

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 743 414**

51 Int. Cl.:

C14C 11/00 (2006.01)

C14C 3/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.08.2014 PCT/IB2014/064154**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.03.2015 WO15033259**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.08.2014 E 14780610 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.06.2019 EP 3041962**

54 Título: **Proceso de curtido para producir cuero con propiedades elásticas elevadas y cuero obtenido**

30 Prioridad:

04.09.2013 IT PI20130078

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

19.02.2020

73 Titular/es:

**KEMAS S.R.L. (100.0%)
Via Sardegna 2/4
56029 Santa Croce sull'Arno (PI), IT**

72 Inventor/es:

MARINAI, DANIELE

74 Agente/Representante:

POLO FLORES, Luis Miguel

ES 2 743 414 T3

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

DESCRIPCIÓN

Proceso de curtido para producir cuero con propiedades elásticas elevadas y cuero obtenido

5 CAMPO TÉCNICO

[0001] La presente invención se refiere a un proceso químico incluido en el proceso de curtido, adecuado para obtener cuero con cualidades funcionales y estéticas peculiares.

10 **[0002]** La invención también se refiere a cuero con cualidades funcionales y estéticas peculiares, obtenido mediante ciertos procesos de curtido.

ESTADO DE LA TÉCNICA

15 **[0003]** El proceso de curtido es largo y complejo, y en esencia es un proceso químico que consiste en sucesivas fases que alternan con operaciones mecánicas, en las que pieles de animales se hacen no solo imputrescibles sino además comercialmente atractivos al otorgarles ciertas características de color, suavidad, textura, aroma, tenacidad, resistencia y otras.

20 **[0004]** Las pieles utilizadas en el proceso de curtido pueden derivar de cualquier especie de animal terrestre, marino, anfibio o aviario, cuyo uso esté desde luego permitido o regulado por ley.

[0005] El proceso completo se puede dividir en tres etapas generales: curtido, pos/recurtido y acabado. A cada una de estas macrofases le corresponden una pluralidad de fases individuales con propósitos específicos.

25 **[0006]** El curtido consta de todas las operaciones preparatorias para curtir, también conocidas como operaciones de ribera, y el curtido propiamente dicho. Las operaciones preparatorias incluyen: remojo, descarnado, pelambre, encalado, dividido, desencalado, rendido, desengrase.

30 **[0007]** El remojo tiene la finalidad de restaurar la hidratación de las pieles que se había perdido en el proceso de preservación, remover la suciedad, sangre, estiércol, y la sal en el caso de cueros o pieles saladas. Se lleva a cabo en tambores con utilización de agua, sustancias auxiliares y tensioactivos.

35 **[0008]** El pelambre se utiliza para remover pelo y epidermis, y siempre se realiza, excepto que se deba producir un cuero con pelo o pelaje. El encalado se necesita para aflojar la trama fibrosa del cuero. Como el pelambre y el encalado se realizan con los mismos productos químicos, en realidad las dos fases se realizan de manera simultánea y, por lo tanto, se hace referencia a ellas como la fase de pelambre y encalado o, más sencillamente, fase de encalado. Habitualmente el pelambre y encalado tienen lugar en un entorno húmedo, de manera preferente en un tambor con una cantidad adecuada de agua y con la incorporación de agentes reductores, en particular sulfuro de sodio (Na₂S), hidrosulfuro sódico (NAHS) e hidróxido de calcio (cal, Ca (OH)₂).

40 **[0009]** El desencalado, remojo y desengrase son otras operaciones químicas importantes. Con el desencalado, se elimina del cuero gran cantidad de la cal utilizada en el proceso de pelambre. Como agentes descalcificadores se pueden utilizar ácidos fuertes (sulfúrico, clorhídrico), ácidos débiles (fórmico, acético, bórico, etc.) o sales en disociación ácida, como cloruro o sulfato de amonio. El rendido (llamado también purga) completa la acción de la fase de encalado, ocasionando otra relajación de la estructura de colágeno. Con este fin se utilizan enzimas proteolíticas. El desengrase se utiliza para eliminar o, al menos, reducir el contenido original de grasa en la piel que podría ocasionar dificultades en la absorción y fijación de productos químicos y varios tipos de defectos en el cuero acabado. Se lleva a cabo utilizando tensioactivos iónicos y no iónicos. El desencalado, remojo y desengrase tienen lugar en un entorno húmedo, preferentemente en un tambor, en presencia de una importante cantidad de agua, además de las sustancias mencionadas.

45 **[0010]** El descarnado es una operación mecánica en la que se eliminan residuos de carne y tejido adiposo en la capa subcutánea.

50 **[0011]** No obstante, tras las operaciones preparatorias, la piel todavía es putrescible y se debe someter a curtido, por lo general después del piquelado. Los tipos más populares de proceso de curtido son el curtido al cromo y el curtido vegetal, mientras que otros tipos de procesos de curtido pueden utilizar otros reactivos, como taninos sintéticos, fosfonio, aluminio, o sales de zirconio, aldehídos, aceites, o mezclas de los mismos. Los cueros curtidos al cromo se llaman Wet Blue, porque al final de la operación presentan un típico color azulado/azul. El curtido se realiza

en un entorno húmedo.

5 [0012] El cuero curtido continúa siendo apenas un producto semiacabado, similar al cartón, y con el color característico del tipo de curtido con el que se ha obtenido. Para convertirlo en un producto acabado comercializable, se deberá someter a los tratamientos de poscurtido y acabado.

[0013] Los tratamientos de poscurtido incluyen: escurrido, prensado, afeitado, dividido, recurtido, tinción, aceitado, secado y otros.

10 [0014] El escurrido, prensado, afeitado, dividido y secado son operaciones mecánicas.

15 [0015] El recurtido, tinción y aceitado son procesos químicos fundamentales para la determinación de las características del producto deseadas en la producción de cueros. En particular, el recurtido es un tratamiento opcional que se realiza con agentes auxiliares y agentes curtientes, a menudo diferentes de los que se utilizan para el curtido principal, lo que sirve para modificar las características conferidas al cuero en el curtido principal. Por ejemplo, si se desea producir un cuero menos flexible que un cuero curtido al cromo puro, se debe realizar un recurtido con taninos vegetales. En cambio, si se desea producir un cuero más flexible y blando que un cuero curtido vegetal puro, se debe realizar un recurtido al cromo. Además, a menudo, los agentes curtientes a base de aluminio, zirconio o titanio se utilizan como agentes recurtientes para obtener un cuero más reactivo con respecto a los tintes y, por consiguiente, para obtener colores más intensos y brillantes.

20 [0016] La tinción es una operación que le otorga el color deseado al cuero. Por lo general, la tinción se realiza en el tambor, a una temperatura predefinida, con tintes, usualmente tintes ácidos, pero también agentes colorantes organometálicos, catiónicos, reactivos, sulfúricos, etc.

25 [0017] El aceitado (o engrase) es una operación química que se utiliza para introducir entre las fibras del cuero un lubricante que mantiene separadas las fibras y les permite deslizarse entre sí. De esta manera, el cuero puede adoptar flexibilidad, suavidad y otras cualidades apreciadas a nivel comercial. Para el engrase se utilizan aceites o grasas de origen animal, vegetal, mineral o sintético. Por supuesto, los aceites o grasas en sí, para poderlos utilizar como lubricantes del cuero, se modifican químicamente o se les incorporan emulsionantes para hacerlos solubles en agua y, en especial, para darles una cierta capacidad para ligar con el cuero. Usualmente, para que los lubricantes sean solubles, se introducen grupos hidrófilos (sulfurados, sulfatados, fosfatos, fosfonatos, etc.), catiónicos (amonio cuaternario, etc.) o no iónicos. En el caso frecuente de engrase con productos aniónicos, el quimismo del engrase es muy similar al del tinte, por lo que, a veces, se realizan simultáneamente el engrase y el tinte.

30 [0018] Una vez completados los tratamientos poscurtido y, en particular, la tinción, el cuero está listo para ser sometido a las operaciones de acabado delicadas y complejas, tanto mecánicas como químicas, útiles para conferir las características estéticas y funcionales deseadas.

35 [0019] El acabado químico consiste en recubrir la superficie del cuero con una fina película de material sintético (resinas acrílicas, butadieno, poliuretano) o material natural (caseína, albúmina, proteína formadora de película a base de celulosa modificada) que puede contener pigmentos, colorantes, opacificantes, pulientes y diversos agentes auxiliares. Se puede hacer formar la película sobre la superficie del cuero, partiendo de monómeros o polímeros de diferente naturaleza, o se puede realizar y hacer adherir a la superficie del cuero con la ayuda de adhesivos. En el primer caso, la mezcla de ligante formador de película y auxiliares se deposita en la superficie del cuero por pulverizado, con rodillos (cubriente a rodillo), con el cubriente en cortina (producción de «cuero patentado»). En el segundo caso, con mucha frecuencia la película es a base de poliuretano, con diseños de fantasía, espesor variable, en diversos medios, de donde se transfiere hacia el cuero. Por dicha razón, en general se hace referencia a este tipo de acabado como «acabado por transferencia».

40 [0020] En la práctica actual, la búsqueda de productos innovadores u otras necesidades de producción a menudo llevan a revertir o modificar la secuencia de operaciones, pasando a realizar primero el acabado y después remojar el cuero, recurtirlo, teñirlo y engrasarlo, combinando e intercambiando todas las etapas normales del proceso de curtido.

45 [0021] No obstante, una diferencia fundamental entre las operaciones químicas de acabado y las operaciones químicas de las etapas de curtido y poscurtido consiste en el hecho de que, mientras que estas se realizan con elevada humedad absoluta del cuero, aquellas se realizan sustancialmente en seco, es decir, con la humedad absoluta

de los cueros, referida a su peso seco, inferior al 25 % (las operaciones de acabado estándar se realizan con humedad absoluta inferior al 15 % del cuero, mientras que las operaciones de tratamiento de curtido y poscurtido se realizan con humedad absoluta del cuero usualmente por encima del 50 % e incluso de hasta un 2000 % y más).

