



19	ES	11	NUMERO	447475	10	A1
		21				
		22	FECHA DE PRESENTACION	29 Abril 1976		

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
22901 A/75	30 Abril 1975	Italia
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C14C	
64 TITULO DE LA INVENCION		
"PROCEDIMIENTO DE CURTIDO-TEÑIDO-ENGRASADO DE PIELES ANIMALES EN RECIPIENTES SOMETIDOS A PRESION"		
71 SOLICITANTE (S)		
Don Fabio Tombetti		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
20052 Monza (Italia), "La Quercia" Viale Brianza, 29		
72 INVENTOR (ES)		
El solicitante		
73 TITULAR (ES)		
/		
74 REPRESENTANTE		
Don Pedro Feliu Mañá		

Las fases principales de los procedimientos de curtido de las pieles cualesquiera que sean su origen y naturaleza, se realizan en recipientes consistentes en tinas de cemento o material sintético, o bien en devanaderas, cuyo recipiente es fijo, mientras gira una especie de molino aplicado a los bordes de la propia cuba, o finalmente en cubas cilíndricas de madera, acero inoxidable o material sintético, que giran en torno a su eje. Últimamente se han propuesto también recipientes con una estructura sustancialmente análoga a la de la hormigonera tradicional.

En todos los casos se pretende expresamente que las diferentes operaciones, que se desarrollan en estos recipientes, se realicen de manera que pueda conseguirse un efecto óptimo sobre la calidad de la piel producida, en el menor tiempo posible.

La simultaneidad de estos dos resultados permite mantener dentro de un mínimo, los costes de inversión y su amortización.

- Los elementos, que contribuyen a diferenciar las características del producto acabado, son, en su técnica convencional:
- 1 - Velocidad de rotación de la cuba, o de la devanadera u hormigonera;
 - 2 - Capacidad y, por consiguiente, dimensiones de estos recipientes, por cuanto una variación de las medidas supone una variación de la altura de caída de las pieles y agitación correspondiente de las mismas;
 - 3 - El material, con que se construyen estos recipientes, la forma de los mismos, la forma y el número de los elementos complementarios aplicados en el interior de los propios recipientes y necesarios para obtener una agitación uniforme de las propias pieles;
 - 4 - Concentración del baño, en el que se encuentran las pieles;
 - 5 - Temperatura del baño.

Sobre estas bases se han orientado y desarrollado los diferentes estudios e investigaciones tendentes a la obtención de una cuba o recipiente de cualquier medida ó forma, si bien capaz de permitir una producción rápida y constante de una piel, apreciada en todos los aspectos, comerciales y tecnológicos.

Muy interesante desde el punto de vista productivo y de los costes industriales es la aceleración de las diferentes operaciones de curtido, en el sentido más general, desde la calera al teñido y engrasado.

Esta aceleración se ha conseguido hasta la fecha en parte, aplicando diferentes sistemas.

- aumento de la velocidad de rotación de las cubas;
- concentración óptima de los baños;
- aumento de su temperatura.

Aun cuando estas medidas facilitan una cierta aceleración de los tiempos de curtido y de manipulación, sin embargo, el producto acabado presenta un decidido empeoramiento en lo que se refiere a la solidez de la fibra, así como a un vaciado de las partes más blandas de la piel; en definitiva, un empeoramiento indudable de la calidad del material elaborado.

Tanto el curtido al cromo, como el vegetal, así como otros tipos de curtidos, efectuados en cubas giratorias a velocidad elevada, han demostrado que el producto acabado era de calidad más degradada, demostrada en una neta reducción de los valores de solidez de la flor, de su resistencia, así como en un marcado empeoramiento de las partes más esponjosas de la propia piel.

El volúmen del líquido empleado condiciona de manera destacada las operaciones en la cuba. Si una concentración de los líquidos, en cada fase de elaboración acelera los procedimientos, no podemos olvidar que lleva consigo una mayor sollicitación me-

cánica y un importante aumento de la rigidez de la flor.

Finalmente, el aumento de la temperatura, si bien puede ofrecer una aceleración de los tiempos, provoca también en la mayoría de los casos, efectos demoledores sobre la finura de la flor y sobre el alisado de las arrugas.

Sin embargo, los elevados costes actuales de producción y las características del material en bruto empleado, nos impulsan a buscar un sistema que, aún acelerando los ritmos de elaboración, no provoque efectos colaterales negativos.

