

PROCESO Y PRODUCTO DE CUERO LIBRE DE CROMO, DE METALES  
PESADOS Y DE SUSTANCIAS NOCIVAS OBTENIDO DE LA COMBINACIÓN DE  
GLUTARALDEHIDO MODIFICADO CON POLIMERO Y VEGETAL PARA  
MANUFACTURA DE CALZADO.

5 DESCRIPCIÓN

CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención se relaciona con el desarrollo de un proceso de curtido para cueros libres de cromo y la de un producto de cuero con propiedades ecológicas para la manufactura de calzado. Se utilizan como materia prima pieles de ganado  
10 vacuno, las cuales se someten al proceso de curtido utilizando una combinación de glutaraldehido modificado, polímero y fenólico, dando lugar a un cuero curtido libre de cromo y de metales pesados. El cuero curtido con esta combinación de curtientes se somete al proceso de acabado húmedo utilizando una combinación de productos resínicos/vegetales/polímero/fenólico/aceites/colorantes para obtener como producto  
15 un cuero con propiedades ecológicas que cumplan las siguientes especificaciones; Temperatura de contracción > 73°C, pH > 3.5, % de óxido de cromo 0%, formaldehido 50 mg/kg máximo, plomo 100 mg/kg máximo, arsénico 100 mg/kg máximo, cadmio 100 mg/kg máximo, pentaclorofenol 5 mg/kg máximo, tetraclorofenol 5 mg/kg máximo, así como compuestos de azocolorantes: o-toluidina 30 mg/kg  
20 máximo, 4-cloroanilina 30 mg/kg máximo, 2-naftilamina 30 mg/kg máximo, 1-naftilamina 30 mg/kg máximo, 4,4 -oxidianilina 30 mg/kg máximo, bencidina 30 mg/kg máximo, 4,4-metilendianilina 30 mg/kg máximo, 4,4- metilen-bis(2-metilanilina) 30 mg/kg máximo, 3,3-dimetilbencidina 30 mg/kg máximo, 4,4-metilen-bis(2-

cloroanilina) 30 mg/kg máximo, 3,3-dimetoxibencidina 30 mg/kg máximo.

Resistencias físicas: Resistencia a la tensión 200 kg/cm<sup>2</sup> mínimo, resistencia al desgarre 5 kg mínimo, ruptura de flor 7.3 mm mínimo. Resistencia del acabado: resistencia a la flexión (seco a 48,000 ciclos) sin daño, (húmedo a 18,000 ciclos) sin daño, solidez del color a la luz y a la intemperie: arco de xenón 3 grados mínimo.

## ANTECEDENTES

México no cuenta con tenerías que tengan producción de curtido de cueros libres de cromo destinados a cueros para calzado, ni empresas que manufacturen zapatos con cueros de estas características y propiedades. La industria automotriz a nivel internacional tiene desarrollos y pruebas a nivel de producción en procesos libres de cromo conocidos como wet-white para aplicarlos en determinado tipo de automóviles y en zonas específicas de los asientos. Se debe de tomar en cuenta que las características y atributos propios del cuero para corte (zapatos) son diferentes a las de los cueros para tapicería, diferencias que limitan su uso para la industria del cuero para calzado. A nivel internacional existen procesos ecológicos en la Unión Europea conocidas como etiqueta ecológica que tiene sus inicios en 1992 y surge como una iniciativa de la comisión Europea a través del reglamento 880/92, con el objetivo de promover el uso de productos respetuosos con el medio ambiente. La ecoetiqueta Europea garantiza que un producto cumple con unos criterios ambientales determinados y certifica que un producto ha sido fabricado y comercializado con un impacto ambiental menor que otros productos de la misma categoría. El calzado está dentro estos productos como parte del ecoetiquetado y garantiza que es más respetuoso con la salud y que provoca un menor impacto medioambiental desde las materias primas para su elaboración hasta su eliminación final. El cuero forma parte como materia prima de la manufactura del calzado, el cual debe también cumplir ciertos criterios ecológicos con la finalidad de reducir emisiones durante la elaboración del cuero, restricción de sustancias nocivas y eliminación de residuos en el producto terminado y pertenecer a la categoría de productos calzado. En Italia,

