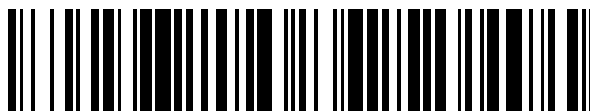


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 662 614**

51 Int. Cl.:

**C14C 3/06** (2006.01)

**C14C 3/30** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.02.2015 PCT/DE2015/200102**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.09.2015 WO15127935**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.02.2015 E 15720592 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.02.2018 EP 3110978**

54 Título: **Procedimiento para curtir pieles de animales y cuero curtido producido con el mismo**

30 Prioridad:

**25.02.2014 DE 102014102460**

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

**09.04.2018**

73 Titular/es:

**FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR  
FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN  
FORSCHUNG E.V. (100.0%)  
Hansastraße 27c  
80686 München, DE**

72 Inventor/es:

**RENNER, MANFRED;  
WEIDNER, ECKHARD y  
GEIHLER, HELMUT**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

ES 2 662 614 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

**DESCRIPCIÓN**

Procedimiento para curtir pieles de animales y cuero curtido producido con el mismo

- 5 La presente solicitud se refiere a un procedimiento para curtir pieles de animales. El procedimiento se puede emplear para cualquier tipo de curtido (curtido mineral, vegetal o sintético) y en particular es apropiado para todos los tipos de pieles que se pueden curtir (en particular, pieles de vaca, cabra, oveja, búfalo, avestruz, cocodrilo, cerdo, serpiente, etc.).
- 10 La producción convencional de cuero de acuerdo con el estado de la técnica se divide en trabajos efectuados en el así llamado taller de aguas (porque todas las etapas del trabajo se efectúan en una solución acuosa, el así llamado baño), seguidos por el curtido propiamente dichos y el posterior adobo del cuero. El taller de aguas se subdivide en las etapas de remojar, depilar (encalar), desencalar, purgar y piquelar, en lo que después de las etapas de encalar y purgar puede efectuarse respectivamente una etapa de lavado.
- 15 Mediante el remojo, la materia prima cruda se libera de la suciedad y la sal de conservación y recupera su contenido de agua original. El remojo se efectúa con un valor pH de entre 7 y 10. Con esto se extraen las albúminas solubles en agua.
- 20 El depilado se efectúa mediante la adición de compuestos de cal y azufre. Los pelos se disuelven y la epidermis con alto contenido de agua y grasa se destruye. Durante el depilado, las proteínas no colágenas se disuelven por hidrólisis y se lavan. Adicionalmente, se produce una interrupción interior de las cadenas de péptidos. Este proceso se denomina como disgregación de la piel. El valor pH en el encalado puede ser de hasta 13. Debido a la alta alcalinidad, la piel presenta una fuerte hinchazón.
- 25 La piel no curtida se denomina como tripa en cuero. La tripa en cuero está caracterizada por un contenido de agua de 60 a 80 %, es decir, 10 kg de tripa en cuero contienen de 6 a 8 kg de agua. La masa seca de la tripa en cuero está formada por hasta un 98 % de colágeno.
- 30 En el desencalado, los componentes de piel descompuestos durante el depilado y los residuos de cal se eliminan de la piel. Para esto se pueden usar diferentes ácidos. A menudo, el desencalado se efectúa con sales de amonio. También se puede efectuar un desencalado con ácidos orgánicos o dióxido de carbono y otros químicos, que reducen el valor pH en la solución acuosa.
- 35 Cuando se reduce el valor pH, la piel pierde su estado fuertemente hinchado. El desencalado normalmente se completa en el intervalo del valor pH, en el que en el paso siguiente, el decapado, las enzimas empleadas presentan una elevada actividad. Éste valor en la mayoría de los casos se ubica entre un valor pH 8 y un pH 9. Sin embargo, también es posible un desencalado con valores pH más bajos.
- 40 Debido al decapado se desintegran otras albúminas adicionales, que no son apropiadas para el curtido del cuero, generalmente por vía enzimática.
- 45 Antes del proceso de curtido propiamente dicho, es necesario ajustar un medio ácido, es decir, la solución acuosa usada para el tratamiento (el baño) debe presentar un valor pH menor de 3,5, generalmente incluso menor de 3, para que el proceso de curtido no comience directamente después de la adición de las sustancias con curtientes, lo que resultaría en un curtido irregular y localmente demasiado intenso (un así llamado curtido muerto). Este ajuste ha sido de la solución acuosa se denomina como piquelado y normalmente se logra mediante la adición de ácido sulfúrico y ácido fórmico. El tiempo de piquelado es de aproximadamente 3 a 14 horas y el valor pH puede reducirse hasta 2,5.
- 50 Para prevenir que la piel se hinche por el ácido durante el piquelado, se añade una sal al baño de piquelado. El contenido de sal de una solución se caracteriza mediante el valor de Baume. En el piquelado convencional, el valor de Baume resultante se ajusta en 5 a 9. La cantidad de sal que se requiere para alcanzar el valor de Baume deseado depende del contenido de agua del cuero en tripa y en particular del volumen del baño empleado en el
- 55 piquelado. Para alcanzar un valor de Baume 6, normalmente se usa 6 % en peso de NaCl, referido al peso de la materia cruda. La concentración de electrólito causada por la adición de la sal en el baño libre resulta en una disminución de la hinchazón osmótica de las células de la piel, debido a que se reduce la diferencia relativa de la concentración de electrólito entre la piel y el baño circundante. De manera contraria a la hinchazón de la piel que se produce en el encalado, causada por efectos liotrópicos y efectos de carga, en el piquelado es menos importante el
- 60 tipo de electrólito empleado, sino principalmente la concentración correcta. Si se quiere evitar una adición de sal para prevenir la hinchazón osmótica, en lugar de ácido sulfúrico también se pueden usar los así llamados ácidos sin hinchazón. En ellos se trata de ácidos sulfúrico es aromáticos que presentan un efecto curtiente. Este efecto curtiente refuerza la estructura de colágeno y previene así la acumulación de agua adicional, que en última instancia es responsable de la hinchazón de las células de la piel. La piel obtenida después del piquelado, saturada con la
- 65 solución acuosa, se denomina como cuero en tripa piquelado.

