtido que contenía 11,85 kg de cuero encalado en disolución acuosa al 50 %, con relación a la piel encalada. El pH inicial fue de 2,80.

Se aplicó el siguiente esquema de dosificación:

10 - etapa (a): se añadió en primer lugar un 4,0 % en peso de $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ al 26/33, con relación a la masa de piel (Ht), el tiempo de ejecución (es decir, mezclado) fue de 180 minutos, el pH después del tratamiento fue de 2,40

- etapa (b): se añadieron conjuntamente un 1,15 % en peso de zeolita A4 tratada con ácido fórmico y un 0,05 % en peso de ácido cítrico, anhidro, el tiempo de ejecución fue de 180 minutos, el pH después del tratamiento fue de 3,39

15 - etapa (c): se añadió un 1,8 % en peso de zeolita A4 tratada con ácido fórmico, el tiempo de ejecución fue durante la noche, el pH después del tratamiento fue de 3,70

- etapa (c): se añadió a continuación un 0,3 % en peso de óxido de magnesio, con relación a la masa de piel encalada, el tiempo de ejecución fue de 2 horas, el pH después del tratamiento fue de 4,50.

20 El contenido de cromo de la disolución de desecho obtenido por Espectrometría de Absorción Atómica fue de 178,1 mg/l.

El agotamiento del cromo fue del 97,84 %.

La temperatura de encogido es de 108°C.

Las 3 pieles curtidas de los Ejemplos Comparativos 1, 3 y del Ejemplo 2 se procesaron adicionalmente según la práctica conocida en la técnica.

25 En particular, las 3 pieles curtidas de los Ejemplos Comparativos 1, 3 y del Ejemplo 2 se escurrieron y rasuraron según el estado de la técnica, hasta un espesor de 1,0 mm.

Para el proceso de acabado húmedo, dichas pieles escurridas y rasuradas se re-curtieron usando una formulación del estado de la técnica para, por ejemplo, cuero para asientos de automóviles o cuero para sofás. La formulación de acabado en húmedo estaba basada en:

- 30
- 5 % de Tara
 - 3% de Re-curtido fenólico
 - 3 % de Re-curtido polimérico
 - 4 % de Lecitina
 - 6 % de Licor de grasa a base de éster de sulfito

35 El secado se realizó mediante secado a vacío (2 minutos, 45°C), seguido de secado por colgado durante la noche y procesado durante 8 horas.

La evaluación organoléptica se llevó a cabo en los tres cueros curtidos terminados de los Ejemplos Comparativos 1, 3 y del Ejemplo 2.

El teñido era muy bueno en el cuero curtido acabado del Ejemplo 2 (el color era uniforme).

40 Basándose en la evaluación organoléptica, el cuero curtido acabado del Ejemplo 2 fue considerado como el mejor cuero, como se resume a continuación:

- la estanqueidad del acabado por la flor fue mejor en los cueros curtidos acabados del Ejemplo 2 y del Ejemplo Comparativo 3, en comparación con el cuero curtido acabado del Ejemplo Comparativo 1

- la suavidad fue ligeramente mejor en el cuero curtido acabado del Ejemplo Comparativo 1 en comparación con el cuero curtido acabado del Ejemplo 2, y mucho mejor en el cuero curtido acabado del Ejemplo 2 en comparación con el cuero curtido acabado del Ejemplo Comparativo 3

5 - el vuelo fue mejor en los cueros curtidos acabados del Ejemplo 2 y del Ejemplo Comparativo 3, en comparación con el cuero curtido acabado del Ejemplo Comparativo 1

- el relleno de partes difíciles, tales como vientres, fue mejor en los cueros curtidos acabados del Ejemplo 2 y en el Ejemplo Comparativo 3, en comparación con el cuero curtido acabado del Ejemplo Comparativo 1.

En conclusión, la combinación de todos los parámetros relevantes para el tacto y la sensación del cuero muestra un óptimo en el cuero curtido acabado del Ejemplo 2.

10 La resistencia al desgarro para los tres cueros curtidos acabados de los Ejemplos Comparativos 1, 3 y del Ejemplo 2 no fue superior, sólo en el nivel "aprobado", la resistencia a la tracción fue muy buena en todos ellos.