España, Francia y Alemania se tienen fabricas que cumplen los criterios ecológicos para el calzado para poder manufacturar zapatos y comercializarlos con la etiqueta ecológica, la cual, a través de un sencillo logotipo, basado en una flor con las estrellas de la Unión Europea, diferencia los productos que son más respetuosos con el medio ambiente y a diferencia de que se podría pensar, no son más caros que otros calzados que no poseen la mencionada etiqueta ecológica, proporcionándole a su producto un alto valor agregado y ventajas competitivas a sus empresas. Es importante mencionar que aun el zapato ecológico Europeo con todos los criterios ecológicos que se cumplen contiene cromo en el cuero, por lo que empresas a nivel internacional que manufacturan zapato para niño están buscando alternativas de cueros que se encuentren libre de cromo, de metales pesados y de sustancias nocivas para satisfacer las necesidades de sus clientes con la finalidad de ser más respetuosos con la salud y evitar riesgos de contaminaciones de metales pesados y otras sustancias nocivas durante su uso. Además facilita la eliminación de restos de residuos como virutas de raspado, polvo del esmerilado, restos de troquelados, así como también los artículos en desuso de zapatos viejos, los cuales se pueden depositar en vertederos o incinerarse sin limitación.

Investigaciones realizadas sobre cueros libre de cromo, sobre todo para tapicería automotriz, indican que utilizando mayor cantidad de productos recurtientes como resinas, polímeros, sintanes y vegetales, que los que se utilizan en proceso convencional, se logra asemejar más a las características que presentan los cueros curtidos con cromo, es decir mejoran la llenura, firmeza de flor y resistencias físicas (M.M. Taylor, J.Lee, L.P. Bumanlag, E. Hernández Balada, E.M. Brown, JALCA, Vol.

105, Núm. 2, Pagina 35-43, año 2011). Estudios sobre productos para curtidos libre  
de cromo consideran el fruto del árbol de tara (caesalpiniaspinos) como fuente  
sostenible de taninos para la curtición del cuero y propone alternativas para las sales  
minerales comerciales y los extractos vegetales como respuesta a la creciente  
5 demanda preocupada por reducir el impacto medioambiental y la seguridad de los  
materiales de consumo. Aunque los taninos de la tara ya se usan para la fabricación  
de cueros desde épocas remotas y sus propiedades están reconocidas, la sección  
experimental de este trabajo se orienta a optimizar fórmulas innovadoras utilizando la  
tara como agente de curtido libre de cromo, que combinadas con naftalensulfónico y  
10 sintantes de condensación fenólica mejoran las características y propiedades del  
cuero como resistencia al desgarre y la solidez a la luz (J.C Castell, C. Fabregat, S.  
Sorolla, D. Solano, LL. Olle, A Bacardit , JALCA, Vol 106, Num 10, Pag 278-286, año  
2011)

15

20

## DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

La innovación se refiere a la obtención de un método de proceso y un producto de cuero libre de cromo, de metales pesados y de sustancias nocivas que permite elaborar calzado de elevado valor agregado que cumple especificaciones ecológicas y de resistencia para adecuarse a las condiciones de manufactura de calzado y comodidad durante su uso, utilizando como materia prima pieles de novillo.

La capacidad y cantidad de producto estará en función del número de pieles que pueda procesar la infraestructura de la planta productora, es decir, de la capacidad de los tambores para procesar determinado número de pieles, tomando como referencia el peso total de ellas. Las condiciones de operación de los tambores varían de acuerdo a la etapa del proceso de curtido. Así, la etapa del remojo y pelambre se realiza entre 2 – 4 revoluciones por minuto, la etapa de desencalado/rendido/pickle/curtido entre 8 -12 revoluciones por minuto y la etapa de acabado húmedo entre 16 – 18 revoluciones por minuto. La materia prima utilizada son pieles de novillos livianos verde salados (peso aproximado 22 – 26 kg por piel), también pueden ser pieles de becerro verde salados con un peso entre 8 – 10 kg por piel. Otra opción es el uso de pieles pequeñas como peligüey, pero preferiblemente pieles de novillo o de becerros por el espesor y tamaño que presentan, favoreciendo a las características que presentan los cueros para calzado. La combinación de los productos curtientes como glutaraldehido modificado, polímero y fenólico permite obtener un curtido libre de cromo cuya temperatura de contracción alcanza 73°C como mínimo, el cual está en función de las condiciones del proceso, pH, tiempo, temperatura y la cantidad de productos utilizados. El % de uso de los productos