La etapa de trabajo central, siguiente al piquelado, es el curtido. El curtido dura de 12 a 48 horas. La así llamada relación del baño (relación de la masa de la solución de curtido con respecto a la masa del baño de piquelado) normalmente se ubica entre 2:1 y 0,5:1. El curtido normalmente se efectúa en barriles rodantes. Además de agua y sustancia curtiente, también se pueden usar diferentes álcalis, por ejemplo, bicarbonato de sodio u óxido de magnesio. El valor pH se aumenta un valor de entre 3,6 y 4 para iniciar y mantener el proceso de curtido. Durante el curtido se reticulan los grupos capaces de formar enlaces con las sustancias curtientes.

Después del proceso de curtido, la solución curtiente restante representa aguas residuales que deben ser eliminadas. En todo el ámbito mundial, tan sólo en el curtido se producen 160-200 millones de toneladas por año. La cantidad empleada de sal, que se encuentra presente en su totalidad en las aguas residuales, se estiman en aproximadamente 500.000 t por año. A menos que se empleen técnicas de depuración de aguas residuales, esto causa grandes cargas para el medio ambiente.

Dado el caso, un tratamiento de aguas residuales normalmente requiere de varias etapas. En primer lugar se efectúa la clarificación de las aguas residuales, bien sea mediante de decantadores para la separación de materias sólidas y una posterior purificación biológica, o mediante una purificación meramente biológica. En ambos casos, los costes son elevados. Las curtidurías emplean decantadores para disminuir la carga de las aguas residuales. No obstante, y dependiendo de la situación jurídica, de todas maneras se debe correr con los costes de una posterior purificación. Adicionalmente, si para el curtido se han empleado sustancias curtientes que contiene cromo, el lodo de cromo tiene que ser eliminado con desecho especial. Una purificación meramente biológica es cara, por lo que hoy en día sólo se usa en raras ocasiones.

En primer lugar se neutraliza el ácido contenido en el cuero, proveniente del curtido. Dependiendo del tipo de cuero deseado, a esto siguen otras etapas adicionales de curtido posterior o acabado. Las mismas son conocidas por los especialistas en la materia y, por lo tanto, no se describen más detalladamente.

En el documento WO 2010/121804 A1 ya se describe un procedimiento de curtido, en el que el tratamiento de pieles de animales con solución de curtido se efectúa en un recipiente a presión en presencia de un gas comprimido. Este procedimiento permite que en la etapa de curtido se pueda trabajar en gran medida sin agua "libre", es decir, la cantidad de líquido excedente que normalmente se emplea en el curtido se reduce sustancialmente. Debido a esto es posible reducir sustancialmente el volumen de aguas residuales que se producen en el proceso de curtido, o incluso trabajar completamente sin producir aguas residuales.

El objetivo de la presente invención consiste en proponer un procedimiento de curtido mejorado adicionalmente, y en particular proveer un procedimiento de curtido en el que el uso de sustancias químicas se pueda reducir adicionalmente, se reduzca la duración del procedimiento y/o se reduzca la carga medioambiental causada por el procedimiento de curtido en su totalidad.

