

337190



B. 1967

C E R T I F I C A D O D E A D I C I O N

a favor de:

FARBWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, vormals Meister Lucius & Brtning, de nacionalidad alemana, residente en Frankfurt (M) - Hoechst (República Federal Alemana), por:

PERFECCIONAMIENTOS INTRODUCIDOS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL N° 303.128, por: "UN PROCEDIMIENTO PARA DEPIJAR PIELS Y CUEROS Y PARA RELAJAR SU ESTRUCTURA FIBROSA".

Memoria descriptiva

5 El objeto de la Patente Principal n° 303.128 está constituido por un procedimiento para quitar los pelos y abrir cueros y pieles según el cual se someten los cueros y pieles a la acción de dióxido de cloro. Es te nuevo procedimiento para quitar las estructuras anejas que contienen queratina de cueros y pieles de animales se basa en la disociación por oxidación de los enlaces de azufre de la queratina y en la sucesiva oxidación del sulfhidrilo en ácido queratinsulfónico, soluble en agua.

10 Los pelos y las estructuras anejas que contienen queratina de los cueros y pieles se separan así espontáneamente de los cueros y pieles después de una acción suficientemente prolongada del dióxido de cloro



1967

337 190

15 si se ejecuta el procedimiento en un tambor cerrado y rotatorio de abata-
nado. El procedimiento de depilación por oxidación se verifica convenientemente en presencia de agua, pudiéndose emprender por introducción de dióxido de cloro gaseoso en el baño de depilación o mediante empleo de sustancias que, en un medio acuoso y preferiblemente ácido, disocian dióxido de cloro. Como tales sustancias, se emplean en primer lugar cloritos alcalinos, y con preferencia clorito de sodio o de potasio. Preferiblemente, se trabaja con una solución acuosa ácida de los cloritos alcalinos, a temperaturas de hasta 45°C. aproximadamente y valores pH inferiores a 7, y preferiblemente inferiores a 6.

20 Trabajando así, el desprendimiento de los pelos o estructuras anejas que contienen queratina de los cueros o pieles - y respectivamente la disolución de los pelos - se verifica sólo una vez que se ha formado una suficiente cantidad de ácido queratinsulfónico. En general, se necesitan aproximadamente 1 - 2 kg de dióxido de cloro para desprender de las pieles 1 kg de pelo.

25 En la depilación por oxidación se produce cloro como producto secundario. Este cloro tiene que llenar dos funciones importantes para la obtención del cuero, y precisamente, por una parte, la cloración de la grasa natural y, por otra, la cloración del colágeno. La grasa natural clorada es emulsionada perfectamente por los ácidos queratinsulfónicos que se forman durante el proceso, de modo que en este procedimiento las pieles son desengrasadas automáticamente. La entrada del cloro en la molécula del colágeno provoca una notable consolidación de las estructuras y suprime así la temida formación de una estructura floja del grano, que, como es sabido, se produce con gran facilidad en la depilación corriente con cal y sulfuro.

30 Para una total eliminación con dióxido de cloro por el procedimiento de la Patente principal del pelo y de las estructuras anejas que contienen queratina de los cueros y pieles, es necesario transformar todo el azufre de la queratina en ácido queratinsulfónico. La conclusión de esta reacción puede ser controlada de la manera mejor por la ausencia de la conocida reacción de sulfhidrilo de la queratina con acetato de plomo, que se manifiesta con una intensa coloración negra. Este proceso de la oxidación total del azufre de la queratina dura, en general, unas 10 - 30

337 190



1967

50

horas y requiere aproximadamente 1 - 2 kg de dióxido de cloro por kilo de pelo. Una aceleración del proceso mediante una elevación de la temperatura no es apenas posible porque no pueden emplearse temperaturas superiores a 40 - 45° C., ya que de otro modo el colágeno es destruido por el ácido presente.

55

Ahora bien, se ha hecho el sorprendente descubrimiento de que no es necesario transformar en ácido sulfónico el entero azufre de la queratina, sino que basta ya la transformación en ácido sulfónico de una parte mucho menor, aproximadamente la mitad de la cantidad de azufre de la queratina para disolver en agua los pelos si, a continuación, se realiza un tratamiento con bases inorgánicas u orgánicas con valores pH superiores a 7,5, y preferiblemente superiores a 8,0. Gracias a ello, es posible separar de las pieles las estructuras anejas que contienen queratina, como la epidermis y los pelos, en un tiempo considerablemente más corto, generalmente de unas 2 - 8 horas, y en la mayoría de los casos de 3 - 5 horas. Además, se consigue con ello reducir considerablemente también la cantidad de dióxido de cloro necesaria, de modo que no se necesitan ya sino unos 0,3 - 1 kg por kilo de las estructuras anejas que contienen queratina.

60

65

Por tanto, el objeto de la presente invención está constituido por un procedimiento para la eliminación de las estructuras anejas que contienen queratina de cueros o pieles, según el cual se someten primero las pieles o cueros, en presencia de agua, a la acción de dióxido de cloro, siendo menor la duración de la acción y la cantidad del dióxido de cloro empleado en comparación con el procedimiento de la Patente principal, haciéndose actuar a continuación sobre los cueros y pieles así tratados bases inorgánicas u orgánicas.