químicos utilizados durante el proceso de pickle y curtido es en relación al peso total de las pieles divididas a un espesor de 1.8-2.0 m.m. El % de uso sugerido para glutaraldehído modificado es de 2 – 2.5 %, preferiblemente 2.5%, el intervalo sugerido para el polímero es de 1-2 %, preferiblemente 1.5 %, el intervalo sugerido para el fenólico es de 2 – 4%, preferiblemente 3%. Así, la descripción del proceso a seguir para la elaboración del cuero para manufactura de calzado es la siguiente:

1. Pesado de las pieles de novillo verde saladas. El total del peso de las pieles se utiliza para determinar la cantidad de productos químicos en relación al % de uso de estos.
- 10 2. Remojo convencional de las pieles de novillo verde saladas para rehidratar las pieles a humedad aproximada de entre 65 – 70 % y eliminar el resto de suciedades y sales de la piel.
3. Pelambre inmunizado convencional para corte para eliminar pelo, realizar abrimiento de fibras e hinchamiento de las pieles.
- 15 4. Dividido. Se realiza en la maquina de dividir para reducir el espesor de la piel a 1.8 – 2.0 m.m.
5. Pesado de las pieles divididas. El total del peso de las pieles divididas se utiliza para determinar la cantidad de productos químicos en relación al % de uso de estos.
- 20 6. Desencalado/rendido convencional (libre de sulfato de amonio) para corte, para eliminar cal de la piel, realizar limpieza de la superficie de la flor y eliminar la grasa natural de las pieles, ajustado a pH entre 7.0 – 8.0.

7. Pickle y curtido: Pickle, se acondicionan las pieles y el baño del proceso ajustado a pH entre 2.8 – 3.0 para facilitar la penetración de la combinación de productos precurtientes y curtientes en el proceso siguiente de curtido. El pickle se realiza utilizando 50 % de agua, más 7% sal común (cloruro de sodio) y se da tiempo de 10 minutos, se adiciona 1 % de ácido fórmico diluido 1:10 y adicionado en 2 partes cada 15 minutos, se da tiempo de 20 minutos, se adiciona 0.8 % de ácido sulfúrico diluido de 1:10 y adicionado en 3 partes cada 15 minutos, se complementa con 1 % de aceite combinación de esteres y aceite sintéticos de cadena molecular larga y se da tiempo de 120 minutos hasta llegar a pH entre 2.8 – 3.0.

Curtido, estabiliza la proteína para resistir temperaturas de 73°C como mínimo sin sufrir daño alguno; además esta combinación de curtientes permite obtener un curtido libre de cromo y de metales pesados, se empieza a dar las características de cuero para calzado y se facilitan la operación de raspado.

El curtido combinado se realiza utilizando el mismo baño de pickle, al cual se adiciona 2.5 – 3% glutaraldehydos modificados enmascarados y se da tiempo de 120 minutos, se adiciona 1 – 2 % de polímero acrílico carboxilado con capacidad curtiente propia, más 0.5 % de aceite combinación de esteres y aceite sintéticos de cadena molecular larga con tiempo de 70 minutos hasta que el glutaraldehido penetre en todo el espesor del cuero, se adiciona 1 % de sintético naftalensulfónico con tiempo de 30 minutos y se complementa con 2-4 % de curtiente sintético a base de fenoles condensados y se da tiempo de 70 minutos. Se continúa con la adición de bicarbonato de sodio para unir