REIVINDICACIONES

1. Un método para curtir una piel [piel (H), de aquí en adelante], en donde dicho método comprende el tratamiento de una piel para curtir [piel (H_t), de aquí en adelante] con una composición de curtido [composición (T), de aquí en adelante] que comprende:
- 5 - del 25 al 75 % en peso (% p) de al menos una sal de cromo (III), preferiblemente sulfato de cromo (III).
- del 5 al 70 % en peso (% p) de al menos una zeolita tratada [zeolita tratada (Z), de aquí en adelante] preparada tratando al menos una zeolita [zeolita (Z), de aquí en adelante] con la fórmula general (1): $M_{x/n} [(AlO_2)_x (SiO_2)_y] wH_2O$, en donde M es un catión de metal alcalino, un catión bivalente, un catión trivalente o una mezcla de los mismos, n es la valencia del catión, w es el número de moléculas de agua por unidad de celda, y es un número de 0,8 a 50, y la relación de y a x está en el intervalo de 0,7 a 100 con al menos un ácido [ácido (C), de aquí en adelante] seleccionado del grupo que consiste en un ácido monocarboxílico y un ácido policarboxílico,
- 10 - del 1 al 70 % en peso de al menos una sal de aluminio (III), y en donde todos los % en peso son relativos al peso total de la composición (T).
- 15 2. El método según la reivindicación 1, en donde la zeolita (Z) es de la fórmula general (1): $M_{x/n} [(AlO_2)_x (SiO_2)_y] wH_2O$, donde M es un catión de metal alcalino o un catión de metal alcalinotérreo, n es la valencia del catión, w es el número de moléculas de agua por unidad de celda que es un número de 1 a 10, y es un número de 0,8 a 15, y la relación de y a x varía de 0,7 a 6.
- 20 3. El método según la reivindicación 1 o la Reivindicación 2, en donde el ácido (C) es un ácido monocarboxílico, preferiblemente un ácido monocarboxílico alifático concentrado.
4. El método según la reivindicación 3, en donde la relación del ácido monocarboxílico alifático concentrado a la zeolita (Z) es del 5 al 50 % en peso.
5. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde la zeolita tratada (Z) está presente en una cantidad igual al, o de al menos el, 7 % en peso, y la composición (T) que comprende preferiblemente dicha zeolita tratada (Z) está presente en una cantidad de menos del 50 % en peso, con relación al peso total de la composición (T).
- 25 6. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde la sal de aluminio (III), preferiblemente el sulfato de aluminio (III) está presente en una cantidad del 7 % en peso al 30 % en peso seco, con relación al peso total de la composición (T).
- 30 7. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde la relación en peso de la sal de aluminio (III), en particular de sulfato de aluminio (III) a la zeolita tratada (Z) es mayor de 0,5.
8. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde la composición (T) comprende además del 0,1 al 20 % en peso de otros ingredientes [ingrediente (I), de aquí en adelante] seleccionados entre agentes complejantes y bases de acción lenta.
- 35 9. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde dicho método comprende las etapas de:
- Etapa 1. someter una piel (H) a un tratamiento de apelmbrado, para obtener de este modo una piel para curtir [piel (H_t), de aquí en adelante], y
- 40 - Etapa 2. tratar la piel (H_t), tal como se formó en la Etapa 1., con la composición (T), como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, obteniendo de este modo una piel curtida y una disolución de desecho.
10. El método según la reivindicación 9, en donde la disolución de desecho comprende un contenido de cromo residual de menos de 300 mg/l de óxido de cromo.
- 45 11. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde el porcentaje en peso de la composición (T), con relación a la masa de piel (H_t) a la que se añade, es del 4 % en peso al 14 % en peso.
12. Una composición (T), como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 para su uso en el método según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 11.
13. Un cuero curtido preparado según el método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.

14. Un método para fabricar un cuero curtido acabado que comprende el uso de la piel curtida de la reivindicación 13, en donde dicho cuero curtido se procesa, re-curte, tiñe, licúa con grasa y acaba adicionalmente para obtener un cuero curtido acabado.

15. Un cuero curtido acabado obtenido a partir del método de la reivindicación 14.