5 **[0022]** Desde hace tiempo se conoce el uso de elastómeros en las operaciones de acabado. Por ejemplo, en el documento de patente US 4.581.034 se describe un proceso de acabado, según el cual a la superficie del cuero se le aplica un elastómero carboxilado sintético obtenido por emulsión mediante la polimerización de ácidos carboxílicos insaturados, butadieno o isopreno, estireno y acrilonitrilo. El recubrimiento con sustancias a base de elastómeros le confiere al cuero propiedades de impermeabilidad, elasticidad, resistencia mecánica, no obstante, esas características dependen de la integridad y uniformidad de la capa de recubrimiento.

10 **[0023]** También se conocen tratamientos que son parte del proceso de curtido, en los cuales se añaden elastómeros al baño de tratamiento en una fase húmeda del proceso, de manera preferente durante las fases del poscurtido o curtido. En lo sucesivo, tal proceso se denomina «cauchutado», y es parte del proceso de curtido, y «cuero cauchutado» es el cuero obtenido de un proceso de curtido que contenga un tratamiento de cauchutado. Por ejemplo, el documento de patente US 2.949.335 describe un tratamiento de cauchutado, realizado en presencia de al menos un agente curtiente, que prevé la incorporación al baño de tratamiento de una emulsión acuosa de un polímero o copolímero o mezcla de polímeros o copolímeros elastoméricos. El documento cita la posibilidad de utilizar mezclas de polímeros y copolímeros de los más variados tipos para obtener cueros curtidos que tengan propiedades peculiares que sean una función, entre otras cosas, del tipo de los elastómeros añadidos. En particular, se menciona el uso de una emulsión que contiene un copolímero obtenido de butadieno, acrilonitrilo y estireno para obtener un cuero con características de elevada impermeabilidad, elevada resistencia a la abrasión y alta resistencia al desgarramiento en la costura.

25 **[0024]** Si bien el proceso descrito en el citado documento de patente US 2.949.335 realmente puede aportar mejoras en las características mencionadas del cuero que se obtiene con él, es necesario buscar soluciones capaces de permitir la aplicación práctica de lo que se sugiere resumidamente y capaces de optimizar algunas características específicas del proceso de cauchutado y de los cueros cauchutados relacionados.

30 **[0025]** Además, la inclusión del tratamiento de cauchutado en el proceso de curtido determina la necesidad de buscar un modo de ejecución peculiar de los procesos de secado posteriores para obtener el mejor resultado final, y así evitar problemas inherentes a las características de elasticidad adquiridas por un cuero tratado con la adición de elastómeros durante una fase húmeda del curtido.

35 **[0026]** Convencionalmente, el proceso de secado más frecuente es el secado al vacío que, en su significado más amplio, comprende los pasos de escurrido, prensado (si fuera necesario) y secado. El cuero, procedente de las etapas del proceso de curtido que ocurren en un entorno húmedo, y que por lo tanto contienen en promedio una cantidad de agua similar a aproximadamente 400 % de su peso seco, se drena colgándolo o tendiéndolo horizontalmente mediante sujetadores o de algún otro modo, tras lo cual se pasa a una máquina en donde los rodillos lo relajan y extraen alrededor del 70 % al 80 % de la humedad contenida en el mismo. El posterior secado al vacío se realiza insertando el cuero entre dos placas calentadas a una temperatura entre 30° y 65°. Una vez colocado el cuero con el grano hacia abajo en la placa inferior, se hace descender la placa superior y un dispositivo suctor crea un determinado grado de vacío entre las dos placas. El secado adecuado del cuero hasta una humedad inferior al 20 % del peso seco se obtiene ajustando la temperatura, el grado del vacío y el tiempo de secado.

45 **[0027]** Una vez que se ha realizado el secado en un cuero cauchutado, es necesario de una manera muy precisa evitar la formación de arrugas, que serían sumamente difíciles de eliminar por escurrido o secado, o incluso utilizando otros medios concebidos específicamente con este propósito. Usualmente, los daños como arrugas o pliegues, o encogimiento excesivo del cuero, se evitan manteniendo al cuero estirado, entre la salida de la última fase húmeda y el escurrido o secado al vacío, mediante el uso de dispositivos mecánicos, en particular pinzas, que actúan cerca de las áreas perimetrales del propio cuero. Esta acción mecánica, no obstante, provoca una considerable falta de homogeneidad de características físicas y mecánicas en el cuero entre las áreas pinzadas y las áreas más alejadas de las mismas, a saber, las áreas centrales del trozo de cuero.

55 **[0028]** Usualmente, tras el secado, se realizan pasos de acabado que incluyen prensado. El prensado que convencionalmente se realiza mediante prensas equipadas con pinzas requiere temperaturas mayores a la temperatura de secado, típicamente entre 90° y 130°C, y presiones típicamente entre 250 y 300 bar. Otra variable importante del proceso de prensado es la duración de la presión, en promedio, entre 5 y 20 segundos. Se sabe que

el prensado se puede realizar en simultánea con el secado al vacío, utilizando las máquinas de secado al vacío equipadas con placas tridimensionales provistas del patrón que se le habrá de imprimir al cuero. Este tipo de secado al vacío con prensado es muy ventajoso, puesto que permite ahorrar tiempo y costes de maquinaria, no obstante, no reporta resultados óptimos si se usa en cuero no cauchutado o en cuero cauchutado convencional.

5

RESUMEN DE LA INVENCION

[0029] El objeto de la presente invención es proponer un proceso de curtido que comprende un tratamiento de «cauchutado», es decir, un tratamiento en el cual se añaden sustancias que contienen polímeros elastoméricos durante una fase húmeda del proceso de curtido, que permite producir cuero con características estéticas y funcionales peculiares.

[0030] Otro objeto de la presente invención es proponer un proceso de curtido que comprende un proceso de «cauchutado» que permite hacer cuero con características de prensabilidad peculiares y características con diversos sistemas de prensado utilizados en el campo, y/o resistencia al desgarro en la costura y/o resistencia a la rotura del grano.

[0031] Otro objeto de la presente invención es proponer un proceso de curtido que comprende un proceso de «cauchutado» que permite hacer cuero cauchutado con características físicoquímicas sustancialmente constantes en todo el espesor del cuero.

[0032] Otro objeto de la presente invención es proponer un proceso de curtido que comprende un proceso de «cauchutado» que permite evitar los problemas típicamente asociados con el secado del cuero cauchutado.

[0033] Otro objeto de la presente invención es proponer un proceso de curtido que comprende un proceso de «cauchutado» que permite optimizar el proceso de prensado y secado del cuero obtenido.

[0034] Otro objeto de la presente invención es proponer cuero cauchutado que tenga mejores características, comparado con el cuero cauchutado convencional, desde el punto de vista de la resistencia al desgarro en la costura, la resistencia a la rotura del grano, la homogeneidad de las características físicas y mecánicas en todo el espesor del cuero, la capacidad de ser imprimido, la memoria de forma.

[0035] De acuerdo con un aspecto de la presente invención, los mencionados objetos y otros se logran mediante un método, de acuerdo con lo que se establece y caracteriza en la reivindicación independiente 1.

[0036] Las reivindicaciones que dependen de la reivindicación 1 describen otras características de la presente invención o variantes de la principal idea de la invención.

[0037] Típicamente, el proceso de curtido comprende una pluralidad de operaciones químicas en la fase húmeda, con humedad absoluta del cuero, referida al peso seco, superior al 25 %. Un proceso de cauchutado convencional proporciona, durante al menos una fase húmeda del proceso de curtido, la incorporación de una determinada cantidad de elastómeros al entorno de procesamiento.

[0038] De acuerdo con la presente invención, dichos elastómeros están constituidos por un polímero o una mezcla de polímeros pertenecientes a la familia de los elastómeros termoplásticos carboxilados.

[0039] De manera ventajosa, los polímeros utilizados son formas carboxiladas de polímeros pertenecientes al grupo R según DIN ISO 1629, a saber (listados con el nombre completo del compuesto, seguido por el código de abreviación): caucho de acrilato-butadieno ABR, caucho de butadieno BR, caucho de cloropreno (neopreno) CR, caucho isopreno-isobutileno (caucho butílico) IIR, caucho clorobutileno CIIR, caucho isopreno (equivalente de caucho natural) IR, caucho nitrilo-butadieno NBR, caucho hidrogenado de nitrilo HNBR, caucho de acrilonitrilo-cloropreno NCR, caucho isopreno (caucho natural) NR, caucho de piridino-butadieno PBR, caucho de estireno-butadieno SBR, caucho de estireno-cloropreno SCR y caucho de estireno-isopreno SIR, dichos polímeros o mezcla de polímeros se añaden en una cantidad (referida al peso seco del producto) de al menos 0,1 % del peso del cuero fresco salado, o 0,5 % del peso del cuero húmedo afeitado, o 1 % del peso seco de dicho cuero.

[0040] El tratamiento de cauchutado realizado mediante la incorporación de un polímero al baño de tratamiento según se definió genera enlaces de carbamida entre el cuero y el propio polímero, que son enlaces covalentes

coplanares muy fuertes y estables, los cuales sustancialmente no se obtienen con la incorporación de elastómeros de distinto tipo que son responsables de las elevadas calidades de resistencia al desgarro en la costura y la resistencia a la rotura en el grano del cuero cauchutado con el proceso de la invención.

5 **[0041]** Alternativamente, el polímero mencionado es un polímero seleccionado de caucho de cloropreno carboxilado (neopreno) (XCR), caucho de isopreno carboxilado (XIR), caucho de nitrilo carboxilado (XNBR), caucho de estireno-butadieno carboxilado (XSBR), o una mezcla de ellos, y posiblemente del mencionado copolímero de estireno-butadieno carboxilado.

10 **[0042]** De manera ventajosa, cuando se debe agregar el elastómero, el entorno de tratamiento (baño) es aniónico o catiónico con pH alcalino, con referencia al punto isoeléctrico del cuero, condiciones en las cuales se promueve la penetración del elastómero en la dermis del cuero y, posteriormente, en un determinado tiempo de tratamiento, el baño de tratamiento se vuelve ácido con pH comprendido de manera ventajosa entre 2 y 4.

15 **[0043]** De manera más ventajosa, el tratamiento de cauchutado de acuerdo con la invención es seguido por al menos una fase de tratamiento a temperatura y/o presión controlada.