La finalidad del presente invento es la de reducir de una manera sustancial los tiempos de tratamiento de las pieles con líquidos, sin inducir en las mismas ningún empeoramiento de las características respecto a las pieles tratadas con métodos tradicionales.

En estas condiciones, se pretende llamar brevemente la atención sobre los fenómenos físicos, que regulan la difusión entre líquidos miscibles y entre líquidos y sólidos.

Como es sabido, la difusión procede más o menos lentamente hasta la formación de una mezcla homogénea, en la que las moléculas de un componente se reparten uniforme y recíprocamente. Estas se encuentran en un estado de constante e incesante movimiento denominado "movimiento Browniano".

Este fenómeno revela de qué modo también los gránulos de una suspensión jamás se encuentran en reposo, sino, por el contrario, siempre en agitación continua y desordenada, golpeados, por todas partes, por moléculas del líquido, participando, por tanto, en el movimiento de agitación de éstas, y lo mismo puede decirse, como es sabido, de todos los líquidos en general, se encuentren en estado de reposo o en movimiento.

Cuando un fluido en movimiento tropieza con un obstáculo

o éste último se desplaza a cierta velocidad en el seno de un fluido en reposo, sobre el obstáculo se ejerce un sistema de fuerzas. A esta resistencia contribuyen en general, entre ---
5 otras, tanto las fuerzas de presión, normales en todos los -- puntos de la superficie examinada, como las fuerzas de fric--
ción. Si el líquido se mantiene en rotación, a las fuerzas de la gravedad se añaden las fuerzas centrífugas o fuerzas de vo
lúmen.

En todos estos fenómenos y en las leyes físicas que los
10 regulan, la presión desempeña un papel determinante.

El presente invento propone el utilizar las variaciones de presión ambiental para acelerar los procesos de elaboración de las pieles.

De acuerdo con el invento, esta finalidad se alcanza rea
15 lizando un tratamiento de las pieles en recipiente estanco, - que contiene un baño de tratamiento, con el que las pieles se ponen en contacto y en el que se introduce gas a una presión superior a la presión atmosférica y a la tensión de vapor pro
pia del baño.

El principio de la invención es aplicable a todo tipo de
20 recipiente, siempre que se encuentre en condiciones de someter se a presión, ya sea estático o en movimiento, y el campo de aplicación afecta no sólo a las fases de curtido propiamente dicho, sino a todas aquellas que las preceden y las siguen en
25 el sector del cuero de suela, de las pieles de pala o de la - peletería.

El éxito observado en la puesta en práctica del método - de tratamiento de acuerdo con el invento, puede considerarse sorprendente. Concretamente los tiempos necesarios de permanen
30 cia de las pieles en contacto con el baño, quedan disminuidos

en valores incluso superiores al 50% respecto a la duración de los tratamientos tradicionales.

5 Debe advertirse que para conseguir tan ventajosos resultados no son necesarios valores de presión elevados en el recipiente de elaboración. En particular, son suficientes valores de pocas atmósferas. Sin embargo, al alcanzarse tales valores por medio de la introducción independiente de gas, las temperaturas del baño y, por consiguiente, su tensión de vapor, pueden regularse por separado para la óptima dosificación del tratamiento.

10

El aumento de la presión dentro del recipiente de tratamiento, ha demostrado acelerar la actividad química de las mezclas o soluciones sobre la piel trabajada y hacer además más rápidos todos los fenómenos de difusión, que se desarrollan en el sector del curtido entre líquidos y membranas semipermeables, así como los fenómenos osmóticos, que se verifican en la piel, considerada como una membrana semipermeable sumergida en un líquido.

15

Debe advertirse que la aplicación de presión al recipiente, en el que se contiene la piel con el baño de tratamiento, provoca además un aumento de la temperatura del baño, a causa de la disminución de las distancias intermoleculares en el mismo.

20

El tratamiento de curtido a presión según el invento, está preparado para ser adoptado en todas las fases húmedas del curtido propiamente dicho de las pieles, tales como las fases de reverdecimiento, encalado, teñido y engrasado, y en cualquier caso, cuando las pieles se tratan en presencia de líquido destinado a la maceración de las mismas.