70

75

En el proceso de oxidación acertado en comparación con el procedimiento de la Patente principal, cambia únicamente la estructura química y física de los elementos que contienen queratina de las pieles y cueros, lo cual puede advertirse claramente por la gelatinización y ablandamiento de los elementos que contienen queratina, y especialmente de los pelos. La parte de queratina que ha pasado a solución sigue siendo muy pequeña en este momento del procedimiento y la reacción al acetato de plomo es



E.B. 1967

337 190

80 claramente positiva debido a los grupos de sulfhidrilo todavía presen-
tes en los elementos de queratina aun sin disolver. Sólo después del
tratamiento, que se realiza a continuación, con bases inorgánicas u
orgánicas se separan en corto tiempo de las pieles y cueros los ele-
mentos que contienen queratina, como epidermis y pelo, y se disuelven
85 en el baño alcalino.

Para el tratamiento de los cueros y pieles con dióxido de cloro,
se puede hacer actuar sobre los cueros y pieles húmedos el dióxido de
cloro gaseoso, convenientemente con exclusión de oxígeno, para reducir
el peligro de una explosión, y preferiblemente en mezcla con un gas
90 inerte, como por ejemplo dióxido de carbono o nitrógeno. En la práctica,
sin embargo, se hará actuar convenientemente en un baño acuoso el dióxi-
do de cloro sobre los cueros o pieles. Para la ejecución práctica de es-
te tratamiento con dióxido de cloro, se puede introducir el dióxido de
cloro gaseoso en un medio acuoso que contiene los cueros y pieles para
95 tratar. El dióxido de cloro gaseoso puede ser obtenido fácilmente en
un equipo adecuado mediante acidificación de una solución de clorito
alcalino, por reducción de ácido cloroso o de sus sales mediante ade-
cuados agentes de reducción, como por ejemplo ácido sulfuroso o ácido
oxálico, o por la acción de ácido sulfúrico concentrado sobre cloratos
100 alcalinos. Es conveniente la obtención de dióxido de cloro partiendo
de ácido clórico y ácido oxálico, presentándose como producto de oxida-
ción del ácido oxálico dióxido de carbono que diluye el dióxido de clo-
ro gaseoso, explosivo, de modo que éste puede ser manipulado con menos
peligro. La corriente de dióxido de cloro gaseoso es conducida por una
105 tubería de distribución al baño de depilación, eventualmente junto con
un gas indiferente, como por ejemplo nitrógeno o dióxido de carbono, co-
mo medio de dilución. El baño de depilación no tiene que ser alcalino y
su valor pH tiene que ser inferior a 7,0 y, en general, puede hallarse
entre 7,0 y 6,0.

110 En muchos casos - por razones de una mayor sencillez de manejo - es
conveniente emplear para la ejecución del proceso de oxidación en medio
acuoso, en lugar de dióxido de cloro gaseoso, soluciones acuosas de sus-
tancias de las cuales puede disociarse dióxido de cloro. Como sustancias

337 190



1967

115 disociadoras de dióxido de cloro son particularmente adecuadas las sales
solubles en agua del ácido cloroso, y ante todo los cloritos alcalinos.
Por razones de economía, se emplean con preferencia el clorito de sodio
o el clorito de potasio. Las soluciones acuosas de estas sustancias
desarrollan al acidificarse - y respectivamente a valores pH inferiores
a 6,5 y particularmente inferiores a 6,0 - tanto más dióxido de cloro
120 cuanto más bajo es el valor pH.

Con este procedimiento del tratamiento con dióxido de cloro en el
cuadro del procedimiento de depilación según la presente invención, se
emplea en general un baño ácido con valores pH hasta 6,5 aproximadamente,
y preferiblemente de 1,5 - 3,5 para conseguir un desarrollo uniforme y no
125 demasiado violento y una acción que dure cierto tiempo prolongado del
dióxido de cloro sobre los cueros y pieles para tratar. Sin embargo, en
principio es también posible regular los baños de tratamiento sobre valo-
res ácidos de pH fuera del campo mencionado. Al elegirse más altos valo-
res de pH, se produce en general, forzosamente, un descenso del valor pH
en el transcurso del tratamiento debido al ácido clorhídrico y al ácido
130 clórico que se forman durante el tratamiento. Si se emplean valores de
pH inferiores a 1,5 existe el peligro de que el desarrollo de dióxido de
cloro se verifique con demasiada violencia y que, por tanto, el dióxido
de cloro salga del baño demasiado rápidamente y en parte sin utilizar.