- químicamente los productos curtientes con los grupos reactivos de la piel y estabilizar la proteína. La cantidad utilizada de bicarbonato de sodio sugerida está entre 1.2 % – 1.6% diluido de 1:15 adicionado en 4 partes cada 30 minutos y se un tiempo de 5 – 6 horas hasta llegar a pH entre 3.8 – 4.0. Se
- 5 realiza la prueba de temperatura de contracción de un pedazo de cuero (aproximadamente de 3 cm<sup>2</sup>) en agua caliente a 73°C durante 3 minutos. Éste no debe sufrir daño ni encogimiento (el cuero debe mantener el área original). Los cueros curtidos se sacan del tambor y se dejan en reposo durante 24 horas.
- 10 8. Ecurrido/raspado. Se realiza con los equipos conocidos como máquina de escurrir y máquina de raspar, respectivamente. Los cueros curtidos pasan a la máquina de escurrir para reducir la humedad hasta 48 – 50 % de humedad y facilitar la operación del raspado. Posteriormente pasan a la maquina de raspar para reducir el espesor de los cueros curtidos hasta 1.2 – 1.4 m.m.
- 15 Para ilustrar, el proceso y sus ventajas en este punto, el cuero curtido con la combinación de Glutaraldehido modificado, polímero acrílico y fenólico fueron analizados la temperatura de contracción con el método ISO 3380:2002, pH con el método NMX-A229-1982, % de óxido de cromo con el método NMX-A-230-1982, formaldehido con el método ISO/TS-17226. Se tomaron muestras para
- 20 análisis. Los valores obtenidos de los resultados se muestran en la Tabla 1.

METODO	PRUEBA	UNIDADES	RESULTADOS	CRITERIO RECOMENDABLE
ISO 3380-1975(E)	Temperatura de contracción	°C	76°C	73°C
NMX-A229-1982	pH	----	3,96	>3,5
NMX-A-230-1982	Oxido de cromo	%	N.D.	-----
ISO/ITS-17226	Formaldehido	mg/kg	<0,83	<10

5

10

Tabla 1: Resultados del cuero curtido libre de cromo, en el cual se óbtiene una temperatura de contracción de 76°C; además de cumplir los criterios recomendables de pH, % de óxido de cromo y formaldehido.

15

El cuero curtido libre de cromo obtenido con la combinación de curtientes se somete al proceso de acabado húmedo utilizando una combinación de productos resinicos/vegetales/polímeros/fenólico/aceites/colorantes para obtener como producto un cuero con propiedades ecológicas para manufactura de calzado que cumplan las especificaciones mencionadas anteriormente. Las siguientes etapas del proceso para obtener cuero para manufactura de calzado son:

20

9. Pesado de los cueros curtidos libre de cromo y raspados. El total del peso de los cueros raspados se utiliza para determinar la cantidad de productos químicos en relación al % de uso de estos.
10. Lavado. Para rehidratar los cueros hasta 65 – 70% de humedad, eliminar sales neutras y suciedades. Se utiliza agua entre 150% - 200% a 30°C, ácido oxálico 0.3 – 0.4 %, más 0.1 % - 0.2 % de tensoactivo humectante, más 0.1 –

0.15 % de ácido fórmico y un tiempo de 20-30 minutos y entonces se escurre el agua.

5 11. Pre-recurtido. Para darle al cuero elasticidad, suavidad y reforzar la firmeza de flor. Se utiliza agua 80 - 100% a 30°C, se adiciona 0.5 - 1 % de aceite combinación de esteres y aceite sintéticos de cadena molecular larga, más 1 - 2 % polímero reactivo con excelente hidrofobicidad, más 2 - 3 % de resina acrílica aniónica, se da tiempo de 50 minutos.

10 12. Neutralizado. Para eliminar la acidez del cuero y elevar el pH hasta 4.6 - 4.8. Se adiciona 1.5 - 2% de formiato de sodio, 1 - 2 % de neutralizante a base de ácidos arilsulfónicos, ácidos carboxílicos y sales sódicas, se da tiempo de 90 minutos, hasta llegar a un pH entre 4.6 - 4.8, se escurre el agua y se da un lavado de 15 minutos con 150% de agua a 30°C para eliminar sales neutras que puedan afectar la resistencia del cuero.