Por lo menos uno de estos objetivos se logra de acuerdo con la presente invención a través de un procedimiento para el curtido de pieles de animales, que comprende las siguientes etapas:

- Remojar las pieles de animales en un líquido con un valor pH situado en el intervalo de aproximadamente 7 a aproximadamente 10,
- depilar las pieles de animales en un líquido con un valor pH de hasta 13,
- deshidratar las pieles mojadas por un 5 a 40 % en peso,
- tratar las pieles húmedas en un recipiente a presión bajo una presión de 5 a 60 bares durante un tiempo de tratamiento a presión (tiempo de mantenimiento de la presión) de 60 a 360 minutos, en lo que la presión se acumula por alimentación de dióxido de carbono,
- introducir una solución de curtido en el recipiente a presión, en el que la masa de la solución de curtido preferentemente equivale por lo menos sustancialmente a la masa sustraída de las pieles mojadas en la etapa de deshidratación,
- reducir de manera sustancialmente continua la presión existente en el recipiente a presión a lo largo de un período de tiempo de alivio de presión de 15 a 90 minutos.

El procedimiento de acuerdo con la presente invención se basa en el conocimiento de que por medio del tratamiento de las pieles animales húmedas mediante dióxido de carbono comprimido, se pueden reemplazar las etapas normalmente empleadas hasta ahora con exceso de líquido consistentes en el desenchalado, el posterior decapado y piquelado, usando el tratamiento a presión de acuerdo con la presente invención mediante dióxido de carbono, es decir, el tratamiento a presión mediante dióxido de carbono que puede efectuarse después de la etapa de depilación y pasar directamente a la etapa de curtido que también se efectúa bajo presión de dióxido de carbono, si antes de la etapa de tratamiento a presión se efectúa la etapa de deshidratación. Esto es muy sorprendente para los especialistas en el ámbito de los procedimientos de curtido, puesto que, por una parte, hasta ahora era desconocido que un tratamiento a presión mediante dióxido de carbono es apropiado para el desenchalado y el decapado, y por otra parte, todo curtidor experimentado trataría de evitar bajo cualquier circunstancia someter las pieles animales húmedas, que después de la etapa de depilación tienen un valor pH fuertemente alcalino, directamente a un tratamiento sin las etapas intermedias conocidas, que terminan en el curtido propiamente dicho, ya que él supondría

que con un procedimiento de este tipo las pieles animales serían destruidas de manera irrecuperable debido a procesos de curtido muerto.

5 Sin embargo, esto no es el caso. Más bien, el procedimiento de acuerdo con la presente invención tiene como resultado un cuero curtido que en lo referente a su calidad es por lo menos equivalente al cuero curtido de manera convencional. Al mismo tiempo, se reduce significativamente la carga medioambiental, debido a la cantidad sustancialmente reducida de aguas residuales. Además, el procedimiento de acuerdo con la presente invención consume menos tiempo.

10 El éxito del procedimiento de acuerdo con la presente invención se debe a que el dióxido de carbono bajo presión en combinación con el contenido sólo escaso de líquido de las pieles animales húmedas después de la etapa de deshidratación puede asumir el desencalado, decapado y piquelado, y que en el posterior paso de curtido mediante dióxido de carbono comprimido se puede reducir suficientemente el valor pH, para que durante el tiempo requerido para la distribución de la o las sustancias curtientes en las pieles animales por difusión se inhiba por lo menos sustancialmente el curtido, y por otra parte, que la hinchazón por ácido descrita en el estado de la técnica se puede prevenir debido a que no se usa ningún ácido acuoso, sino un anhídrido ácido inorgánico gaseoso bajo presión. De manera no limitativa, esto se explica debido a que ella el volumen de agua reducido previene una hinchazón por ácido, o por lo menos lo puede ralentizar sustancialmente. Por esta razón, no es necesaria la adición de sales o sustancias sustitutivas de la sal para prevenir una hinchazón por ácido. Preferentemente, la etapa de tratamiento a presión se efectúa sin la presencia de líquido libre en el recipiente a presión, es decir, sólo está presente el líquido que se encuentra en las pieles animales húmedas. Sin embargo, la presencia de una pequeña cantidad de líquido libre durante la etapa de tratamiento a presión no es perjudicial y sólo aumenta el volumen de aguas residuales que luego habrá que eliminar.

25 En modificaciones del procedimiento de acuerdo con la presente invención, el desencalado de pieles animales se efectúa de manera convencional en líquido con un valor pH situado en el intervalo de 6 a aproximadamente 9,5 y sólo después de esto se pasa al tratamiento a presión mediante dióxido de carbono, en lo que antes del tratamiento a presión se efectúa la etapa de deshidratación.