135 Para la regulación del valor pH ácido del baño de tratamiento, pue-
den emplearse ácidos inorgánicos u orgánicos cualesquiera que se compor-
ten de manera indiferente frente al dióxido de cloro. Por razones de eco-
nomía, se emplean con preferencia ácidos inorgánicos, como ácido sulfúrico,
ácido clorhídrico o ácido fosfórico. Sin embargo, pueden emplearse también
140 ácidos orgánicos, como por ejemplo ácido fórmico, ácido acético, ácido
láctico, ácido glicólico, ácido benzolsulfónico o ácido naftalinsulfónico.
Además, pueden emplearse también mezclas de distintos ácidos. Cuando se
emplean ácidos inorgánicos fuertes, puede eventualmente velarse, mediante
la adición de sales-tampón, por que el desarrollo de dióxido de cloro no
145 se verifique con demasiada rapidez. Eventualmente, pueden también emplear-
se, además, sales ácidas, como por ejemplo fosfato sódico primario o sul-
fato sódico primario, o también mezclas ácidas tampón, como por ejemplo
una mezcla de acetato sódico y ácido mineral.



337190

150 La cantidad de baño para emplear en la ejecución de la oxidación
en fase acuosa es, en general, del 10 - 500% aproximadamente, referida
al peso de los cueros y pieles reblandecidos. La cantidad óptima de
baño depende, ante todo, de la clase de ejecución del procedimiento. En
la depilación en foso, tienen que emplearse, en general, cantidades re-
lativamente grandes de agua, porque el material tiene que estar cubier-
155 to por completo por el líquido de depilación. La cantidad de agua depen-
de aquí, esencialmente, de las dimensiones y de la forma del foso. En
el método de oxidación en tambor cerrado - empleado prácticamente con
más frecuencia y con preferencia - es posible arreglarse con relativa-
mente menos baño, y precisamente con un 10 - 100%, y preferiblemente en
160 30 - 70% referido al peso de los cueros y pieles reblandecidos.

Para la ejecución de la oxidación con dióxido de cloro en el cuadro
del procedimiento de depilación según la presente invención, se hace ac-
tuar el dióxido de cloro durante varias horas sobre los cueros o pieles en
reposo o en movimiento, preferiblemente a temperatura ambiente o también
165 a temperaturas más bajas o un poco superiores. Las temperaturas que enton-
ces se mantienen influyen en el tiempo de desarrollo del proceso de oxi-
dación. A temperaturas muy bajas, por ejemplo inferiores a 8°C., el pro-
ceso de oxidación se verifica demasiado lentamente, de modo que no se
trabaja ya, prácticamente, de forma económica. A temperaturas demasiado
170 elevadas, por ejemplo superiores a 50°C., existe el peligro de un dete-
rioro del colágeno de la piel, de modo que no es fundamentalmente posible
el empleo de temperaturas superiores, por ejemplo, a 45°C. En la práctica,
en la mayoría de los casos, se emplean temperaturas comprendidas entre
aproximadamente 10°C. y 40°C. En principio, la depilación con dióxido de
175 cloro puede ser ejecutada también a una temperatura superior a 50°C. si
previamente se trata el colágeno con materias curtientes, por métodos
conocidos, haciéndolo así insensible al calor dentro de amplios límites.

La duración de la acción del dióxido de cloro necesaria para la eje-
cución de la oxidación por el procedimiento de depilación según la pre-
180 sente invención depende, en primer lugar, de la clase de los cueros y pie-
les para tratar y, además y ante todo, de la concentración a la cual el
dióxido de cloro es empleado en el baño acuoso. Si el dióxido de cloro es

337 190



1957

185 empleado a una elevada concentración, la oxidación se verifica más rápidamente que con una mayor dilución. Trabajando en tambor en las condiciones empleadas con preferencia en la práctica - por ejemplo a temperaturas de aproximadamente 25 - 38°C. y con una cantidad de baño de aproximadamente el 30 - 70% (referido al peso de los cueros y pieles ablandados), una cantidad de dióxido de cloro del 0,3 - 3,0% (referida al peso de los cueros y pieles reblandecidos) y un número medio de revoluciones del tambor de aproximadamente 5-12 revoluciones por minuto - se puede contar en general con que el proceso de oxidación ha concluido a las 2-8 horas aproximadamente, según la clase de los cueros y pieles para depilar. En la práctica, se regularán las condiciones de oxidación - es decir la temperatura, la cantidad de agua, la cantidad de dióxido de cloro y el número de revoluciones del tambor - de modo que resulte un tiempo de oxidación de 4 horas aproximadamente.

190 Los datos anteriores corresponden a las condiciones normales de la práctica. Sin embargo, dichos datos no significan limitación alguna de la invención. En la elaboración de productos naturales, no pueden establecerse condiciones de procedimiento de validez general debido a la estructura variable de tales productos. Más bien, las condiciones tienen que ser adaptadas a los requisitos prácticos de cada caso y ser probadas en cada caso mediante un ensayo preliminar de orientación. Así, por ejemplo, en el caso de pelos o cerdas extremadamente fuertes, puede perfectamente ser posible y necesario un tiempo de oxidación superior a los valores indicados y que no conduzca a inconveniente o deterioro alguno de los cueros o pieles tratados. Por otra parte, el fin del procedimiento según la invención es el de acortar en lo posible el proceso de depilación. Por tanto, se regulará el tratamiento por oxidación de modo que resulte lo más corto posible.