15 13. Recurtido/Teñido. Combinación de resinicos/vegetales/polímero/fenólico y colorantes para proporcionarle al cuero atributos propios del cuero para calzado: finura de flor, firmeza de flor, llenura y cuerpo (migajón), garras llenas, resistencia al desgarre, resistencia a ruptura de flor, resistencia a la tensión, así como uniformidad de color. Se utiliza agua 50% a 25°C con 2 - 4% de polímero reactivo, más 2 - 4 % copolímero obtenido de ácidos acrílicos, se da tiempo de 40 a 50 minutos, se adiciona 2 - 4 % de recurtiente sintético a base de fenoles condensados, más 10 % de tara, más 5 % de mimosa, más 20 2 % de sintético naftalensulfónico, más 2 % de combinación de sulfonas aromáticas y derivados de proteínas, más 2 - 4 % de recurtiente resinico

libre de formaldehído, y 2 -4 % de colorante ácido, se da tiempo de 120 minutos de rodado.

14. Engrase. Combinación de aceites para darle al cuero suavidad, tacto, incrementar la resistencia a la ruptura de flor y resistencia al desgarre.

5 Completar el baño de recurtido con 60 % agua a 40°C y se adiciona 4 - 6 % de aceite de lecitina, 4 - 6 % de aceite sulfatado y sulfitado, 3 - 5 % de aceite sintético a 40°C durante 90 minutos, posteriormente se adiciona 2.5 - 3. % de ácido fórmico (diluido 1:10) en 3 partes cada 20 minutos y se adiciona 0.5 - 1 % de aceite catiónico con un tiempo de 25 minutos hasta llegar a un pH entre  
10 3.6 - 3.8.

15. Lavado. Para eliminar sales neutras y evitar proliferación de hongos. Un lavado con 150 - 200% de agua y 0.05 - 0.1 % de antihongos producto ecológicamente amigable derivado de productos naturales diluido 1:5 y con un tiempo de rodado entre 20 - 25 minutos.

15' 16. Secado. Para eliminar agua del cuero, hasta alcanzar 16-18% de humedad. La secuencia del secado inicia en la maquina de escurrir/ desvenar (humedad entre 48 - 50%), secado en equipo de vacío entre 50 - 55°C y con tiempo de 1 minuto y medio, colgado aéreo (humedad 16 -18 %). Posteriormente se proporciona suavidad al cuero en la maquina de aflojar.

20 17. Acabado en seco. Para proporcionarle al cuero una presentación agradable y comercial, además de proteger al cuero de agentes externos. Se dio un acabado de flor entera convencional, en el cual se seleccionó que los productos estén libres de plomo y metales pesados.

El producto de cuero libre de cromo, de metales pesados y de sustancias nocivas obtenido como resultado del método de proceso descrito de la combinación de productos curtientes glutaraldehido modificado/polímero/fenólico, así como de la combinación de resínicos/vegetales/polímero/fenólico/aceites/colorantes presenta condiciones fisicoquímicas y de resistencia favorables para la manufactura de calzado y mantenerlas durante su uso. Para ilustrar, se tomaron muestras y se analizaron formaldehido, plomo, arsénico, cadmio, azocolorantes, pentaclorofenol, tetraclorofenol, temperatura de contracción, pH, óxido de cromo, resistencias físicas: resistencia a la tensión, resistencia al desgarro, ruptura de flor, así como pruebas de acabado: adherencia del acabado, resistencia a la flexión y solidez del color a la luz y a la intemperie. Los valores de los resultados obtenidos se muestran en la tabla 2, tabla 3, tabla 4, tabla 5, tabla 6 y tabla 7.

METODO	PRUEBA	UNIDADES	RESULTADOS	CRITERIO RECOMENDABLE
ISO/TS-17226	Formaldehido	mg/kg	31,92	50 mg/kg máximo
CPSC-E1002-08/ICP	Plomo	mg/kg	<0,81	100 mg/kg máximo
EPA 6010 C/ICP	Arsénico	mg/kg	<2,68	
	Cadmio		<0,34	

La tabla 2: muestra que el cuero terminado para calzado cumple los criterios recomendables de las pruebas de formaldehido y metales pesados.