25

El método de tratamiento según el invento no exige para

30

su puesta en práctica un dispositivo particular de estructura definida, ya que puede valer cualquier recipiente estanco, dotado de elementos para la agitación convencional de las pieles en contacto con el líquido de tratamiento.

5 En particular, se ha demostrado la utilidad de empleo de un dispositivo constituido por una cuba giratoria dentro de un recipiente exterior fijo de diferentes formas. La cuba giratoria tiene paredes laterales agujereadas, introduciéndose en el mismo, desde su eje axial, el líquido de tratamiento recogido del fondo del recipiente exterior, con vistas a establecer un 10 reciclaje del mismo por medio de una bomba adecuada. La circulación forzada del líquido de tratamiento, contribuye de manera notable, en combinación con la presión, a la eficacia del expresado tratamiento.

15 El dispositivo está dotado de salientes o resaltes de diferentes formas y dimensiones, que garantizan la correcta acción mecánica sobre las pieles y la uniforme distribución de éstas dentro de la cuba.

 El dispositivo de realización del método según el invento, 20 podría, sin embargo, conformarse de cualquier otra manera, y naturalmente ir dotado de otros instrumentos, accesorios y conexiones, destinados al control de los parámetros esenciales del tratamiento (presión y temperatura) al calentamiento del líquido, a la alimentación y descarga de éste, y a su 25 reciclaje con elementos de bombeo, así como a la incorporación y descarga del gas necesario para dar presión al recinto cerrado, en el cual se verifica el procedimiento.

 La naturaleza del gas introducido a presión en el recipiente cerrado de tratamiento de las pieles, podrá ser de cualquier tipo apropiado. Puede utilizarse, por ejemplo, aire com 30

primido, o bien un gas inerte, cuando ello sea deseable por las especiales necesidades de la composición líquida, con la que se trabajen las pieles.

5 Además de la señalada disminución sustancial del tiempo de -- trabajo necesario para el tratamiento a presión según el invento, se ha conseguido así la ventaja de poder limitar la velocidad de rotación de la cuba y, por consiguiente, de agitación de las pieles, con evidente mejoría cualitativa del producto, sobre todo -- cuando se trabajan pieles de estructura muy delicada.

10 En las tablas, que siguen, se muestran algunos resultados obtenidos en algunas fases de elaboración y que nos permiten más visiblemente seguir las diferencias comparativas entre una prueba ordinaria realizada con los métodos tradicionales y la misma prueba en ambiente presurizado variando: presión, tiempo de rotación -- porcentajes de productos empleados -- temperatura -- número de re-
15 voluciones de la cuba por minuto.

TABLA I

Curtido vegetal de tiras de contrafuerte							
PRUEBA	Bé	Barlzom.	Tanino	Sin tanino	Relación	pH	Tº
20 Norma	5,4	40,2	3,87	4,18	0,92	4	22º-25º
1	5,1	37,8	3,64	4,60	0,79	4,1	22º-25º

RESULTADO:

25 La prueba se ha realizado con castaño suavizado y extracto de castaño puro. Se ha dado la preferencia a este tipo de castaño porque son bien conocidos los fenómenos de astringencia, de sobrecurtido de la flor, y de la dificultad de penetración para este tipo de extracto respecto de los otros.

Rotación de la cuba: 4 revoluciones por minuto

Duración : 24 horas

Presión : en la prueba Nº 1 2 atm.

30 Diferencia sustancial: menor marca de grano en la prueba nº 1 efectuada en las dos pruebas da a 2 atm. de presión.

TABLA II

PRUEBAS CON BAÑO Y OTRA CONCENTRACION DE TANINOS									
Norma: Prueba en cubas normales por una <u>duración de 48 horas</u>									
5	1 : Prueba en cuba de acero no sometida a presión. <u>Duración 48 horas</u>								
	2 : Prueba en cuba de acero sometida a presión a 2 atm. <u>Duración 24 horas</u>								
10	VALORES BAÑO INICIAL 100%								
	Be	Barlzomet.	Taninos	No taninos	Relación	pH	Relación curtido	Te	
	10,2	76,6	13,06	3,82	3,41	3,8		22°C	
15	Durante la elaboración se añadieron en las 24 horas cantidades proporcionalmente idénticas de extracto de castaño y de suavizado								
	VALORES BAÑOS FINALES								
20	Norma	12	91	16,25	4,92	3,3	3,6	82	22°C
	1	12	91	16,35	4,95	3,3	3,6	79	22°C
	2	11,6	87,8	15,57	4,9	3,17	3,6	84	22°C
25	RESULTADO: Parece evidente que la presión, independientemente de la acción mecánica, ejerce una penetración preferente con los taninos.								
30									