200 El tratamiento de oxidación puede ser concluido cuando, con un subsiguiente tratamiento alcalino relativamente corto y suave, los pelos u otras estructuras anejas para eliminar que contienen queratina se separan fácil y limpiamente de los cueros y pieles. El tratamiento de oxidación con dióxido de cloro tiene que ser interrumpido antes de que cese la coloración negra en la reacción de sulfhidrilo con acetato de plomo. En general, el tratamiento de oxidación requerirá unas 2-8 horas. En la



337 190

mayoría de los casos, es suficiente un tratamiento de aproximadamente 3-5 horas.

220 Cuando el proceso de oxidación en el procedimiento de depilación de la presente invención es ejecutada con soluciones acuosas que contienen sustancias disociadoras de dióxido de cloro, es en general suficiente emplear estas sustancias en una cantidad de aproximadamente 0,5 - 5%, referido al peso de los cueros o pieles en bruto. Esta indicación de cantidad sirve
225 únicamente de orientación y no tiene que constituir limitación alguna de la invención, sino que, más bien, es perfectamente posible emplear mayores cantidades, aunque naturalmente, por razones de economía, se mantendrá lo menor posible la cantidad de sustancias que disocian dióxido de cloro. En principio, es también posible emprender el tratamiento de oxidación, en
230 el procedimiento de depilación de la presente invención, según un procedimiento que en la lengua alemana se llama "Schwoeden". En tal caso, se aplica sobre el cuero o la piel una papilla acuosa que contiene la sustancia que disocia el dióxido de cloro. Puede entonces ser necesario emplear incluso cantidades superiores de hasta el 30% (o incluso más), referido al peso de los cueros y pieles, de sustancias que disocian dióxido de cloro.

235 Una vez concluido el tratamiento de oxidación con dióxido de cloro, se someten los cueros o pieles a la acción de bases inorgánicas u orgánicas. Pueden para ello emplearse bases inorgánicas cualesquiera, como por ejemplo hidróxido de calcio, hidróxido de sodio o hidróxido de potasio, o, preferiblemente, carbonato de sodio o carbonato de potasio, o los correspondientes bicarbonatos, así como amoníaco o bases orgánicas, como por ejemplo metilamina, etilamina, mono-, di- o trietanolamina y similares. En principio, es también posible emplear álcalis reductores u oxidantes, como por ejemplo sulfuros alcalinos o hipocloritos alcalinos, para el tratamiento
240 alcalino ulterior. Debido al hinchamiento de los cueros y pieles que se produce con elevados valores pH, se evitará, en general, emplear baños demasiado alcalinos.

245 Para el tratamiento alcalino ulterior, al realizarse el tratamiento de oxidación en tambor, que representa el modo de trabajo empleado con más frecuencia, o también al realizarse el tratamiento en foso, se regula el
250 baño, una vez concluida la oxidación, sobre valores pH de 7,5 por lo menos,

337 190



Ed. 1961

255 y convenientemente superiores a 8,0 mediante la adición de bases inorgánicas u orgánicas. No existe en sí limitación alguna del valor pH hacia arriba, si no se quiere evitar el hinchamiento de los cueros que se produce en un medio más fuertemente alcalino. El tratamiento con bases inorgánicas u orgánicas es, por tanto, realizado convenientemente en el campo débilmente alcalino de un pH de hasta 11 aproximadamente. Preferiblemente, el baño es regulado sobre valores pH del campo comprendido entre aproximadamente 8,0 y 9,5.

260 Una vez se ha emprendido la oxidación por el procedimiento de aplicación de papilla de depilación (Schwoede-Verfahren), se puede aplicar sobre los cueros o pieles una solución de las bases inorgánicas u orgánicas, y eventualmente tratar también los cueros o pieles con amoníaco gaseoso, o ponerlas convenientemente en un baño que contenga las bases inorgánicas u orgánicas. La duración del tratamiento de los cueros y pieles con bases orgánicas o inorgánicas puede ser relativamente corta. Sin embargo, hay que velar por que las estructuras anejas que contienen queratina, y que hay que separar, se empapen por completo de solución alcalina y respectivamente de la solución de las bases orgánicas. En general, se produce ya al poco tiempo - después de unos 10 - 20 minutos - una separación de las estructuras anejas que contienen queratina de los cueros y pieles, y respectivamente una disolución de las mismas, como pelos, escamas y similares, en la solución acuosa alcalina.

275 Mientras que los ácidos queratinsulfónicos completamente oxidados, tales como se forman en el procedimiento de depilación según la Patente principal, no pueden ya ser precipitados por ácidos en sus soluciones acuosas, se puede fácilmente volver a separar mediante adición de ácidos la cantidad principal de todos los elementos de queratina separados que han sido disueltos por el procedimiento de la presente invención. De este modo, se consigue separar con especial facilidad el agua residual de la depilación de la cantidad principal de las sustancias orgánicas disueltas; Ya en el procedimiento de depilación de la Patente principal, las condiciones de las aguas residuales se presentan considerablemente más favorables que en el procedimiento clásico de depilación con hidróxido de calcio y sulfuro de sodio. Las aguas residuales de la depilación con dióxido de cloro no son venenosas y los peces las toleran dentro de amplios límites.