30 En otras modificaciones adicionales del procedimiento de acuerdo con la presente invención, el desencalado y el decapado se efectúan de manera convencional en líquido y sólo después de esto se pasa al tratamiento a presión mediante dióxido de carbono, en lo que antes del tratamiento a presión se efectúa la etapa de deshidratación.

35 También estas modificaciones y variaciones resultan en una reducción sustancial de las aguas residuales producidas y, por lo tanto, en la carga medioambiental, comparado con otros procedimientos de curtido conocidos.

El procedimiento de acuerdo con la presente invención permite adicionalmente efectuar las etapas del ajuste de la acidez (piquelado) y el curtido sin el uso de sales o sustancias sustitutivas de sales. La reducción del valor pH (para inhibir la reacción de curtido) y la elevación del valor pH (para iniciar y desarrollar la reacción de curtido) durante las etapas de piquelado y curtido, que son de importancia fundamental para el éxito del curtido, pueden lograrse tan sólo mediante la compresión y descompresión del dióxido de carbono introducido en el recipiente a presión. A este respecto, mediante la selección de la presión del dióxido de carbono se logra una reducción del valor pH o un valor de por lo menos pH 3,5 a pH 3. El ajuste de la acidez (piquelado) que se efectúa en el marco del tratamiento a presión con dióxido de carbono, se desarrolla en particular en un periodo de tiempo de por lo menos 2 minutos a 3 horas (también son posibles tiempos más largos, aunque no se requieren), en el caso normal durante 15 a 120 minutos. Antes del ajuste de la acidez, la piel animal normalmente tiene un valor pH de pH 4,5 a pH 9,5, dependiendo de si la etapa de tratamiento a presión de acuerdo con la invención se efectúa recién después del decapado, después del desencalado o ya después del depilado.

50 La reducción del valor pH de las pieles que se van a curtir es causada por la disolución de dióxido de carbono en el líquido existente en las pieles. Por lo tanto, el valor pH de las pieles puede reducirse sin la adición de sustancias químicas. A una presión de 30 a 50 bares, el valor pH del agua disminuye a menos de pH 3,5 (una presión mucho mayor no resulta en ninguna reducción sustancial del valor pH). Por lo tanto, el valor pH puede controlarse de manera inducida por presión. Una forma de proceder de este tipo no se ha conocido hasta ahora para los procedimientos de curtido. Resulta óptimo el ajuste del valor pH antes de la etapa de piquelado en un intervalo de entre pH 8 a pH 9. Con el procedimiento conforme a la presente invención se han curtido pieles con un valor pH de hasta 12. El líquido de curtido se introduce en el recipiente y el valor pH también disminuye en el mismo. Después de una difusión suficiente de los iones de cromo (suponiendo el empleo de una sustancia curtiente que contiene cromo) durante un período de tiempo de aproximadamente 1 a 3 horas, que forma parte del tiempo de tratamiento a presión total, se alivia la presión y el valor pH vuelve a aumentar debido a esto. El valor pH alcanzado al final del proceso de curtido es de aproximadamente pH 3,6 - 4 para un azul mojado estándar, o de aproximadamente pH 5 cuando el curtido se hace en una etapa y al mismo tiempo se han de efectuar tareas parciales de un curtido posterior.

65 La introducción de la solución de curtido puede efectuarse en los autoclaves bajo presión de CO<sub>2</sub> o despresurizados. Son posibles otras variantes, en las que el valor pH de la piel, por ejemplo, se selecciona más alto y el valor pH de la

solución de curtido más bajo, en lo que la combinación resulta entonces en un valor pH 4 o pH 5.

De acuerdo con esto, básicamente son posibles dos formas de proceso. Ambas formas de proceso incluyen una reducción del contenido líquido de la piel, por ejemplo, mediante un aplastamiento mecánico como se describe en el documento WO 2010/121804 A1, al que se hace referencia en su totalidad en lo referente a esto y también en general. En la etapa de curtido, la relación del baño es de aproximadamente 0,1:1 a 0,7:1, preferentemente de 0,25 a 0,65.