5

METODO	COMPUESTO	UNIDADES	RESULTADOS	LIMITE DE DETECCION	LIMITE MAXIMO PERMISIBLE
DIN-53316-1997	o-Toluidina	mg/kg	N.D.	<19,41	30
	4-Cloroanilina		N.D.	<21,26	
	2-Naftilamina		N.D.	<20,37	
	1-Naftilamina		N.D.	<20,57	
	4,4 -Oxidianilina		N.D.	<22,34	
	Bencidina		N.D.	<14,28	
	4,4 Metilendianilina		N.D.	<25,07	
	4,4 Metilen-bis(2-metilanilina)		N.D.	<23,24	
	3,3 - Dimetilbencidina		N.D.	<25,98	
	4,4 -Metilen-bis(2-cloroanilina)		N.D.	<19,62	
	3,3 - Dimetoxibencidina		N.D.	<21,63	

10

Tabla 3: muestra resultados de la prueba de azocolorantes aplicada al cuero terminado para calzado, se puede observar que cumple también el límite máximo permisible, debido a que no se detectó (ND).

15

METODO	COMPUESTO	UNIDADES	RESULTADOS	LIMITE DE DETECCION	LIMITE MAXIMO PERMISIBLE
DIN-53313-1996	Pentaclorofenol	mg/kg	N.D.	<4,04	5
	Tetraclorofenol		N.D.	<2,24	

20

Tabla 4: Resultados de pruebas de pentaclorofenol y tetraclorofenol aplicada al cuero terminado para calzado, se observa que no se detectó (ND) en el cuero, teniendo como límite permisible un máximo de 5 mg/kg.

METODO	PRUEBA	UNIDADES	RESULTADOS	CRITERIO RECOMENDABLE
ISO 3380-1975(E)	Temperatura de contracción	°C	77°C	73°C
NMX-A229-1982	pH	---	3,96	>3,5
NMX-A-230-1982	Oxido de cromo	%	N.D.	-----

5  
10  
15

Tabla 5: se observa que la temperatura de contracción alcanzada en el cuero terminado es de 77°C. El cuero se encuentra libre de cromo ya que no se detectó (ND) % de óxido de cromo, en cuanto al pH este también cumple el criterio recomendable.

PRUEBA	METODO	UNIDADES	RESULTADO	CRITERIO RECOMENDABLE	CONCLUSION
Resistencia a la tensión	NMX-A-220:1982	N/cm <sup>2</sup> (kg/cm <sup>2</sup> )	2834,3 (289)	1961,4 mínimo (200) mínimo	Satisfactorio
Resistencia al desgarre	NMX-A-235:1983	N (kg)	129,2 (13,2)	49,03 mínimo 5 mínimo	Satisfactorio
Espesor		mm	1,6		
Resistencia de la flor	NMX-A-237:1983				
Ruptura de flor					
Distensión		Mm	7,8	7,3 mínimo	Satisfactorio

20

Tabla 6: Muestra resultados de resistencias físicas aplicada al cuero terminado, se observa que cumple también las resistencias físicas de manera satisfactoria.

METODO	PRUEBA	UNIDADES	RESULTADO	ESTANDAR	CONCLUSION
7.1.1NMX-S-051-1989	<b>Resistencia a la flexión</b>				
	Seco a 48 000 ciclos	---	Sin daño	Sin daño	Satisfactorio
	Húmedo a 18 000 ciclos	---	Sin daño	Sin daño	Satisfactorio
ISO 11644:2009	<b>Adherencia del acabado</b>				
	Sentido de las fibras	N/cm	7,79	2,5 N/cm mínimo	Satisfactorio
NMX-A-105-B02-INNTEX-2010	<b>Solidez del color a la luz y a la intemperie: arco de Xenón</b>	grados	4	3 mínimo	Satisfactorio

5

Tabla 7: Muestra resultados de resistencias del acabado aplicada al cuero terminado, se observa que cumple también las resistencias de acabado de manera satisfactoria.