337 190



Además, se presentan en cantidades considerablemente inferiores a las del procedimiento de depilación con hidróxido de calcio y sulfuro de sodio. Desde luego, en su forma no clarificada contienen todavía en disolución toda la queratina y requieren por tanto todavía una considerable cantidad de oxígeno en una purificación biológica espontánea.

Por el contrario, por el procedimiento según la presente invención se consigue precipitar con medios sencillos tanto los elementos de queratina de la solución de depilación como los otros productos químicos que quedan en las aguas residuales de curtición. Esto se consigue de la mejor manera reuniendo las aguas ácidas residuales de picklaje (tratamiento con sal y ácido de las pieles encaladas), de curtición, de teñido y de engrase con la solución alcalina de depilación tal como se obtiene en el procedimiento de la presente invención. El sulfonato de queratina disuelto posee, en forma ácida, un carácter marcadamente catiónico y revela una estructura esponjosa con propiedades de intercambio aniónico. Por tanto, puede absorber todos los productos químicos aniónicos, eliminándolos así del agua residual.

Como es fácil comprender, el efecto de blanqueo provocado por el dióxido de cloro en los pigmentos colorantes de los pelos y de las raíces de los pelos, constituidos por melaninas fenólicas, es mayor en la total oxidación del azufre de la queratina que en el nuevo procedimiento de la presente invención, que ahorra tiempo y dióxido de cloro. Se añade a ello que las melaninas fenólicas se tiñen de oscuro en solución alcalina. A consecuencia de ello, vuelve a perderse el color claro preferido de las pieles depiladas con dióxido de cloro solamente. Para volver a eliminar de las pieles este color y eventualmente los pelos que aún hubieran podido quedar en ellas, se añade convenientemente al baño de picklake que precede corrientemente cada curtido al cromo - y que corrientemente se compone de ácido en cantidades de aproximadamente 0,5 - 2%, sal de cocina en cantidades de aproximadamente un 5 - 15% y agua en cantidad de aproximadamente un 30 - 200% (referido al peso de los cueros o pieles ablandados) otro poco de dióxido de cloro o de una sal que disocie dióxido de cloro y se abatana durante una hora más en el tambor de curtido. Para este tratamiento ulterior con dióxido de cloro, basta generalmente una cantidad de aproximadamente 0,1 - 0,4% (referido al peso de los cueros y pieles ablandados), y respecti-

337 190



1967

325 vamente la correspondiente cantidad de sales que disocian dióxido de cloro. Esta pequeña cantidad de dióxido de cloro se gasta muy rápidamente y les devuelve a los cueros depilados su color claro. Naturalmente, este tratamiento ulterior con pequeñas cantidades de dióxido de cloro o de sustancias que disocian dióxido de cloro puede también ser realizado separadamente del tratamiento de picklaje, en una operación especial. A continuación, puede realizarse como de costumbre el curtido al cromo, por ejemplo mediante adición al baño de picklaje de un sulfato básico de cromo, como
330 por ejemplo un 2 - 6% de Cr_2O_3 , acabándose de curtir por los procedimientos conocidos.

335 Por el procedimiento de la presente invención, es por primera vez posible obtener de manera sencilla, en 10 - 15 horas solamente, un cuero acabado de curtir partiendo de una piel en bruto salada. Todas las operaciones pueden ser ejecutadas en dicho tiempo en el mismo tambor de abatanado, empleando las pieles brutas descarnadas preliminarmente y saladas en el matadero, sin tener que hacerlas pasar otra vez por otro recipiente. Según el nuevo procedimiento, es necesario únicamente un doble cambio de baño y todos los productos químicos y adiciones pueden ser añadidos en
340 forma líquida durante la rotación del tambor. Los baños acuosos que tienen que ser desechados cada vez entre las distintas operaciones pueden ser descargados por una tapa de corredera accionable electrónicamente. De este modo, es posible, mediante un mando programado, hacer completamente automático el entero procedimiento.

345 Ejemplo 1

4 pieles de buey o vaca norteamericanas, negras y blancas, de un peso en sal de 102 kgs. son reblandecidos, depiladas y curtidas de la siguiente manera, en 14 horas y 3 operaciones, en un tambor de abatanado.

a) Baño ácido de reblandecimiento

350 Se introducen las pieles saladas en el tambor de abatanado y se reblandecen durante 3 horas con 300 l. de agua de 20°C. y 2,5 kgs. de ácido sulfúrico concentrado, a 3 revoluciones por minuto del tambor. Después de dicho tiempo, se descarga el baño.

b) Depilación

355 Se añaden al tambor de abatanado 50 l. de agua, 5 kgs. de sal de cocina, 0,3 kg. de ácido sulfúrico concentrado y 3 kgs. de solución de clorito só-



1967

337 190

360

dico al 30% y se sigue abatanando durante 3 horas, gastándose por completo el dióxido de cloro y el cloro que se han formado. El espacio de aire del tambor está libre de gas después de dicho tiempo y los pelos se encuentran gelatinizados y teñidos de pardo, pero siguen todavía adheridos a las pieles. La reacción de cisteína con acetato de plomo produce todavía una evidente coloración negra. El baño no tiñe ya sino de un color débilmente azul el papel de almidón y yoduro de potasio. El valor pH del baño de oxidación sube, durante el tratamiento con dióxido de cloro, de un pH inicial de 2,0 a 2,8 y la temperatura sube a 38°C.