20 **[0044]** Más precisamente, un proceso de curtido de acuerdo con la invención proporciona, después del tratamiento de cauchutado, la preservación del cuero en un entorno húmedo, de modo que, entre la última fase húmeda de dicho proceso de curtido y el posterior paso de secado de dicho proceso de curtido, la humedad del cuero nunca es inferior al 250 % del peso seco de dicho cuero.

25 **[0045]** De manera ventajosa, la preservación húmeda se realiza mientras se mantienen los cueros en contenedores para líquidos, inmersos en agua u otro líquido de base acuosa.

[0046] De manera ventajosa, el paso de secado comprende un paso de escurrido y un paso de secado al vacío.

30 **[0047]** De manera preferente, tras la extracción del cuero de dicho entorno húmedo de preservación, el cuero se somete a un proceso de secado, de modo tal que, entre la extracción del cuero del entorno húmedo de preservación y el momento en el que la humedad residual del cuero no es mayor al 40 % del peso seco del cuero, transcurre un periodo que no excede de las dos horas.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS ILUSTRACIONES

35 **[0048]** Esta y otras características y ventajas del proceso de la invención se comprenderán con mayor facilidad a partir de la siguiente descripción de formas de realización específicas, de manera no limitante, provistas de la ayuda de las ilustraciones adjuntas, en donde:

- 40 - la figura 1 muestra fotografías ampliadas, tomadas con microscopio, de una sección de cuero curtido sin proceso de cauchutado: la fig. 1a muestra una ampliación de 500x, 100 µm, la fig. 1b muestra una ampliación de 500x, 20 µm;
- la figura 2 muestra fotografías ampliadas, tomadas con microscopio, de una sección del cuero curtido con un proceso de curtido para cuero que comprende un proceso de cauchutado, de acuerdo con la invención: la fig. 2a muestra un aumento de 500x, 100 µm, la fig. 2b muestra un aumento de 500x, 20 µm;
- 45 - la figura 3 muestra los resultados de un análisis FTIR - ATR realizado en varias capas de una muestra de cuero curtido con el proceso de cauchutado, de acuerdo con la invención: la fig. 3a muestra la superficie del grano, la fig. 3b muestra una segunda capa del lado del grano, la fig. 3c muestra una tercera capa del lado del grano, la fig. 3d muestra una cuarta capa del lado del grano;
- la figura 4 muestra un diagrama de comparación de los espectros obtenidos con el análisis ATR en la superficie del lado del grano de un cuero cauchutado, de acuerdo con la invención, y en la superficie del lado del grano de un cuero no cauchutado;
- 50 - la figura 5 muestra los espectros obtenidos con el análisis FTIR - ATR en una muestra de cuero tratado con elastómeros en el proceso de acabado (fase de curtido no húmeda): la fig. 5a muestra la superficie del grano, la fig. 5b muestra una segunda capa del lado del grano, la fig. 5c muestra una tercera capa del lado del grano.

DESCRIPCIÓN DE FORMAS DE REALIZACIÓN PREFERENTES

Ejemplo 1

60 **[0049]** Una carga de pieles previstas para la producción de cuero apto para recibir acabado por procesos de pintura,

ES 2 743 414 T3

consistente en 100 kg en peso afeitado de cuero de ternera de grano pleno, de un espesor de aprox. 1 mm, curtidas al cromo y recurtidas con taninos sintéticos, resinas acrílicas y grasas sintéticas, se someten en un tambor a los posteriores tratamientos poscurtido que se especifican debajo.

- 5 **[0050]** Se realiza una primera operación de lavado, incorporando al tambor un baño químico consistente en una mezcla de 600 kg de agua a 30° C y 0,5 kg de amoníaco en solución acuosa al 30 %, y se conservan los cueros en dicho entorno durante unos 30 minutos, tras lo cual se escurren los cueros, se someten a un ciclo de lavado con 200 kg de agua, y el cuero se escurre de nuevo durante unos 5 minutos.
- 10 **[0051]** Entonces se realiza una operación de engrase, incorporando 100 kg de agua a 30° C y 4 kg de un producto químico para engrase de polímeros sintéticos. Tras 30 minutos de tratamiento, se incorporan otros 12 kg de productos químicos para el engrase, tanto sintéticos como naturales, que comprenden, entre otros, sulfitados naturales, para un periodo de tratamiento de 90 minutos adicionales. Finalmente, se añade 1 kg de ácido acético, con lo que el tratamiento continúa otros 30 minutos más, tras lo cual se escurren y lavan los cueros con 300 kg de agua.
- 15 **[0052]** Luego se realiza una operación de tinción añadiendo tintes ácidos al baño químico que se mantiene por unos 30 minutos.
- 20 **[0053]** Entonces se realizan varios ciclos de lavado de 5 minutos cada uno, con 300 kg de agua a 30° C, para llevar el pH del cuero por encima de 4.5.
- [0054]** Después se realiza un recurtido que dura 10 minutos con un baño químico consistente en 50 kg de agua a 30° C y 4 kg de un aldehído para recurtido.
- 25 **[0055]** Posteriormente, en el mismo entorno del tratamiento, que es aniónico con pH alcalino, la operación de cauchutado se realiza añadiendo 24 kg de AMBRASAN DAS® (marca comercial de una mezcla de polímeros termoplásticos carboxilados) y manteniendo el entorno de tratamiento por 20 minutos, tras lo cual se añaden 100 kg de agua a 50° C y 3 kg de ácido fórmico, lo que hace al baño de tratamiento con pH ácido similar a aprox. 3,5 por unos 5 minutos más, tras lo cual se escurren los cueros.
- 30 **[0056]** Entonces se realiza otra operación de tinción, añadiendo 2 kg de un tinte ácido y manteniendo por 10 minutos, después se añaden 2 kg de ácido fórmico y se mantiene por 30 minutos más, tras lo cual los cueros se escurren y lavan.
- 35 **[0057]** Finalmente se realiza otra operación de engrase, añadiendo 200 kg de agua a 50° C y 4 kg de un producto natural sulfitado para engrase, y se mantienen los cueros en dicho entorno de tratamiento por unos 60 minutos, tras lo cual se escurren. Entonces se añaden otros 100 kg de agua a 50° C y 1 kg de ácido fórmico, durante 60 minutos.
- 40 **[0058]** Al final, los cueros se escurren y lavan con 300 kg de agua. Entonces, los cueros se retiran del entorno de tratamiento (tambor) y de inmediato se colocan en un recipiente lleno de agua en donde se mantienen inmersos hasta que se sometan a las fases de secado. El secado se puede realizar en la misma instalación de producción en donde tuvo lugar el curtido, o en una zona diferente. En este segundo caso, es evidentemente esencial que el recipiente u otro contenedor en donde se almacenen los cueros se pueda sellar, para evitar el derrame de agua durante el transporte.
- 45 **[0059]** Entonces se lleva a cabo la operación de secado en un entorno con presión por debajo de la presión atmosférica, mientras que se mantienen los cueros a una temperatura entre 40° C y 45° C, hasta obtener cueros con humedad absoluta que, comparada con su peso seco, no exceda del 30 %.
- 50 **[0060]** Más precisamente, los cueros se extraen del baño de preservación en húmedo. En este momento, los cueros, que presentan un grado de humedad superior al 300 % de su peso seco, se someten a escurrido en una máquina, la cual comprende varios rodillos opuestos que comprimen el cuero y al menos un rodillo está provisto de aspas, orientadas de modo que peinen y extiendan el cuero.
- 55 **[0061]** Inmediatamente después de escurrirlos, los cueros se someten a secado al vacío, de manera preferente en un secador al vacío multicapa para cuero. El grado de vacío, la temperatura de las placas y el tiempo de secado (de 4 a 5 minutos) se ajustan para obtener cueros con un contenido de humedad residual que no exceda el 40 % de su peso seco.

[0062] Posteriormente, el secado se completa a temperatura entorno hasta un valor de humedad absoluta similar al 12 % (medida con un higrómetro).

5 [0063] Los cueros obtenidos se pueden someter entonces a las operaciones de acabado deseadas, con la pintura final.

10 [0064] Las ventajas derivadas de la inclusión del procedimiento de cauchutado de la invención en el proceso de curtido según se ha descrito son inmediatamente evidente en las siguientes Tablas 1.1 y 1.2, en las que se aprecia una comparación entre determinadas características técnicas de un cuero curtido listo para el siguiente proceso de acabado (preferentemente con pintura) producido de acuerdo con un proceso de curtido convencional, y un cuero producido con el mismo propósito pero que ha sido sometido al proceso de cauchutado de la invención, de acuerdo con el ejemplo ya detallado.

Tabla 1.1

Muestra	cuero no cauchutado	cuero cauchutado
N.º	Elongación de ruptura, mm	Elongación de ruptura, mm
1	6,32	9,93
2	8,25	10,11
3	7,25	10,08
Promedio	7,27	10,04

Tabla 1.2

Muestra	cuero no cauchutado	cuero cauchutado	Muestra	cuero no cauchutado	cuero cauchutado
N.º	Carga promedio, desgarro simple (N)	Carga promedio, desgarro simple (N)	N.º	Carga máxima, desgarro doble (N)	Carga máxima, desgarro doble (N)
Longitudinal	29,8	36,7	Horizontal	68,3	116,2
Longitudinal	36,4	55,3	Horizontal	60,2	104,0
Transversal	31,2	37,2	Vertical	62,2	112,3
Transversal	34,3	43,5	Vertical	61,8	110,8
Promedio	32,9	43,2	Promedio	63,1	110,8

15 [0065] En particular, la Tabla 1.1 se refiere a los valores experimentales para «Distensión y esfuerzo tensil del grano - Método de ensayo de rotura de bola (UNI 11308)», mientras que la Tabla 1.2 se refiere a los valores experimentales de «Determinación de resistencia al desgarro simple (UNI EN ISO 3377-1) y doble (UNI EN ISO 3377-2)».

20 [0066] De la tabla se hace evidente un incremento promedio de un 30 % de los valores de más arriba.

[0067] La mencionada mejora en el comportamiento del cuero, en particular la resistencia al desgarro en la rotura y el esfuerzo tensil del grano, se obtienen gracias al peculiar proceso de cauchutado anteriormente descrito.