10

15

20

## REIVINDICACIONES

Habiendo descrito suficientemente nuestra invención, la cual consideramos como una novedad y por lo tanto reclamamos como de nuestra exclusiva propiedad lo contenido en las siguientes cláusulas:

- 5 1.- Un nuevo proceso de pickle y curtido que comprende las siguientes etapas: a) materia prima pieles divididas a un espesor entre 1.8 – 2.0 m.m., desescaladas y rendidas, b) adicionar 50 % de agua, más 7 % de sal común (cloruro de sodio), más tiempo de 10 minutos de rodado, c) mas 1 % de ácido fórmico diluido de 1:10 y adicionado en dos partes cada 15 minutos, más tiempo de 20 minutos de rodado, d)
- 10 más 0.8 % de ácido sulfúrico diluido de 1:10 y adicionado en 3 partes cada 15 minutos, más 1 % de aceite combinación de esteres y aceites sintéticos de cadena molecular larga, más tiempo de 120 minutos de rodado hasta llegar a pH entre 2.8 – 3.0, e) adicionar al baño de pickle 2.5 – 3% glutaraldehydos modificados enmascarados, más tiempo de 120 minutos de rodado, f) mas 1 – 2 % de polímero
- 15 acrílico carboxilado con capacidad curtiente propia, más 0.5 % de aceite combinación de esteres y aceite sintéticos de cadena molecular larga, más tiempo de 70 minutos de rodado hasta que el glutaraldehido penetre en todo el espesor del cuero, g) más 1 % de sintético naftalensulfónico, más tiempo de 30 minutos de rodado, h) más 2- 4 % de curtiente sintético a base de fenoles condensados, más tiempo de 70 minutos de
- 20 rodado, i) mas 1.2 % – 1.6% de bicarbonato de sodio diluido de 1:15 adicionado en 4 partes cada 30 minutos, más tiempo de 5 – 6 horas de rodado hasta llegar a pH entre 3.8 – 4.0, j) prueba de temperatura de contracción de un pedazo de cuero (aproximadamente de 3 cm<sup>2</sup>) en agua caliente a 73°C durante 3 minutos, este no

debe sufrir daño ni encogimiento (el cuero debe mantener el área original), k) escurrido/raspado a un espesor de 1.2 – 1.4 m.m.

2.- Un nuevo proceso de acabado húmedo que requiere como materia prima cuero  
5 curtido bajo las condiciones de proceso reivindicadas en la cláusula 1 que  
comprende las siguientes etapas: a) materia prima cueros curtidos raspados entre  
1.2 – 1.4 m.m, b) más agua entre 150 – 200 % a 30°C, más 0.3 – 0.4% de ácido  
oxálico, más 0.1 – 0.2 % tensoactivo humectante aniónico, más 0.1 % de ácido  
fórmico, más tiempo de 20-30 minuto de rodado, c) escurrir agua, d) más agua 80 -  
10 100% a 30°C, más 0.5 - 1 % de aceite combinación de esteres y aceite sintéticos de  
cadena molecular larga, más 1 - 2 % polímero acrílico con excelente hidrofobicidad,  
más 2 - 3 % de resina acrílica anionica, más tiempo de 50 minutos de rodado, e)  
más 1.5 - 2% de formiato de sodio, más 1 – 2 % de neutralizante a base de ácidos  
arilsulfónicos, ácidos carboxílicos y sales sódicas, más tiempo de 90 minutos de  
15 rodado hasta llegar a un pH entre 4.6 – 4.8, f) escurrir el agua, g) más 150 -200 %  
de agua, más tiempo de 15 minutos de rodado, h) escurrir el agua, i) más agua 50 %,  
más 2 – 4% de polímero reactivo, más 2 - 4 % de copolímero obtenido de ácidos  
acrílicos, más 2 - 4% de polímero acrílico, más tiempo entre 40 – 50 minutos de  
rodado, j) mas 2 – 4 % de recurtiente sintético a base de fenoles condensados, más  
20 10 % de tara, más 5 % de mimosa, más 2 % de sintético naftalensulfónico, más 2 %  
de combinación de sulfonas aromáticas y derivados de proteínas, más 2 – 4 % de  
recurtiente resinico libre de formaldehido, más 2 – 4 % de colorante ácido, más  
tiempo de 120 minutos de rodado, k) más 60 % agua a 40°C, más 4 - 6 % de aceite