TABLA III

TEÑIDO TERNERA PLENA FLOR A LA ANILINA Rasurado a 0,7-0,8 mm						
PRUEBA	Nº DE RE-VOLUCIONES	PRESION	TEMPE-RATURA	TIEMPO	% PRODUCTOS	VOLUMEN
5	Norma	8	-	80º	normal	normal
10	2	4	2 atm.	40ºC	1/2	normal
	2	4	2 atm.	40ºC	1/2	1/2 productos 1/2 colorante
15	3	4	2 atm.	40ºC	1/2	1/2 productos 1/2 colorante

RESULTADO:

En las pruebas núms. 1-2-3 los baños se agotan más que en la prueba de norma. La prueba de norma es la más granulosa siguiendo en orden decreciente las núms. 3-2-1.

La prueba nº 2 tiene una tonalidad más clara en un 20%. La prueba nº 1 resulta la de tonalidad más intensa. Penetración óptima a excepción de la nº 2 que llega a 1/3.

La uniformidad de las pieles es mejor en las pruebas 1 y 2. Ninguna diferencia en el acabado por la finura de la flor y la suavidad. En las pruebas núms. 1-2-3 los defectos resultan menos acentuados.

continuación de la Tabla III)

II SERIE DE PRUEBAS							
PRUEBA	Nº DE REVO- LUCIONES	PRESION	TEMPE- RATURA	TIEMPO	% PRODUCTOS	VOLUMEN	
5	Norma	8	-	80°C	normal	normales	normal
10	4	4	2 atm.	40°C	1/4	1/2 produc- tos todo co- lorante	1/2
	5	4	2 atm.	40°C	1/2	todos los productos 1/2 colorante	1/2
15	6	8	2 atm.	frio	normal	normales	normal

RESULTADO:

Las pruebas núms. 4 y 5 han vuelto a confirmar los resultados anteriores, es decir: pieles más uniformes y más plenas de color. Los defectos resultan menos marcados. Baños completamente agotados. Piel menos granulosa. Optima penetración. En la prueba nº 6 todos los productos y el baño estaban frios. Solo el colorante y el engrase se añadieron en caliente (50°C). Respecto de la prueba de norma, el baño apareció más agotado. Mayor uniformidad de color, mayor suavidad, mayor intensidad de color. Respecto a las pruebas de norma, las pruebas efectuadas a presión se mostraron claramente superiores en uniformidad de color, penetración, menor evidencia de defectos normales (cicatrices, pliegues, cortes), agotamiento de los baños de engrase y teñido, y sobre todo por la finura de la flor, menor granulosidad.

TABLA IV

DEPILADO - CURTIDO CARNEROS DE SUDAFRICA PARA PRENDAS DE VESTIR						
PRUEBA	REVOLUCIONES	PRESION	TIEMPO	pH.	% PRODUCTOS	TG
5	Norma	9	-	normal	normal	98°C
	1	3	2,5	1/2	normal	118°C
10	2	3	2,5	1/2	normal	0,8 Cr ₂ O ₃ 110°C

OBSERVACIONES:

En las pruebas núms. 1 y 2, la penetración del cromo al cabo de 40 minutos es completa, mientras que en la prueba de norma, la penetración es completa al cabo de 3 horas.

El agotamiento del baño en la prueba nº 1, respecto a la prueba de norma es decididamente mejor. El cromo residual es inferior en un 43% respecto a la prueba de norma.

Las pieles aparecen más distendidas. Las arrugas menos pronunciadas. El color de la prueba nº 1 respecto a la norma, es más claro, se notan sombras más claras en toda la superficie de la piel. Ninguna diferencia sobre el producto acabado, salvo menos arrugas en las pruebas Núms. 1 y 2, y flor más fina y brillante.