25 [0068] El polímero utilizado, contenido en el producto AMBRASAN DAS®, posee una excelente solubilidad y elasticidad. Comparado con el mismo polímero no carboxilado del que procede, es un polímero polar que se obtiene

sometiéndolo a otro proceso de carboxilación (adición de un grupo carboxilo COOH en los enlaces de dienos) de modo que adquiere características polares con grupos carboxilos dispuestos en la superficie molecular.

5 **[0069]** La propiedad de polaridad de la molécula de polímero carboxilado es de importancia primaria en el proceso de cauchutado, puesto que hace al polímero más soluble en solventes polares (el baño de curtido es, de hecho, un baño polar, puesto que es acuoso) y capaz de formar enlaces covalentes de carbamidas con los compuestos proteicos de las pieles. De hecho, la mayor parte de la constitución química de las pieles es colágeno, cuya unidad estructural está constituida por el tropocolágeno.

10 **[0070]** El tropocolágeno no es otra cosa que una repetición de glicina-hidroxiprolina (o prolina)-X (en donde X es cualquier aminoácido). Estas repeticiones de secuencias se mantienen unidas por enlaces de hidrógeno para formar una especie de triple hélice.

15 **[0071]** Entonces, las diversas fibras de tropocolágeno se enlazan por enlaces cruzados entre dos alisinas o entre una lisina y una alisina. El polímero carboxilado añadido al baño de tratamiento enlazará a la lisina/alisina, resultando en la formación del enlace de carbamida.

20 **[0072]** Los enlaces de carbamida formados son enlaces covalentes coplanares estables, en los que todos los componentes están en el mismo plano; de hecho, no hay rotación en el enlace C-N que resulte más corta que un enlace simple C-C.

25 **[0073]** Este enlace se puede apreciar por análisis SEM realizado en muestras de pieles bovinas curtidas en tambor, utilizando una receta convencional para obtener un curtido al cromo convencional (ver fig. 1 y fig. 1A) y las mismas pieles curtidas en tambor, utilizando el procedimiento de cauchutado con AMBRASAN DAS® (ver fig. 2 y fig. 2A).

30 **[0074]** De la comparación de las morfologías obtenidas con el SEM de las dos muestras de pieles (en particular, de la fig. 1 y la fig. 2) se puede observar que, en el caso de cuero cauchutado (fig. 2), la disposición de las fibras del cuero ya no sigue un orden caótico y al azar, sino que están esmeradamente dispuestas en paralelo entre sí: el polímero carboxilado llena los intersticios de la dermis, usualmente vacíos, y los inmoviliza. De hecho, como es de suponer, el cuero cauchutado aparece mucho más organizado a lo largo de toda su sección transversal (por lo tanto, también más en profundidad).

35 **[0075]** Para sostener este argumento, a saber, el acoplamiento/impregnación del polímero a través de su carboxilo dentro de la dermis, además del análisis SEM se realizaron también análisis IR. A saber, se realizaron análisis FTIR-ATR, directamente en el cuero con la ayuda de técnicas de imagenología química.

40 **[0076]** En particular, el cuero se «dividió» en varias rebanadas finas que se sometieron a análisis FTIR-ATR en la superficie del lado del grano, para controlar el cumplimiento de los picos característicos del polímero dentro de las capas de la dermis.

[0077] Los resultados mostraron que el polímero carboxilado es penetrado en la totalidad de la sección de la piel, como lo muestran los espectros en la fig. 3.

45 **[0078]** Para apreciar las diferencias entre un cuero no cauchutado y un cuero cauchutado, de acuerdo con el proceso de la invención, se dibujaron los espectros en la superficie del grano de la muestra no cauchutada y de la muestra cauchutada con AMBRASAN DAS® (fig. 4).

50 **[0079]** Además, de los espectros de la fig. 5 también es posible deducir las diferencias significativas entre un cuero cauchutado de acuerdo con el proceso de la invención y un cuero tratado solo en la etapa de acabado con productos cauchutados, si bien con la ayuda de agentes penetrantes.

[0080] Como se puede apreciar en la fig. 5, los picos característicos del polímero desaparecen eliminando el recubrimiento superficial aplicado con el proceso de acabado.

55 **[0081]** La carboxilación también puede afectar la posible formación de enlaces de hidrógeno que se podrían formar en la superficie y en la sección de la dermis para producir un cuero cauchutado más estable.

5 [0082] La capacidad del polímero carboxilado de formar enlaces de carbamida en todo el espesor del cuero tratado es influida por el entorno de tratamiento. De hecho, la preparación de un baño de tratamiento, inicialmente aniónico y alcalino, evita la precipitación del producto que contiene el polímero elastomérico, que por lo tanto permanece disponible para la penetración en el cuero y la formación de enlaces con este. Además, la penetración del polímero (polar) en el cuero es intensamente promovida por la naturaleza aniónica del baño de tratamiento, puesto que el pH básico del baño de tratamiento le da una carga positiva al cuero y promueve la penetración del polímero que está polarizado negativamente.

10 [0083] Posteriormente, el baño de tratamiento se hace ácido, creando así las mejores condiciones para la formación de enlaces de carbamida entre el cuero y el polímero elastomérico.

15 [0084] El cuero «cauchutado» que se obtiene con el proceso de cauchutado de acuerdo con la invención posee propiedades mecánicas muy similares a las del elastómero contenido. No obstante, los enlaces químicos que le confieren tales características al cuero se consolidan solo con la pérdida de humedad en el cuero, pero mientras que el cuero permanezca húmedo, se puede trabajar y cambiar su forma. A medida que el cuero pierde la humedad que contenía, los enlaces químicos internos se consolidan y el cuero adquiere la memoria de forma típica del elastómero que contiene. Por dicha razón, es esencial que, no solo la propia fase de secado, sino también cualquier pérdida de humedad del cuero posterior al tratamiento de cauchutado, ocurra de manera controlada. De acuerdo con la presente invención, entre el final de los procesos de curtido en un entorno húmedo y el inicio de la fase de secado, el cuero se mantiene inmerso en agua u otro líquido acuoso adecuado, de modo que los enlaces químicos que le confieren al cuero cauchutado sus propiedades peculiares se mantengan «relajados» hasta que comience el proceso de secado, durante el cual el cuero se estira y mantiene horizontal. De esta manera se evita efectivamente la formación de arrugas u otras malformaciones y el cuero cauchutado queda homogéneo, tanto macroscópica como microscópicamente.

25 Ejemplo 2

30 [0085] Una carga de cueros semiacabados curtidos al cromo consta de 100 kg en peso seco de nobuk francés de ternera, que se han curtido al cromo y recurtido con taninos sintéticos y vegetales, y engrasado con agentes engrasantes naturales, se someten en el tambor a los posteriores tratamientos de poscurtido que se especifican a continuación.

35 [0086] Se realiza una primera operación de lavado, incorporando al tambor un baño químico consistente en una mezcla de 600 kg de agua a 30° C y 0,5 kg de amoníaco en solución acuosa al 30 %, y se conservan las pieles en dicho entorno durante unos 30 minutos, tras lo cual se escurren las pieles, se someten a un ciclo de lavado con 200 kg de agua, y las pieles se escurren de nuevo durante unos 5 minutos.

40 [0087] Entonces se realiza una operación de engrase, incorporando 100 kg de agua a 30° C y 6 kg de un mezcla de agentes de engrase poliméricos sintéticos. Tras 30 minutos de tratamiento, se incorporan otros 25 kg de productos químicos para el engrase, tanto sintéticos como naturales, que comprenden, entre otros, agentes de engrase anfotéricos naturales y agentes de engrase sulfatados naturales, para un periodo de tratamiento de 90 minutos adicionales. Finalmente, se añade 1 kg de ácido acético, con lo que el tratamiento continúa otros 30 minutos más, tras lo cual se escurren y lavan las pieles con 300 kg de agua a 30° C.

45 [0088] Entonces se realiza una operación de tinción convencional.

[0089] Se llevan a cabo entonces varios ciclos de lavado de 5 minutos cada uno, con 300 kg de agua a 30° C, para llevar el pH de las pieles por encima de 4,5.

50 [0090] Después se realiza un recurtido que dura 10 minutos con un baño químico consistente en 50 kg de agua a 30° C y 4 kg de un aldehído para recurtido.

55 [0091] Posteriormente, en el mismo entorno de tratamiento se realiza la operación de cauchutado añadiendo 20 kg de un copolímero elastomérico termoplástico carboxilado, y se mantiene el tratamiento durante 30 minutos, tras lo cual se añaden 100 kg de agua a 50° C y 3 kg de ácido fórmico durante unos 10 minutos más, tras lo cual se escurren los cueros.

[0092] Finalmente se realiza una última operación química, incorporando 100 kg de agua a 50° C y 1 kg de ácido fórmico durante unos 60 minutos.

[0093] Al final, los cueros se escurren y lavan con 300 kg de agua. Entonces se extraen los cueros del tambor y se preservan como se describió en el ejemplo anterior.

5 [0094] Entonces se realiza la operación de tinción. En este caso, el secado al vacío ocurre en una máquina de secado al vacío, en la que las placas entre las que se coloca el cuero tienen una configuración tridimensional adecuada para constituir moldes y sus respectivos contramoldes. De esta forma, una fase de prensado del cuero tiene lugar al mismo tiempo con el paso de secado al vacío, con obvias ventajas desde el punto de vista de la economía del proceso en conjunto. De hecho, de la máquina de secado al vacío se obtiene un cuero cauchutado que tiene forma
10 tridimensional y/o está prensado con patrones en relieve, logotipos y otros símbolos gráficos.

[0095] El proceso descrito de secado al vacío y prensado simultáneo es conocido de manera convencional, pero es particularmente ventajoso gracias al uso de un cuero cauchutado de acuerdo con la presente invención. De hecho, es posible realizar el prensado con parámetros de temperatura y presión mucho menores que en el caso del prensado en el proceso de acabado, gracias al hecho de que el cuero todavía presenta un alto grado de humedad que, de manera significativa, reduce los valores de temperatura/presión de plastificación del polímero que contiene. Entonces, el cuero cauchutado se puede prensar durante la fase de secado, deformándolo con un alto grado de precisión y definición y, tras el secado, la elevada memoria de forma debida a la presencia homogénea del elastómero en todo el espesor del cuero asegura que se mantengan la forma y patrones obtenidos. Además, la ejecución de prensado a
15 bajas temperaturas (promedio 30-65° C en vez de 90-130° C) evita el estrés térmico en la superficie del cuero que provocaría endurecimiento, quemaduras u otros daños.