365

Para eliminar los pelos oxidados, se añaden 50 l. de agua de 15°C. que contiene 2 kgs. de sosa, por el eje hueco del tambor, y se sigue abatanando durante 30 minutos. Por esta operación, la epidermis y los pelos se separan del cuero. El cuero toma entonces un color pardo claro.

370

El valor pH inicial del baño alcalino, de 8,5, baja durante este proceso de separación a 8,0, porque desde el interior del cuero depilado se difunde hacia fuera un poco de ácido.

c) Picklaje y curtición

375

Después de descargar la solución de depilación, se añaden 100 l. de agua, 10 kgs. de sal de cocina, 0,2 kgs. de ácido fórmico al 85%, 0,6 Kgs. de ácido sulfúrico concentrado y 1 kg. de una solución de clorito sódico al 30% y se trata la piel en esta solución durante otra hora y media. Al final de este tratamiento, todo el cloro, y el dióxido de cloro están gastados y los cueros depilados han tomado un color claro. El valor pH del baño es de 2,5 y su temperatura es de 28°C.

380

A esta solución se le añade un 10% de un sulfato de cromo, que contiene un 30% de Cr_2O_3 , que se autoneutraliza y se sigue abatanando durante otras 6 horas. Después de este tiempo, los cueros están bien curtidos y resistentes a la cocción. El valor pH de la solución al final de este tratamiento es de 3,2 y la temperatura final es de 25°C.

385

Ejemplo 2

390

Se reblandecen durante 24 horas en un recipiente vertical 3 pieles de serpiente, secadas al aire, de un peso en seco de 752 g. con 7,5 litros de agua, con adición de 20 g. de sosa como acelerador de reblandecimiento, hasta que la piel se encuentra uniformemente reblandecida y tiene un tacto suave.

337 190



1967

395 A continuación, se abatanana la piel en un tambor rotatorio con
3 l. de agua y se introducen en el espacio del tambor que se halla sobre
el líquido 21 g. de dióxido de cloro gaseoso por el eje hueco. El dióxi-
do de cloro gaseoso puede ser arrastrado desde una solución acuosa de
dióxido de cloro al 5% obtenida como producto intermedio en la fabricación
de clorito, por lento calentamiento a 50°C con simultánea conducción de
400 una corriente de dióxido de carbono, o producido por métodos conocidos me-
diante acidificación de una solución de clorito alcalino y respectivamen-
te reducción de una solución de clorato alcalino con ácido oxálico.

En la rotación del recipiente, el espacio llenado de aire del tambor
es lavado constantemente por el baño, de modo que el líquido se satura
rápidamente de dióxido de cloro.

405 Se hace girar la piel durante 24 horas a 25°C. El dibujo de la ser-
piente, constituido por melaninas, es blanqueado dentro de amplios límites,
de modo que en este estado aparece en forma de pigmentación residual parda
clara bajo las escamas de queratina sin disolver.

410 Entonces, se añaden aprox. 10 g. de solución de sosa cáustica al 40%
y se sigue abatanando durante 30 minutos. Las escamas sulfonadas se sepa-
ran muy rápidamente y el dibujo vuelve a aparecer de un color algo más
intenso.

415 Muchas veces, para la producción de cuero de reptil para prendas
de gran superficie, se desea una eliminación total del dibujo. Para ello,
se exponen las pieles de serpiente, así descamadas por oxidación, a un
nuevo tratamiento con dióxido de cloro.

420 Para ello, después de descargar la solución alcalina que contiene
las escamas, se les añaden a las pieles de serpiente 4,5 litros de agua,
5 g. de ácido sulfúrico y 150 g. de sal de cocina, introduciéndose por
el eje hueco, en el transcurso de 8 horas, otros 20 g. de dióxido de clo-
ro de la manera anteriormente descrita. De este modo, se eliminan por
completo los pigmentos que contienen queratina de la piel y las pieles
de serpiente toman un color blanco puro.

425 Después de este tratamiento, las pieles de serpiente pueden ser cur-
tidas por los procedimientos conocidos con materias curtientes al cromo o
con alumbre teñidas y tratadas ulteriormente.

337 190



Lb. 1961

Ejemplo 3

Se depilan 3 pieles de oveja con una máquina de esquila en húmedo a una profundidad de corte de 3 mm., pudiéndose vender la lana así obtenida como lana esquilada particularmente fina.