de lecitina, más 4 - 6% de aceite sulfatado y sulfitado, más 3 - 5 % de aceite sintético, más tiempo de 90 minutos de rodado; l) más 2.5 - 3 % de ácido fórmico (diluido 1:10) en 3 partes cada 20 minutos, m) más 0.5 - 1 % de aceite catiónico (diluido de 1:5 a 50°C), más tiempo de 25 minutos de rodado hasta llegar a un pH entre 3.6 - 3.8, n) escurrir agua, o) más 150 - 200 % de agua, más 0.05 - 1 % de antihongos producto ecológicamente amigable derivado de productos naturales (diluido 1:5), más tiempo entre 20 a 25 minutos de rodado, p) escurrido/ desvenado (humedad entre 48 - 50%), secado vacío entre 50 - 55°C y con tiempo de un minuto, colgado aéreo (humedad final 16 -18 %), q) suavidad, en máquina de aflojar, r) acabado flor entera utilizando productos libres de plomo y metales pesados.

3.- Un nuevo producto cuero de novillo o de becerro manufacturado por medio de los procesos reivindicados en las cláusulas 1 y 2, caracterizado porque presenta: a) temperatura de contracción 77°C, b) pH = 3.96, c) 0 % de óxido de cromo, d) formaldehído 31.92 mg/kg, e) plomo < 0.81 mg/kg, arsénico < 2.68 mg/kg, cadmio < 0.34 mg/kg, f) pentaclorofenol < 4.04 mg/kg, tetraclorofenol < 2.24 mg/kg, g) compuestos de azocolorantes: o-toluidina ND (No detectable), 4-cloroanilina ND (No detectable), 2-naftilamina ND (No Detectable), 1-naftilamina 3 ND (No Detectable), 4,4 -oxidianilina 3 ND (No Detectable), bencidina ND (No Detectable), 4,4-metilendianilina ND (No Detectable), 4,4- metilen-bis(2-metilanilina) ND (No Detectable), 3,3-dimetilbencidina ND (No Detectable), 4,4-metilen-bis(2-cloroanilina) ND (No Detectable), 3,3-dimetoxibencidina ND (No Detectable), h) resistencia a la tensión 289 kg/cm<sup>2</sup>, i) resistencia al desgarre 13,2 kg, j) ruptura de flor 7,8 mm, k)

resistencia a la flexión; (seco a 48,000 ciclos) sin daño, (húmedo a 18,000 ciclos) sin daño, l) adherencia del acabado 7.79 N/cm, m) solidez del color a la luz y a la intemperie: arco de xenón 4 grados.

- 5 4- Uso del producto cuero obtenido por el proceso de la reivindicación 1, 2 y 3 para la elaboración de calzado.

10

15

20

## RESUMEN

Se ha elaborado un producto de cuero libre de cromo, de metales pesados y de sustancias nocivas de alto impacto ecológico para la manufactura de calzado que cumplen especificaciones de resistencias físicas que favorecen la elaboración y uso de calzado. El producto obtenido es resultado del método de proceso de las etapas de pickle, curtido y acabado en húmedo en la que se utiliza como materia prima pieles de novillo o becerros. En estas etapas se utiliza una combinación de productos curtientes Glutaraldehido modificado enmascarado/polímero acrílico/fenólico, con la finalidad de obtener un curtido libre de cromo y de metales pesados, además se empieza a dar las características de cuero para calzado y se facilita la operación del raspado. El cuero curtido libre de cromo se somete al proceso de acabado húmedo utilizando una combinación de productos resinico/vegetales/polímeros/fenólico/aceites/colorantes para obtener como producto un cuero con propiedades ecológicas y de resistencias para manufactura de calzado.

5

10

15

20