[0096] Finalmente, el cuero cauchutado obtenido se puede someter a las operaciones de acabado que se desee.

25 [0097] Las ventajas derivadas de la inclusión del procedimiento de cauchutado de la invención en el proceso de curtido según se ha descrito son inmediatamente evidentes en las siguientes Tablas 2.1 y 2.2, en las que se aprecia una comparación entre los valores de determinadas características técnicas de un cuero curtido semiacabado azul húmedo, producido de acuerdo con un proceso de curtido convencional, y un cuero producido con el mismo propósito pero que se ha sometido al proceso de cauchutado de la invención, de acuerdo con el ejemplo ya detallado. Como ya se ha especificado para el ejemplo anterior, en lo que respecta a la presente comparación, un cuero curtido producido de acuerdo con un proceso de curtido convencional es una carga de cueros semiacabados curtidos al cromo como los que se usan en el proceso de curtido descrito en el ejemplo 2, que se han sometido a todos los mismos pasos de proceso descritos en el ejemplo 2, excepto la operación de cauchutado que, en el presente ejemplo, comprende:
30 añadir 20 kg de un copolímero elastomérico termoplástico carboxilado, y mantener el tratamiento durante 30 minutos, tras lo cual se añaden 100 kg de agua a 50° C y 3 kg de ácido fórmico durante otros 10 minutos, tras lo cual se escurren los cueros.

Tabla 2.1

Muestra	cuero no cauchutado	cuero cauchutado
N.º	Elongación de ruptura, mm	Elongación de ruptura, mm
1	6,89	9,89
2	7,25	10,01
3	7,89	10,18
Promedio	7,34	10,02

Tabla 2.2

Muestra	cuero no cauchutado	cuero cauchutado	Muestra	cuero no cauchutado	cuero cauchutado
N.º	Carga promedio, desgarro simple N	Carga promedio, desgarro simple N	N.º	Carga máxima, desgarro doble N	Carga máxima, desgarro doble (N)
Longitudinal	30,8	35,7	Horizontal	67,9	115,2
Longitudinal	41,2	55,8	Horizontal	62,3	104,8
Transversal	31,3	37,5	Vertical	65,5	113,3
Transversal	35,2	44,5	Vertical	64,8	110,2
Promedio	34,6	43,3	Promedio	65,1	110,9

[0098] En particular, la Tabla 2.1 se refiere a los valores experimentales para «Distensión y esfuerzo tensil del grano - Método de ensayo de rotura de bola (UNI 11308)», mientras que la Tabla 2.2 se refiere a los valores experimentales de «Determinación de resistencia al desgarro simple (UNI EN ISO 3377-1) y doble (UNI EN ISO 3377-2)».

5

[0099] De la tabla se hace evidente un incremento promedio de un 30 % de los valores de más arriba.

[0100] Además, hasta el prensado en el proceso de acabado es particularmente ventajoso con un cuero producido con el proceso de cauchutado de la invención, puesto que es posible obtener un patrón prensado con muy alta definición, gracias a las propiedades físicas y mecánicas del polímero elastomérico contenido en el cuero, que son adquiridas sustancialmente por el propio cuero, con posibles ventajas para evitar falsificaciones.

10

[0101] Obviamente, los procesos ya descritos tienen mero carácter de ejemplo no limitativo, y un método de cauchutado de acuerdo con la presente invención, además del proceso de curtido del que es parte, también pueden ser significativamente diferentes.

15

[0102] En efecto, las pieles que, durante el proceso de curtido, se pueden someter al proceso de curtido ya descrito, pueden proceder de cualquier especie de animal terrestre, marino, anfibio o aviario, y el proceso de curtido se optimiza en función del tipo de pieles que se vayan a tratar y de las propiedades estéticas y funcionales del cuero que se vaya a obtener, lo cual, por su parte, puede ser apropiado para realizar productos de cuero grandes y pequeños, calzado, empeines y suelas para zapatos, vestimenta, mobiliario, pieles finas, encuadernaciones, artículos técnicos, tapizados y mucho más.

20

[0103] El procedimiento de cauchutado se implementa de manera ventajosa mediante los tambores dentro de los cuales se puede crear el entorno de tratamiento químico adecuado y, contextualmente, son capaces de ejercer una acción mecánica sobre el cuero. No obstante, el procedimiento de cauchutado también se puede implementar de manera alternativa en otras máquinas para fases húmedas de curtido, como tanques estacionarios, carretes, máquinas lavadoras, mezcladoras u otros contenedores adecuados.

25

[0104] Los elastómeros que se utilizan son preferentemente polímeros carboxilados seleccionados de entre cloropreno carboxilado (neopreno) (XCR), isopreno carboxilado (XIR), caucho de nitrilo carboxilado (XNBR), copolímeros de estireno-butadieno carboxilado (en diversos porcentajes) (XSBR), o también se pueden utilizar otros elastómeros termoplásticos carboxilados diferentes.

30

[0105] Los elastómeros listados, solubles o disueltos en agua, se utilizan de manera individual o combinados entre sí o con otros tipos de productos.

35

[0106] De manera preferente, el método de cauchutado tiene lugar de manera simultánea o en sucesión de operaciones de recurtido, tinción o engrase. No obstante, el proceso de la invención también se puede llevar a cabo en simultánea o en sucesión con una o más de las operaciones preparatorias, o incluso en simultánea o en sucesión con la operación de curtido, desacidificación o fijación.

40

[0107] En cualquier caso, es ventajoso que, al momento de incorporar el elastómero, el entorno de tratamiento sea

5 aniónico con pH alcalino referido al punto isoeléctrico del cuero y que, después de un determinado tiempo de tratamiento, de manera preferente tras un mínimo de 15 minutos, el pH se haga ácido (todavía con referencia al punto isoeléctrico del cuero), por ejemplo, incorporando ácidos, como ácido fórmico, ácido acético, u otros ácidos orgánicos, preferentemente de cadenas cortas. En tales condiciones, inicialmente se promueve que el elastómero penetre en la dermis del cuero y, posteriormente, que se fije y acabe.

10 **[0108]** Las cantidades mínimas de elastómeros (referidas a peso seco) utilizadas en el proceso de cauchutado de la invención, referidas al peso de las pieles, son equivalentes a 0,1 % comparadas con el peso de la piel salada fresca, o a 0.5 % comparadas con el peso de la piel afeitada húmeda, o a 1 % comparadas con el peso seco. Es evidente que las cantidades de elastómeros utilizadas pueden ser mucho mayores que las indicadas, según las propiedades del cuero que se desee. Por ejemplo, se obtienen propiedades muy apreciables con cantidades de elastómeros similares a 1 % en peso de piel salada fresca, o a 5 % comparadas con el peso de una piel afeitada húmeda, o a 10 % comparadas con el peso seco.

15 **[0109]** Los cueros se mantienen en un baño químico que contiene elastómeros por un periodo de tiempo que es en función del artículo de cuero a producir, preferentemente un mínimo de 15 minutos. Esto permite una penetración suficiente de los elastómeros en las capas interiores del cuero. No obstante, la concentración de elastómero en el baño químico y la duración del tratamiento son variables en función del tipo y propiedades del artículo de cuero que se requiera y/o desee.

20 **[0110]** El procedimiento de cauchutado se puede realizar, todavía en la fase húmeda, incluso con posterioridad a las operaciones de acabado. En especial en este caso, es particularmente ventajoso que el procedimiento de cauchutado es seguido por operaciones de secado que ocurren a temperatura y/o presión controlada. En particular, el secado se puede realizar de manera ventajosa utilizando secadores de vacío u hornos de secado.

25 **[0111]** Los cueros que han sido sometidos al procedimiento de cauchutado son homogéneos, elásticos, gomosos, se pueden imprimir de manera excelente, con alta definición, presentan una excelente resistencia al desgarro en la costura y esfuerzo tensil del grano, y una mejora en la resistencia mecánica en general, mejor resistencia a las altas temperaturas y presiones, mejor resistencia a la absorción de agua y a la decoloración. Los artículos de cuero para ítems suaves presentan un grano adherente, no reventado; los cueros con grano procesado en tambores se caracterizan por adquirir un aspecto muy pleno y natural. Además, los cueros del lado de la carne (o cortes) presentan una particular compacidad.