En la variante de proceso 1, las pieles que se van a curtir se colocan en el autoclave, se cargan con la solución de curtido en estado despresurizado y posteriormente se acumula la presión de dióxido de carbono. La introducción de la solución de curtido no debería exceder una duración de tiempo de 30 minutos. Asimismo, la acumulación de la presión tampoco debería exceder una duración de tiempo de 30 minutos. De lo contrario se produciría un así llamado "curtido muerto", es decir, una reacción química que se produce en la superficie, que impide una difusión adicional de iones de cromo en la estructura fibrilar de la piel y, por lo tanto, no resulta en el éxito del curtido. Un aumento de la presión 15 bares, idealmente a un valor de entre 15 y 30 bares, produce la reducción suficiente del valor pH de la piel que primero se requiere. Debido a la posterior reducción de la presión y la liberación asociada de ácido carbónico del agua y la piel, el valor pH vuelve a incrementarse y la reacción de curtido se puede desarrollar conforme a lo deseado.

Mediante la combinación de los valores pH de la piel y de la solución de curtido antes del curtido, se alcanza el valor pH deseado del cuero curtido (azul mojado). Según se requiera, el valor pH se puede ajustar entre pH 3,5 y pH 5,5.

En la variante de proceso 2, actualmente preferente, las pieles que se van a curtir también se colocan en el autoclave, o que el espacio interior del autoclave se presuriza antes de introducir la solución de curtido en el autoclave, con el fin de lograr el ajuste de acidez ves inducido por presión (piquelado) antes de añadir las soluciones de curtido. La duración mínima del piquelado por CO<sub>2</sub> es de 2 minutos, aunque el tiempo óptimo es de 15 a 120 minutos; en determinados casos también puede ser ventajosa una duración de 3 a 10 minutos. En el autoclave presurizado, es decir, después de transcurrir el tiempo de piquelado por CO<sub>2</sub>, se introduce entonces la solución de curtido. De esta manera se excluye de forma segura la posibilidad de un curtido muerto.

En cada procedimiento realizado de acuerdo con el estado de la técnica, que se desarrolla con sal de cromo III convencional (u otras sustancias curtientes minerales, sintéticas o vegetales), en la etapa de piquelado y curtido, para prevenir una hinchazón por ácido de la piel, se añade sal o una sustancia sustituyente, para compensar o adaptar la concentración de electrólito entre la piel y el baño libre. El contenido de sal se mide en grados Baume y normalmente debería ubicarse en un valor Baume de 6. El agua, que produce la hinchazón indeseable, se difunde y penetra en las pieles a partir del elevado excedente de líquido, que en la forma de procedimiento convencional existe en los barriles convencionales de piquelado/curtido. También es posible emplear los así llamados ácidos sin hinchazón como adyuvantes en sustitución de la sal, pero esta clase de sustancias prácticamente no se emplean en el mercado de curtiduría en general, debido a sus costes más elevados.

Con el procedimiento de acuerdo con la presente invención, en cambio, se puede suprimir completamente la adición de tales sales o sustancias sustitutivas de la sal.

De acuerdo con la presente invención, se ha encontrado que de manera contraria a los procedimientos de curtido convencionales ya no se requiere un valor pH inicial menor de 3 en el baño, si en todo caso el ajuste de la acidez y el curtido se efectúan conforme a lo propuesto mediante dióxido de carbono bajo presión. Más bien, el valor pH de la piel y de la solución de curtido se ajustan en un intervalo de entre 3,5 y 9,5, y entonces se logra un ajuste de acidez inducido por presión mediante dióxido de carbono sin adición de sal o ácidos sin hinchazón u otras sustancias químicas. Para el especialista en la materia, esto excluiría el éxito del curtido, debido a que basándose en su experiencia obtenida hasta el momento no podría efectuarse un curtido completo de las pieles animales debido a la disociación prematura de los iones de cromo.

En comparación con el estado de la técnica, a través del procedimiento de acuerdo con la presente invención también se logran en particular los siguientes mejoramientos:

- Reducción de la duración de piquelado que se requiere para disminuir el valor pH en las pieles que se van a curtir desde un plazo de hasta 14 horas, normalmente 8 horas, a tan sólo 2 horas o menos.
- Supresión total de sales o sustancias químicas sustitutivas de la sal, tales como los así llamados ácidos sin hinchazón. De manera convencional se usa una proporción de 6 % en peso hasta un máximo de 20 % en peso de sal, referido al peso mojado de la piel que se va a curtir. Por lo tanto, es posible ahorrar un promedio de 60 kg de sal por tonelada de piel que se va a curtir.
- Supresión total de bases y ácidos para la reducción y el aumento del valor pH durante el proceso de curtido. Antes de la adición de sales de cromo u otras sustancias curtientes metálicas, sintéticas o vegetales, de manera convencional el valor pH se reduce mediante la adición de ácidos a un pH menor de 3,5, y en el curtido con

5 cromo ampliamente difundido incluso a un valor menor de pH 3. Durante el curtido, generalmente en el último tercio de la duración del curtido, se aumenta entonces el valor pH de la solución de curtido y de la piel que se está curtiendo mediante la adición de bases a un valor mayor de 3,5. La cantidad de sustancia química requerida para esto puede estimarse en aproximadamente 2 a 6 % en peso del peso mojado de la piel. Por lo tanto, a través del procedimiento de acuerdo con la presente invención, es posible ahorrar de 20 a 60 kg de bases y ácidos por tonelada de piel a ser curtida.