430 La lana residual adherida al cuero y la epidermis que contiene queratina son eliminadas de la piel de la manera descrita a continuación:

Se abatanan durante 5 horas las pieles con 5 l. de agua, 50 g. de ácido sulfúrico, 500 g. de sal de cocina y 230 g. de clorito sódico. La temperatura del baño sube entonces de 20 a 37°C. y el valor pH es de 2,5. 435 Después de este tiempo, la solución se encuentra libre de dióxido de cloro y los pelos residuales muestran un avanzado grado de gelatinificación. Mediante adición de 150 g. de monoetanolamina, los pelos y la epidermis se desprenden dentro de 15 minutos casi cuantitativamente de la piel, al 440 continuar el abatanado, y las pieles de oveja revelan un buen grado de desengrase y una notable compacidad de la estructura, normalmente esponjosa.

Para destruir los pocos pelos de fondo que han quedado, se descarga el primer baño de depilación, grasiento, en el cual los pelos pueden ser coagulados por acidificación; las pieles son sometidas a continuación 445 en el mismo tambor de abatanado, a un tratamiento ulterior de 2 horas con 30 g. de clorito sódico en 5 l. de agua, 25 g. de ácido sulfúrico y 250 g. de sal de cocina. Las pieles así depiladas son de un color blanco puro, se encuentran completamente sin pelos y muestran un grano excelente.

450 A consecuencia de la cloración de la grasa natural que se verifica como producto secundario, el contenido de grasa de las pieles baja del inicial 28 - 30% a 8,5 - 11%, lo cual es de atribuir a la mejor emulsiónabilidad de las grasas cloradas.

Las pieles pueden ser curtidas, engrasadas y adobadas por los procedimientos conocidos, siendo particularmente ventajosa su buena posibilidad 455 de pulimentación, que no poseen las pieles de oveja depiladas por el procedimiento al hidróxido de calcio y sulfuro.

Ejemplo 4

460 Una ligera piel de buey ó vaca de aproximadamente 20 kg. de peso se introduce en un foso que, referido al peso de la piel, contiene 500% de

337 190



465 agua de una temperatura de 30°C. El baño se regula a un valor pH 3,5 - 4,0
y se introduce dióxido de cloro en estado gaseoso a través de una tubería
de distribución durante 4 a 6 horas. La cantidad de dióxido de cloro intro-
ducido no debería exceder de 11 litros por hora para no sobrepasar la so-
lubilidad de dióxido de cloro en agua que es aproximadamente de 5 g/l con
el gasto simultáneo de 50 - 60% del dióxido de cloro por parte de la quera-
tina de los pelos. El dióxido de cloro se obtiene a partir de una solución
acidificada de clorito de sodio por adición de un ácido y es arrastrado con
470 la ayuda de una corriente continua de nitrógeno gaseoso como medio de dilu-
ción indiferente. Del mismo modo puede emplearse la corriente de una mezcla
de dióxido de cloro y dióxido de carbono, obtenida a partir de clorito de
sodio con la adición de ácido oxáldico.

475 El efecto de blanqueo del dióxido de cloro se manifiesta ya después
de una acción de tres horas; después de 4 a 6 horas los pelos están fuer-
temente atacados. En esta fase de operación se introduce un pequeño trozo
de la piel tratada en una solución alcalina de 1%, preferiblemente de
carbonato de sodio. Los pelos oxidados deben disolverse dentro de 15 minu-
tos, en caso contrario el tratamiento con dióxido de cloro es continuado
480 por 1 - 2 horas y la prueba se repite. Si la prueba es positiva, se inte-
rrumpe la introducción de dióxido de cloro y el baño se regula a un valor
pH 7.5 - 8.5 con un álcali preferiblemente carbonato de sodio. Después
de ésto, los pelos disuelven por completo dentro de 15 a 30 minutos. Un
movimiento de la piel es ventajoso. La piel depilada así obtenida toma un
color ligeramente amarillo hasta pardo durante el tratamiento intermedia-
485 rio débilmente alcalino debido a la presencia de los grupos fenólicos de
los pigmentos de los pelos. Para la obtención de cueros de color oscuro
o amortiguado es posible continuar del modo acostumbrado el tratamiento
de la piel depilada. Para obtener pieles puramente blancas tales como se
necesitan para cueros claros tratados con anilina se acidifica el baño de
490 nuevo a un valor pH 3,5 - 4 y otra vez se introduce dióxido de cloro du-
rante una hora. Se obtiene una piel de color blanco puro y bien desengra-
sada cuyas arrugas de grasa han sido suprimidas ampliamente.