30

REIVINDICACIONES

1. Proceso de curtido que comprende un tratamiento de cauchutado en el que durante al menos una fase húmeda del proceso de curtido hay elastómeros en el entorno de tratamiento, **caracterizado porque** dichos elastómeros son un polímero o una mezcla de polímeros pertenecientes a la familia de los elastómeros termoplásticos carboxilados, estando en una cantidad del peso seco del producto que contiene elastómeros de al menos 0,1 % del peso de los cueros frescos salados, o 0,5 % del peso de los cueros húmedos afeitados, o 1 % del peso seco de dichos cueros.
2. Proceso de curtido, de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** los mencionados elastómeros son formas carboxiladas de polímeros pertenecientes al grupo R según DIN ISO 1629, a saber: caucho de acrilato-butadieno ABR, caucho de butadieno BR, caucho de cloropreno (neopreno) CR, caucho isopreno-isobutileno (caucho butílico) IIR, caucho clorobutileno CIIR, caucho isopreno (equivalente de caucho natural) IR, caucho nitrilo-butadieno NBR, caucho hidrogenado de nitrilo HNBR, caucho de acrilonitrilo-cloropreno NCR, caucho isopreno (caucho natural) NR, caucho de piridino-butadieno PBR, caucho de estireno-butadieno SBR, caucho de estireno-cloropreno SCR y caucho de estireno-isopreno SIR.
3. Proceso de curtido, de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el mencionado elastómero es una mezcla de elastómeros seleccionados de caucho de cloropreno carboxilado (neopreno) (XCR), caucho de isopreno carboxilado (XIR), caucho de nitrilo carboxilado (XNBR), caucho de estireno-butadieno carboxilado (XSBR).
4. Proceso de curtido, de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el mencionado entorno del tratamiento es aniónico con pH alcalino, con referencia al punto isoeléctrico del cuero.
5. Proceso de curtido, de acuerdo con la reivindicación precedente, **caracterizado porque** el mencionado entorno del tratamiento es inicialmente aniónico con pH alcalino, con referencia al punto isoeléctrico del cuero y, tras un periodo mínimo de 15 min de tratamiento de cauchutado, dicho entorno del tratamiento se vuelve ácido.
6. Proceso de curtido, de acuerdo con la reivindicación precedente, **caracterizado porque** el mencionado entorno del tratamiento se vuelve ácido al incorporar un producto que contiene como mínimo un ácido (ácido fórmico o acético), adicionándose dicho producto en tal cantidad que se alcanza un pH inferior a 4.
7. Proceso de curtido, de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el mencionado tratamiento de cauchutado es seguido por operaciones de secado, al final de las cuales los mencionados cueros presentan un contenido de humedad residual que no excede del 40 % comparado con su peso seco.
8. Proceso de curtido, de acuerdo con la reivindicación precedente, **caracterizado porque** entre la última fase húmeda de dicho proceso de curtido, posterior al tratamiento de cauchutado, y las operaciones de secado, los mencionados cueros se preservan en un entorno húmedo, de modo que, entre la mencionada fase húmeda de dicho proceso de curtido y el mencionado paso de secado de dicho proceso de curtido, la humedad de dichos cueros nunca es inferior al 250 % del peso seco de dichos cueros.
9. Proceso de curtido, de acuerdo con la reivindicación precedente, **caracterizado porque** la preservación en entorno húmedo tiene lugar mientras se mantienen los cueros en contenedores para líquidos inmersos en agua u otros líquidos de base acuosa.
10. Proceso de curtido, de acuerdo con la reivindicación precedente, **caracterizado porque** transcurre un periodo que no excede de dos horas entre la remoción de los mencionados cueros del entorno húmedo de preservación y un momento de la mencionada operación de secado en la cual la humedad residual del cuero no es mayor al 40 % del peso seco de dicho cuero.
11. Proceso de curtido, de acuerdo con la reivindicación 8 y 9, **caracterizado porque** las mencionadas operaciones de secado incluyen operaciones de escurrido y sucesivas operaciones de secado al vacío, de modo que entre la remoción de los mencionados cueros del entorno húmedo de preservación y el final de dichas operaciones de secado al vacío transcurra un periodo que no exceda de dos horas.

12. Proceso de curtido, de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el mencionado tratamiento de cauchutado es seguido por un tratamiento de secado al vacío con prensado simultáneo.
- 5 13. Proceso de curtido, de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el mencionado tratamiento de cauchutado se realiza en un tambor o máquina de lavar, o máquinas similares para la fase húmeda, añadiéndose el mencionado polímero a un baño de tratamiento químico contenido en el mencionado tambor o lavadora.
- 10 14. Cuero cauchutado, **caracterizado porque** se obtiene mediante un proceso de curtido, de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes.
- 15 15. Artículo de cuero hecho con cuero cauchutado o que comprende elementos de cuero cauchutado, **caracterizado porque** se obtiene mediante un proceso de curtido de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes.