A continuación, la presente invención se describe adicionalmente basándose en ejemplos de realización.

## 10 Ejemplos de realización

En todos los ejemplos de realización no se ha empleado ninguna sal en los baños de lavado con los baños de curtido.

### 15 Ejemplo de realización 1

100 kg de cueros de vaca en tripa desdoblados fueron descalcados mediante CO<sub>2</sub> después de la depilación y decapados al final de la descalcificación. Las pieles purgadas se lavaron durante 20 minutos y después del lavado presentaron un valor pH de 8,4. Luego se separó (desecó) un 30 % en peso del agua contenida en las pieles. Después de esto, los cueros en tripa desecados se colocaron en un recipiente a presión. El recipiente a presión se llenó con dióxido de carbono comprimido, hasta alcanzar una presión de 30 bares en el recipiente a presión. La presión se mantuvo constante durante 2 horas, para reducir el valor pH en las pieles sin adición de otras sustancias químicas. Después se dosificó una solución de curtido (baño) dentro del recipiente presurizado, cuya masa correspondía a un 30 % en peso de los cueros en tripa mojados introducidos (es decir, se volvió a año y la masa de líquido que antes se había sustraído). La sustancia curtiente empleada era una sustancia curtiente de cromo convencional y la cantidad de sustancia curtiente era de 4,5 kg. El tiempo de sostenimiento de la presión fue de 2,5 horas adicionales, es decir, el tiempo de tratamiento a presión total fue de 4,5 horas. Mediante una posterior reducción de la presión durante una hora a la presión ambiental, el valor pH en el azul mojado se elevó a 4,9. La basificación se efectuó sin adición de otras sustancias químicas adicionales. Se alcanzó un contenido de óxido de cromo de 4,4 % en peso, referido a la sustancia seca del cuero, y una temperatura de cocción (temperatura de encogimiento) de más de 100 °C en el baño de agua. Estos son valores estándar para el azul mojado.

### Ejemplo de realización 2

35 Se usó la misma forma de procedimiento como en el ejemplo de realización 1, aunque la descalcificación se realizó con sulfato de amonio. Antes del tratamiento a presión, las pieles presentaban un valor pH de 9,1. Después de reducirse la presión, el valor pH en el azul mojado era de 5. Se alcanzó un contenido de óxido de cromo de 4,6 % en peso, referido a la sustancia seca del cuero, y una temperatura de cocción de más de 100 °C en el baño de agua.

### 40 Ejemplo de realización 3

Se usó la misma forma de procedimiento como en el ejemplo de realización 1, aunque la masa de sustancia curtiente se redujo a 2,7 kg. Después de reducirse la presión, el valor pH en el azul mojado era de 5,2. Se alcanzó un contenido de óxido de cromo de 3,1 % en peso, referido a la sustancia seca del cuero, y una temperatura de cocción de más de 100 °C en el baño de agua.

### Ejemplo de realización 4

50 Se usó la misma forma de procedimiento como en el ejemplo de realización 3, aunque sólo se sustrajo un 20 % en peso de líquido y de manera correspondiente se hizo el curtido con un 20 % en peso de baño de curtido. Después de reducirse la presión, el valor pH en el azul mojado era de 5. Se alcanzó un contenido de óxido de cromo de 3 % en peso, referido a la sustancia seca del cuero, y una temperatura de cocción de más de 100 °C en el baño de agua.

### Ejemplo de realización 5

55 Se usó la misma forma de procedimiento como en el ejemplo de realización 3, aunque sólo se sustrajo un 10 % en peso de líquido y de manera correspondiente se hizo el curtido con un 10 % en peso de baño de curtido. Después de reducirse la presión, el valor pH en el azul mojado era de 5,3. Se alcanzó un contenido de óxido de cromo de 3,1 % en peso, referido a la sustancia seca del cuero, y una temperatura de cocción de más de 100 °C en el baño de agua.

### Ejemplo de realización 6

65 Se usó la misma forma de procedimiento como en el ejemplo de realización 3, aunque la duración del piquelado por CO<sub>2</sub> se redujo a 90 minutos bajo una presión de 50 bares. Después de reducirse la presión, el valor pH en el azul mojado era de 4,9. Se alcanzó un contenido de óxido de cromo de 3 % en peso, referido a la sustancia seca del

cuero, y una temperatura de cocción de más de 100 °C en el baño de agua.