Ejemplo 5

495 Una piel de ternera empapada en un baño ácido que, en estado reblan-
decido, tiene un peso de aproximadamente 8 kg., se suspende aún en estado



337 190

húmedo en una cámara que puede cerrarse herméticamente y que está provista de una tubería de alimentación y de salida para gas. Después de cerrar la cámara se sustituye primeramente por nitrógeno el aire presente. Luego se conduce una corriente uniforme de una mezcla de gases constituida por una parte por volumen de dióxido de cloro y por una parte por volumen de nitrógeno durante 4 horas y a una temperatura de 20°C. La cantidad de dióxido de cloro no debería exceder de 6 litros por hora. El dióxido de cloro es obtenido de una solución acidificada de clorito de sodio y arrastrado con la ayuda de nitrógeno que sirve de gas inerte. Al cabo de 4 horas los pelos están fuertemente blanqueados y fuertemente perjudicados. Para controlar el grado en que el pelo ha sido dañado se introduce un pequeño trozo de la piel en una solución de bicarbonato de sodio de 2%. Los pelos deben disolverse por completo dentro de 10 minutos; en caso contrario el tratamiento con dióxido de cloro es proseguido por una hora. Si el resultado es positivo, se expulsa por la introducción de nitrógeno la mezcla de gases que se halla en la cámara, y la piel se trata a una temperatura de 20°C. en un tambor que referido al peso de la piel reblandecida, contiene el 100% de un baño que ha sido ajustado a un valor pH 7,5 - 8.5 por medio de bicarbonato de sodio. Dentro de 10 - 20 minutos los pelos se disuelven por completo. La piel así obtenida toma un color ligeramente amarillo durante el tratamiento intermediario alcalino debido a los pigmentos de los pelos y puede elaborarse según los métodos corrientes tales como el picklaje, la curtición, etc. en el baño depilador o en un baño fresco. Para conseguir una piel de color blanco puro, tal como se prefiere para la obtención de cueros tratados con anilina, la piel es tratada ulteriormente en un baño de picklaje con la adición de 0.5 a 1% de clorito de sodio. Igualmente la piel puede ser introducida de nuevo en la cámara arriba descrita, donde, después de expulsar el aire mediante la introducción de nitrógeno, es blanqueada otra vez durante 1/2 a 1 hora por introducción de aproximadamente 6 litros de dióxido de cloro gaseoso para obtener una piel puramente blanca que puede emplearse también para la fabricación de cueros muy claros colorados con anilina.

Esta solicitud corresponde a la presentada en Alemania el 25 de Febrero de 1.966, bajo el número F 48 521 IVc/28a, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto de la propiedad Industrial y del ar-

337 190



1967

título 4º del Convenio de la Unión.

REIVINDICACIONES

- 535 1). Perfeccionamientos introducidos en el objeto de la patente principal nº 303.128 por: Un procedimiento para depilar pieles y cueros y para relajar su estructura fibrosa, caracterizados por el hecho de que los cueros o pieles son sometidos primero a la acción de dióxido de cloro, realizándose el tratamiento con dióxido de cloro no ya hasta la separación de las estructuras anejas que contienen queratina, sino únicamente hasta su gelatinificación y ablandamiento, emprendiéndose a continuación un tratamiento con bases inorgánicas u orgánicas con valores pH superiores a 7,5, y preferiblemente superiores a 8,0, hasta la separación de las estructuras anejas que contienen queratina.
- 540 2). Perfeccionamientos según la reivindicación 1), caracterizados por realizarse el tratamiento con dióxido de cloro en medio acuoso ácido, con empleo de sustancias que disocian dióxido de cloro.
- 545 3). Perfeccionamientos según las reivindicaciones 1) y 2), caracterizados por emplearse cloritos alcalinos como sustancias disociadoras de dióxido de cloro.
- 550 4). Perfeccionamientos según las reivindicaciones 1) a 3), caracterizados por realizarse el tratamiento con dióxido de cloro en medio acuoso con valores pH de 1,5 - 4.
- 555 5). Perfeccionamientos según las reivindicaciones 1) a 4), caracterizados por someterse los cueros y pieles durante 2 - 8 horas, y preferiblemente durante 3 - 5 horas, a la acción de dióxido de cloro.
- 560 6). Perfeccionamientos según las reivindicaciones 1) a 5), caracterizados por hacerse actuar sobre los cueros y pieles dióxido de cloro en cantidades de un 0,3 - 3%.
- 7). Perfeccionamientos según las reivindicaciones 1) a 6), caracterizados por realizarse el tratamiento con bases inorgánicas u orgánicas con valores pH comprendidos entre 8,5 y 9,5.
- 8). Perfeccionamientos según las reivindicaciones 1) a 7), caracterizados por someterse nuevamente los cueros o pieles tratados con bases inorgánicas u orgánicas a la acción de pequeñas cantidades, preferiblemente de un 0,1 -



337 190

565 0,4% aproximadamente (referido al peso de los cueros y pieles reblan-
decidos), de dióxido de cloro.

9). PERFECCIONAMIENTOS INTRODUCIDOS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCI-
PAL N° 303.128 por: "UN PROCEDIMIENTO PARA DEPILAR PIELES Y CUEROS Y
PARA RELAJAR SU ESTRUCTURA FIBROSA".

570 Esta Memoria consta de dieciocho hojas foliadas y mecanografiadas
por un sólo lado de sus caras.

Madrid, 23 de Febrero de 1.967