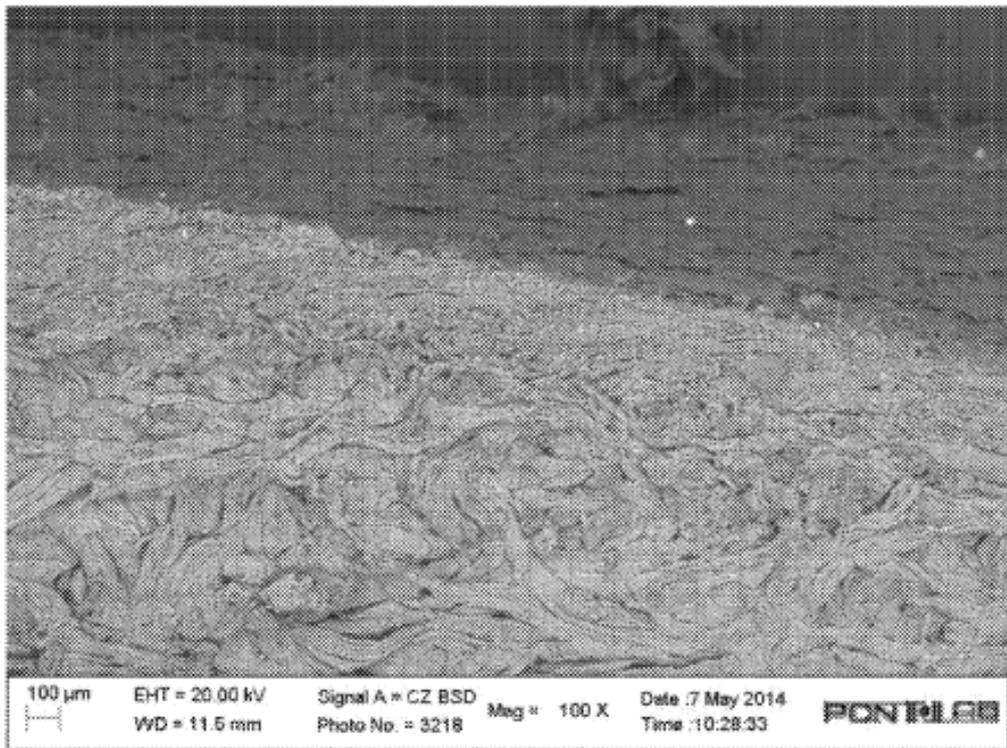


FIG. 1a

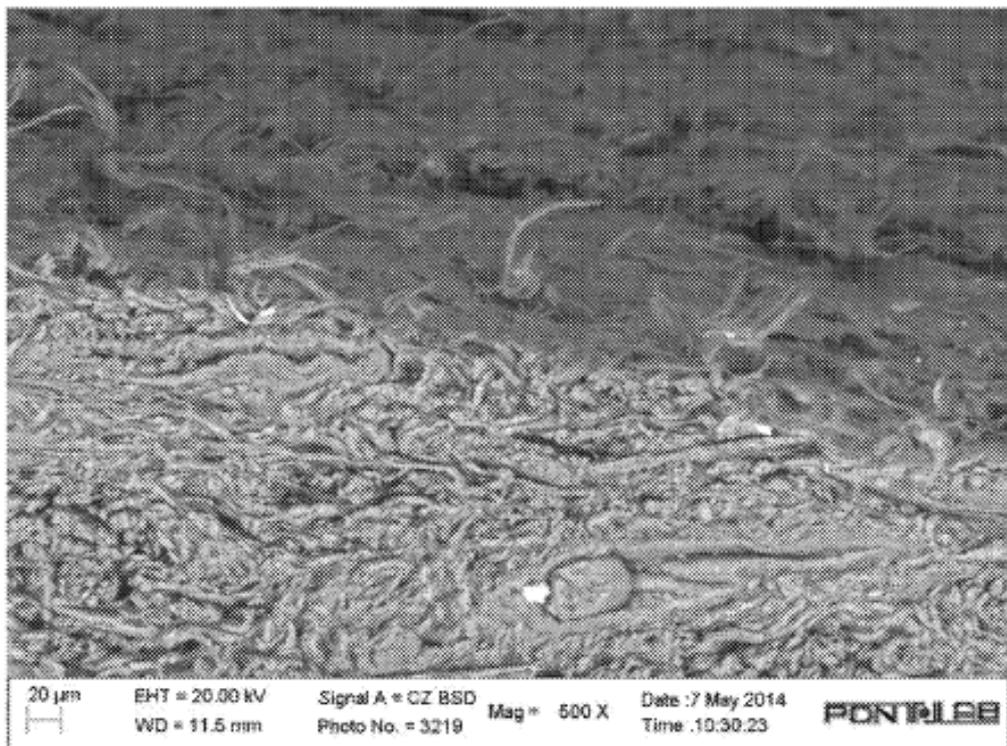


FIG. 1b

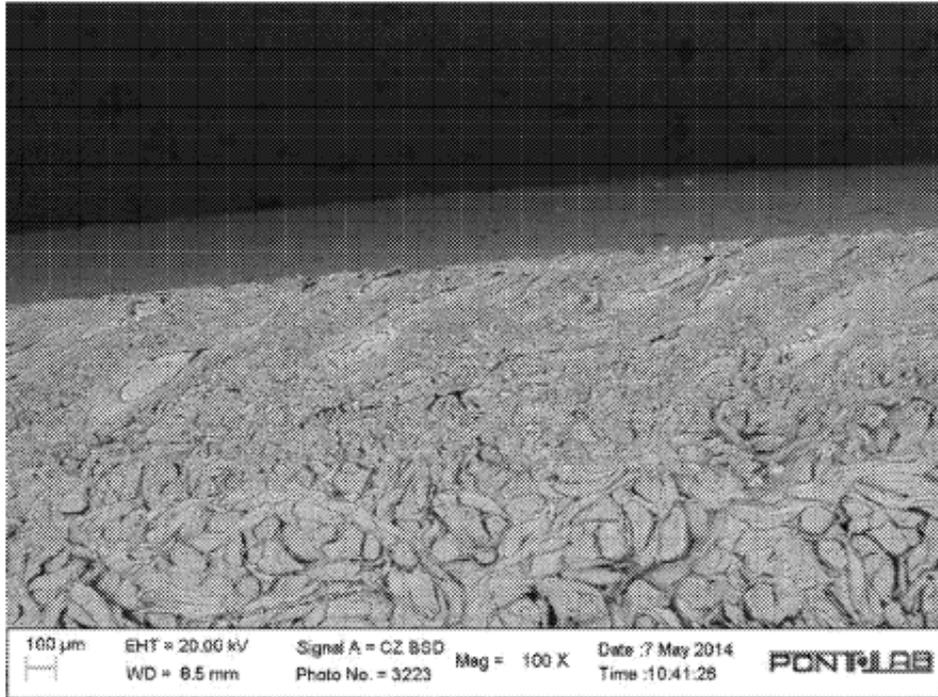


FIG. 2a

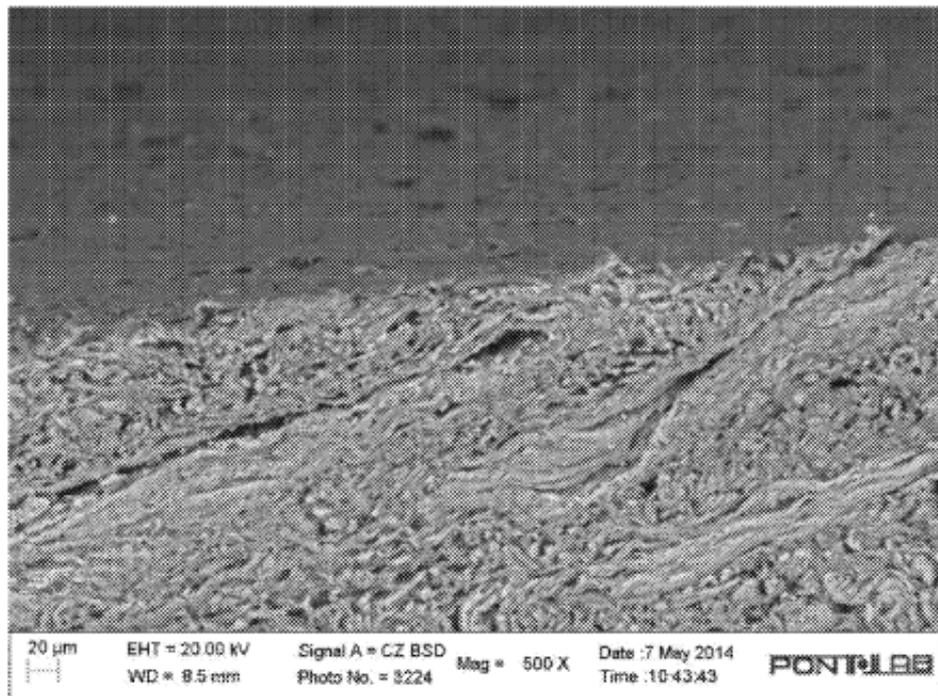


FIG. 2b

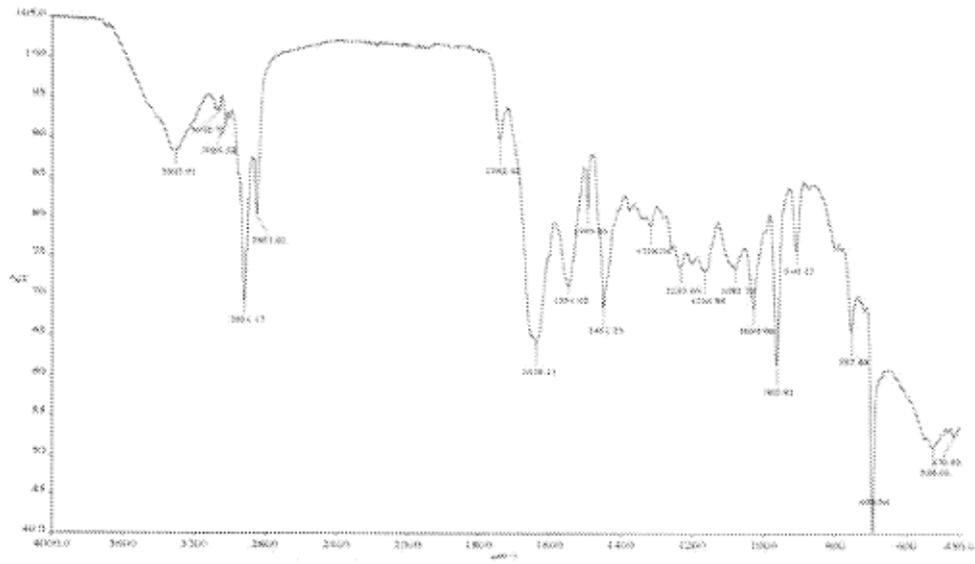


FIG. 3a

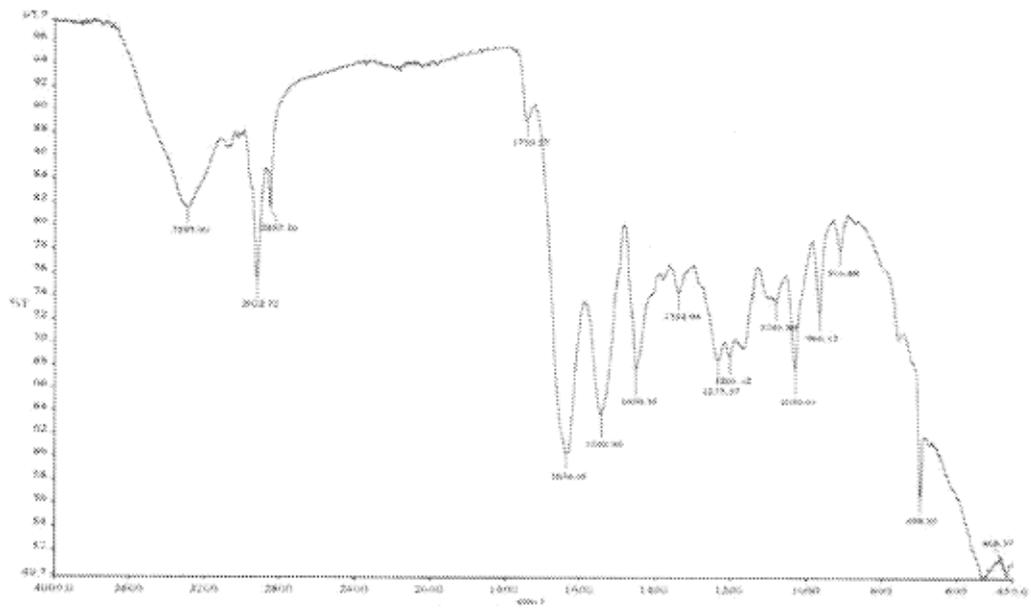


FIG. 3b