**Ejemplo de realización 7**

5 Se usó la misma forma de procedimiento como en el ejemplo de realización 3, aunque la duración del piquelado por CO<sub>2</sub> se redujo a 60 minutos bajo una presión de 100 bares. La duración de alivio de presión fue de 2 horas. Después de reducirse la presión, el valor pH en el azul mojado era de 5,1. Se alcanzó un contenido de óxido de cromo de 3,2 % en peso, referido a la sustancia seca del cuero, y una temperatura de cocción de más de 100 °C en el baño de agua.

10 En los siguientes ejemplos, después del decapado en un intervalo de valores pH de entre 8 y 9, el valor pH de la piel fue reducido mediante la adición de 0,2 a 0,5 % en peso de ácido fórmico, referido al peso de desdoblamiento en el baño de lavado.

**Ejemplo de realización 8**

15 100 kg de cueros de vaca en tripa desdoblados (sección transversal de 2,7 mm con valor pH 7) se lavaron durante una hora después del decapado. Al baño de lavado se añadió un 0,2 % en peso de ácido fórmico. Un 30 % en peso del agua contenida en las pieles se sustrajo después del lavado. Después de esto, los cueros en tripa desecados fueron introducidos en un recipiente a presión. El recipiente a presión fue llenado con dióxido de carbono comprimido, hasta acumularse una presión de 30 bares. A esta presión, se ajustó la acidez (piquelado) durante 45 minutos mediante el efecto reductor del valor pH del dióxido de carbono comprimido, sin adición de otras sustancias químicas. Luego se dosificó la solución de curtido (30 % en peso de los cueros en tripa mojados introducidos) dentro del recipiente presurizado. La sustancia curtiente empleada era una sustancia curtiente de cromo convencional y la cantidad de sustancia curtiente fue de 4 kg. El tiempo de sostenimiento de la presión fue de 2,5 horas, es decir, el tiempo de tratamiento a presión total fue de 195 minutos. A través de la posterior reducción de la presión durante una hora a la presión ambiental, el valor pH se elevó a un pH de 4,3 en el azul mojado. La basificación se efectuó sin que la adición de otras sustancias químicas adicionales. Se alcanzó un contenido de óxido de cromo de 4 % en peso y una temperatura de cocción de más de 100 °C en el baño de agua.

**Ejemplo de realización 9**

30 300 kg de cueros de vaca en tripa desdoblados fueron lavados después del decapado en un baño de lavado con pH 6. Al baño de lavado se añadieron 6,4 % en peso de ácido fórmico. La duración del piquelado bajo atmósfera de dióxido de carbono fue de 30 minutos. El proceso entero se realizó tal como se describió en el ejemplo de realización 8, aunque la cantidad de sustancia curtiente empleada en forma de una sustancia curtiente de cromo convencional fue de 12 kg. Se alcanzó un contenido de óxido de cromo de 4,2 % en peso y una temperatura de cocción de más de 100 °C en el baño de agua. El valor pH en el azul mojado fue de 4.

**Ejemplo de realización 10**

40 Se usó la misma forma de procedimiento como en el ejemplo de realización 9, aunque el lavado se efectuó en un baño de lavado con pH 5 mediante la adición de 0,5 % en peso de ácido fórmico. Se alcanzó un contenido de óxido de cromo de 4 % en peso y una temperatura de cocción de más de 100 °C en el baño de agua. El valor pH en el azul mojado fue de 3,7.

**Ejemplo de realización 11**

45 Se usó la misma forma de procedimiento como en el ejemplo de realización 9, aunque el curtido se realizó a una presión de 50 bares. Se obtuvo el mismo resultado que en el ejemplo de realización 9.

**Ejemplo de realización 12**

50 Se usó la misma forma de procedimiento como en el ejemplo de realización 9, aunque el curtido se realizó a una presión de 100 bares y el tiempo de alivio en la presión fue de 2 horas. Se obtuvo el mismo resultado que en el ejemplo de realización 9.

**Ejemplo de realización 13**

55 Se usó la misma forma de procedimiento como en el ejemplo de realización 9, aunque sólo se sustrajo un 20 % en peso de agua y de manera correspondiente el curtido se hizo con un 20 % en peso de baño de curtido. Se obtuvo el mismo resultado que en el ejemplo de realización 9.