Se ha repetido el experimento seccionando las pieles en el sentido de la longitud y tratando por separado las derechas de las izquierdas. El resultado ha vuelto a confirmar los datos anteriormente expuestos. Las pieles tratadas a presión se curten más rápidamente, la flor es más fina y la piel más distendida. Se advierten variaciones por encima de los valores de la temperatura, que acaso puedan atribuirse al sobredimensionado de la bomba.

TABLA V

TEÑIDO CRUZADOS INDIOS PARA AGAMUZADO						
PRUEBA	REVOLUCIONES	PRESION	TIEMPO	pH.	% PRODUCTOS	TG
5 Norma	9	-	normal	normal	normal	Te 50°C
1	3	2,5	1/2	normal	normal	Te 50°C
10 2	3	2,5	1/2	normal	normal	Te 40°C
<p>OBSERVACIONES:</p> <p>El teñido de las pruebas núms. 1 y 2 se presenta más uniforme que la prueba standard. Como uniformidad, la nº 2 es decididamente mejor que la nº 1, pero quizás menos intensa. El agotamiento del baño es completo, tanto en el teñido, como en el engrase. La penetración del teñido es completo, después de 10 minutos por rotación, con un pH 5,3.</p> <p>Todos los defectos resultan menos evidentes y la coloración de los mismos más uniforme.</p>						

Estos son algunos de los datos obtenidos en las pruebas industriales efectuadas. La aceleración de los tiempos de trabajo, obtenida sin haber causado daño al material elaborado, y obteniendo, por el contrario, una neta mejoría del producto acabado, induce a proseguir por este camino con instalaciones de mayores dimensiones.

Parece interesante destacar el hecho advertido no sólo de la reducción de los tiempos, en sus diferentes fases, sino de la posibilidad de emplear menor cantidad de productos químicos, especial-

mente en las caleras donde la cantidad de cal empleada es siempre excesiva, en relación con su solubilidad, el sometimiento a presión ayuda a la acción de la propia cal, aumentando su solubilización y sometiéndola a un estado de suspensión finísima. -
5 Lo mismo puede decirse para otros productos, con importantes -- ventajas desde el punto de vista ecológico y económico.

El segundo dato adquirido es la posibilidad de operar a -- temperaturas más bajas con notable ahorro de energía. Recuérdese que un aumento de la presión tiene por efecto una reducción del
10 punto de fusión y una elevación del punto de ebullición, que todo cambio de estado físico va en general acompañado de absorción o liberación de calor y que cada vez que las distancias intermoleculares se hacen más pequeñas, se produce una liberación de - calor.

15 Se advertirá, finalmente, que la rotación de la cuba es siempre de un orden máximo de 4 revoluciones por minuto. Se tiene - con ello la posibilidad de trabajar sin temor con pieles de estructura muy delicada, en las que una acción mecánica violenta provocaría daños a veces irremediables, todo con un discreto ahorro
20 de energía.

N O T A

EN RESUMEN: la presente Patente de Invención que por veinte años se solicita para España, ha de recaer sobre las siguientes reivindicaciones:

25 1ª.- Procedimiento de curtido-teñido-engrasado de pieles animales en recipientes sometidos a presión para tratamiento de pieles en un baño de líquido, caracterizado por realizarse el mismo en un ambiente, en el cual se introduce gas hasta alcanzarse en el ambiente una presión mayor que la tensión del vapor
30 del líquido de tratamiento, y, en cualquier caso, superior a la

presión atmosférica.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado por el hecho de haberse previsto conductos para la descarga del líquido y alimentación de líquido en dicho ambiente a presión, y elementos de bombeo que recirculan el líquido desde el conducto de descarga al conducto de alimentación.

3ª.- Procedimiento de tratamiento de pieles según la reivindicación 1ª, caracterizado por el hecho de que en dicho ambiente las pieles bañadas por dicho líquido se mantienen en agitación.

4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado por el hecho de que dicha presión se encuentra entre márgenes de una o de varias atmósferas.

5ª.- Por último se reivindica como objeto sobre el que ha de recaer la presente Patente de Invención que por veinte años se solicita registrar para España, - - - - -

p o r

" PROCEDIMIENTO DE CURTIDO-TENIDO-ENGRASADO DE PIELES ANIMALES EN RECIPIENTES SOMETIDOS A PRESION "

Todo conforme queda expresado en la presente Memoria Descriptiva que consta de quince hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 29 de Abril de 1.976.

P.A.,

PEDRO FELIU MANA
P.A.