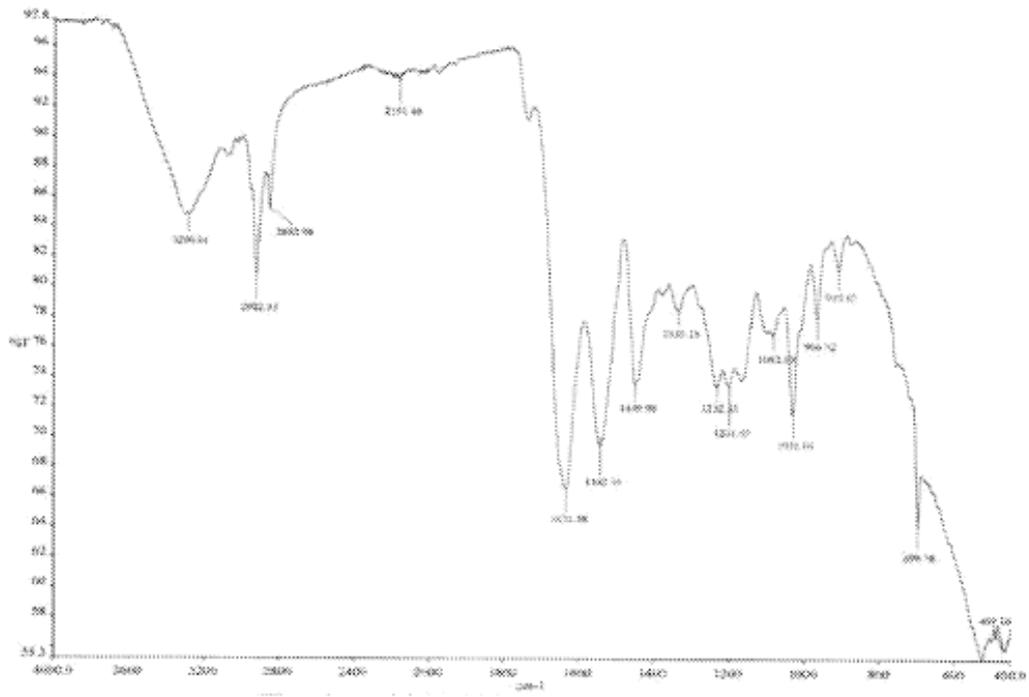


FIG. 3c

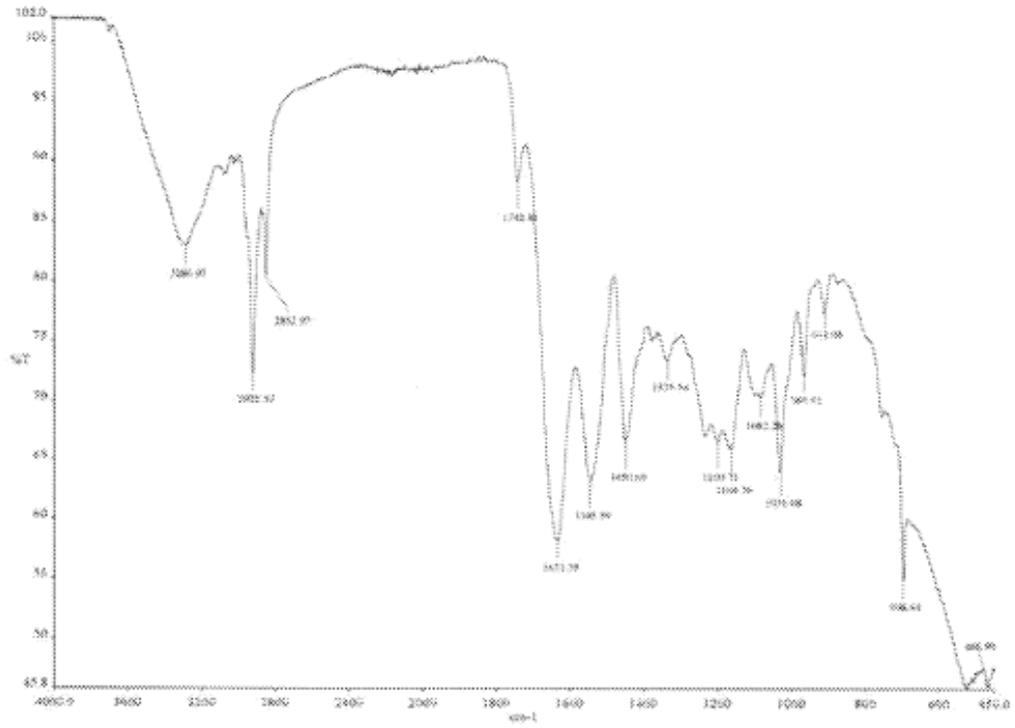


FIG. 3d

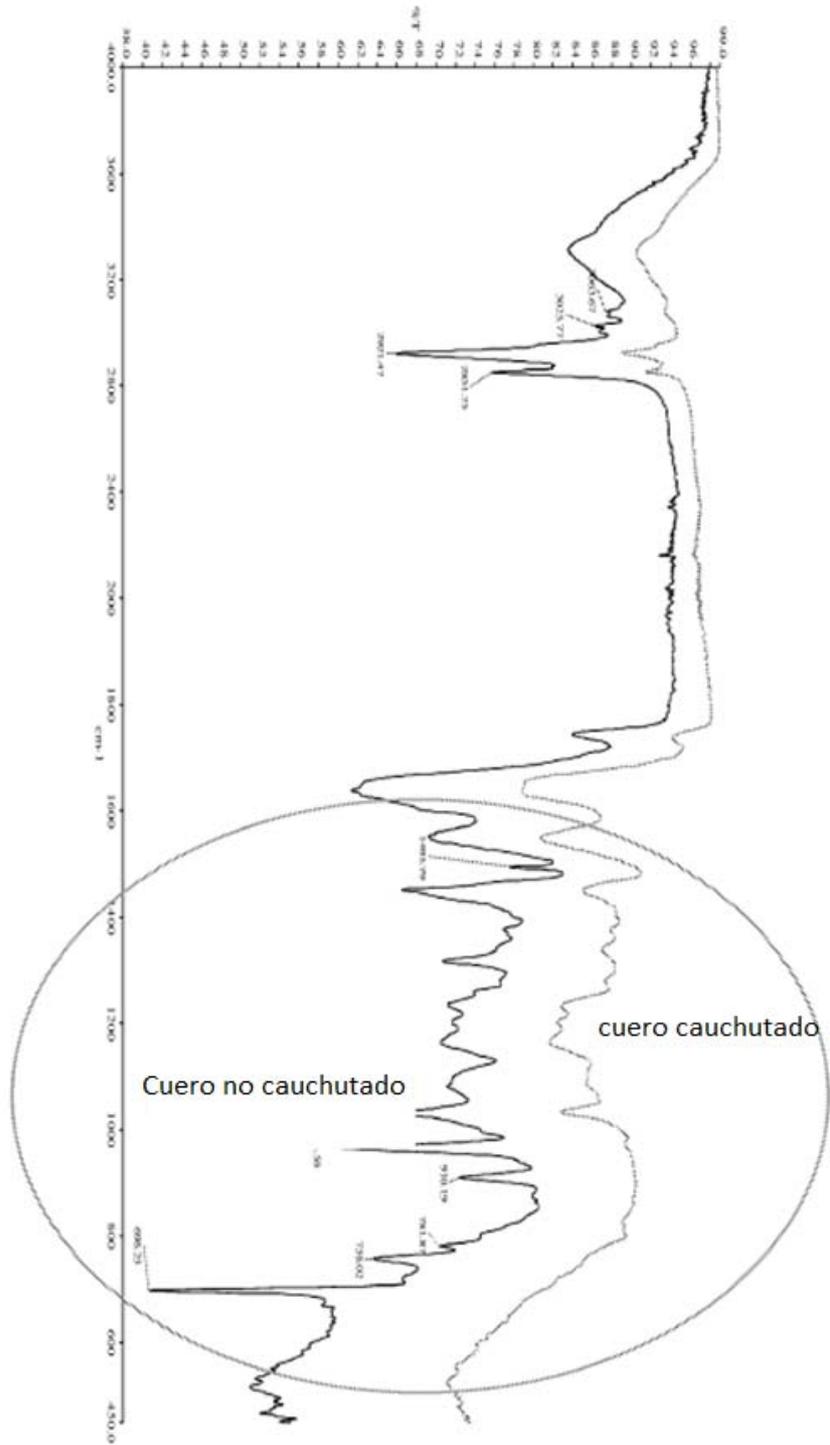


FIG. 4

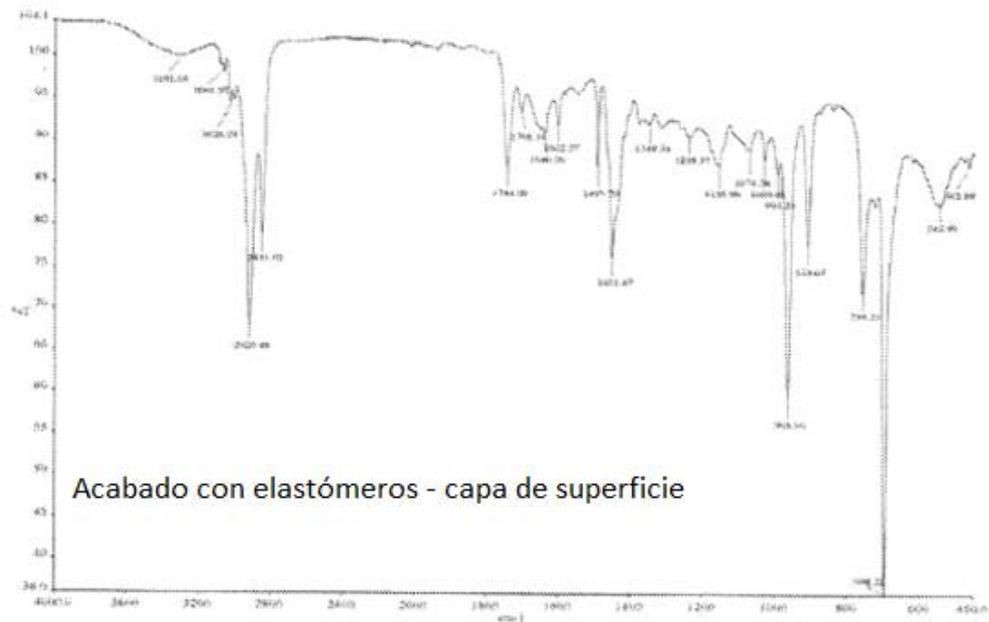


FIG. 5a

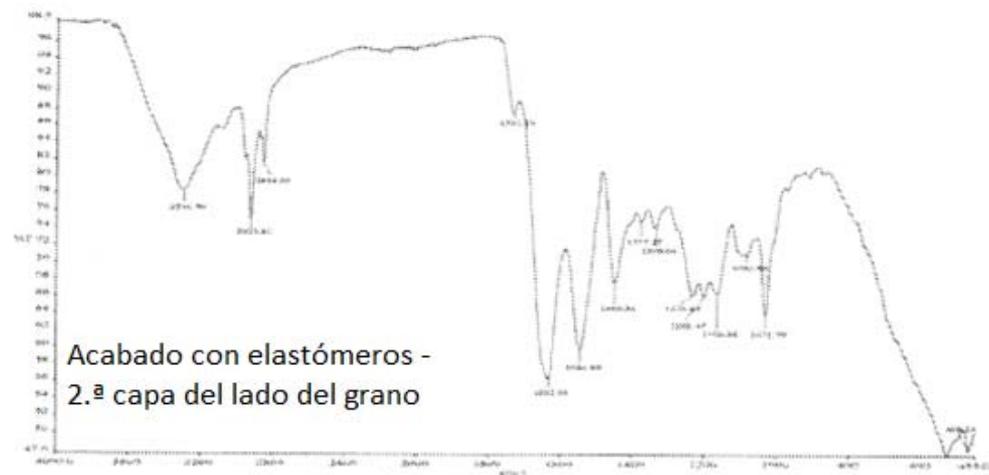


FIG. 5b

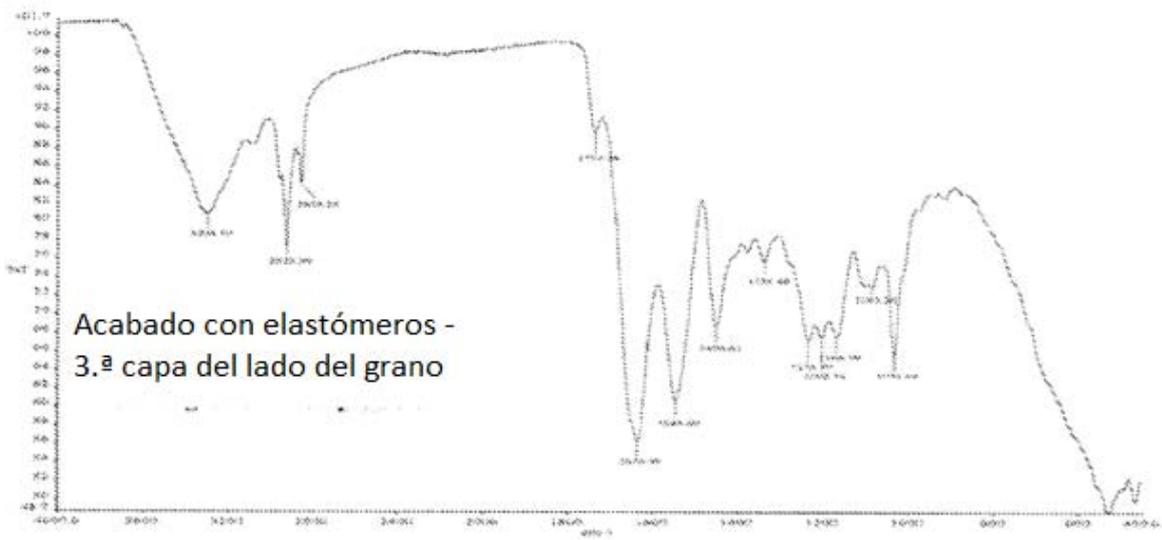


FIG. 5c