**Ejemplo de realización 14**

60 Se usó la misma forma de procedimiento como en el ejemplo de realización 9, aunque sólo se sustrajo un 10 % en peso de agua y de manera correspondiente el curtido se hizo con un 10 % en peso de baño de curtido. Se obtuvo el

mismo resultado que en el ejemplo de realización 9.

**Ejemplo de realización 15**

5 Se usó la misma forma de procedimiento como en el ejemplo de realización 1, aunque en lugar de cueros de vaca en tripa se usaron cueros de ternera en tripa y no se efectuó ninguna reducción a un valor pH de 6 en el baño de lavado, sino que las pieles fueron introducidas directamente después del decapado con un pH de 8,4 en el recipiente de alta presión. Se obtuvo el mismo resultado que en el ejemplo de realización 1.

10 **Ejemplo de realización 16**

Se usó la misma forma de procedimiento como en el ejemplo de realización 1, aunque en lugar de cueros de vaca en tripa se usaron cueros de oveja en tripa y no se efectuó ninguna reducción a un valor pH de 6 en el baño de lavado, sino que las pieles fueron introducidas directamente después del decapado con un pH de 8,1 en el recipiente de alta presión. Se obtuvo el mismo resultado que en el ejemplo de realización 1.

**Ejemplo de realización 17**

20 Se usó la misma forma de procedimiento como en el ejemplo de realización 1, aunque en lugar de cueros de vaca en tripa se usaron cueros de cabra en tripa y no se efectuó ninguna reducción a un valor pH de 6 en el baño de lavado, sino que las pieles fueron introducidas directamente después del decapado con un pH de 8,3 en el recipiente de alta presión. Se obtuvo el mismo resultado que en el ejemplo de realización 1.

**Ejemplo de realización 18**

25 Se usaron 50 kg de pieles que después del depilado fueron deshidratadas. Antes del tratamiento a presión, las pieles presentaban un valor pH de 12 y se sustrajo un 20 % en peso de líquido. Después de un tiempo de sostenimiento de la presión de 3 horas, la presión fue reducida a lo largo de 1 hora. El valor pH después del curtido fue de 4,8. Se alcanzó un contenido de óxido de cromo de 4,5 % en peso y una temperatura de cocción de más de 30 100 °C en el baño de agua.



**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento para el curtido de pieles de animales, con las siguientes etapas:

- 5
- remojar las pieles de animales en un líquido con un valor pH situado en el intervalo de aproximadamente 7 a aproximadamente 10,
  - depilar las pieles de animales en un líquido con un valor pH de hasta 13,
  - deshidratar las pieles mojadas en un 5 a un 40 % en peso,
  - tratar las pieles húmedas en un recipiente a presión bajo una presión de 5 a 60 bares durante un tiempo de
- 10
- tratamiento a presión de 60 a 360 minutos, creándose la presión alimentando dióxido de carbono,
  - introducir una solución de curtido en el recipiente a presión, siendo la masa de la solución de curtido preferentemente equivalente por lo menos sustancialmente a la masa sustraída de las pieles mojadas en la etapa de deshidratación,
- 15
- reducir de manera sustancialmente continua la presión existente en el recipiente a presión a lo largo de un período de tiempo de alivio de presión de 15 a 90 minutos.

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** la introducción de la solución de curtido en el recipiente a presión se efectúa antes de la creación de presión causada por la alimentación de dióxido de carbono.

20

3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** la introducción de la solución de curtido en el recipiente a presión se efectúa durante el tiempo de tratamiento a presión.

25

4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** el tratamiento de las pieles animales húmedas en el recipiente a presión se efectúa bajo una presión de 15 a 50 bares, preferentemente de 15 a 40 bares y de manera particularmente preferente de 15 a 30 bares.

30

5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el tiempo de tratamiento a presión es de 100 a 300 minutos, preferentemente de 120 a 250 minutos y de manera particularmente preferente de 160 a 220 minutos.

35

6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizado por que** la parte del tiempo de tratamiento a presión que se emplea para el ajuste de la acidez es de 5 a 120 minutos, preferentemente de 15 a 120 minutos y de manera particularmente preferente de 15 a 60 minutos.

7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el período de tiempo de alivio de la presión es de 15 a 60 minutos, preferentemente de 15 a 45 minutos y de manera particularmente preferente de 30 a 45 minutos.

40

8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** antes de la etapa de deshidratación se efectúa una descalcificación convencional de las pieles animales en líquido a un valor pH situado en el intervalo de aproximadamente 6 a aproximadamente 9,5.

45

9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizado por que** después de la descalcificación y antes de la etapa de deshidratación se efectúa un decapado convencional de las pieles animales en líquido.

10. Cuero curtido, obtenido mediante la realización del procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores.