

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 400 075**

51 Int. Cl.:

C14C 3/06 (2006.01)

C14C 3/10 (2006.01)

C14C 3/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.04.2010 E 10715707 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.01.2013 EP 2421995**

54 Título: **Procedimiento para teñir pieles de animales**

30 Prioridad:

21.04.2009 DE 102009018232

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

05.04.2013

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 400 075 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para teñir pieles de animales

La presente invención se refiere a un procedimiento para teñir pieles de animales. El concepto "pieles de animales" comprende pieles y pellejos de origen animal, por ejemplo de vacas, cabras, ovejas, búfalos, etc.

- 5 La fabricación convencional de cueros y pieles listos para el uso se divide en etapas de procesamiento, que tienen lugar en el llamado taller acuático, y en el apresto siguiente del cuero o de la piel. El taller acuático se divide de nuevo en las zonas de remojo, depilado (encalado), disgregación de la piel, primer proceso de lavado, descalcificación, decapado, segundo proceso de lavado, curtido y finalmente teñido. Algunas etapas básicas se explican en detalle a continuación.
- 10 A través del remojo se libera el artículo bruto de suciedad y de la sal de conservación y recupera de nuevo su contenido de agua original. El remojo se realiza con un valor pH entre 7 y 9. En este caso, se disuelven albúminas solubles en agua. A través de la adición de cal y compuestos de azufre se disuelven en el llamado encalado los pelos de la piel y se destruye la piel superior que contiene en gran medida agua y grasa. Las albúminas presentes son hidrolizadas, es decir, que se vuelven solubles en agua y se eliminan por lavado. Al mismo tiempo a través de los compuestos de cal y de azufre de acción fuertemente reductora, que se designan también como encalados, se atacan y se rompen las cadenas de polipéptido de la piel de cuero. Esto conduce a una movilidad mayor de las fibras, lo que presta al cuerpo una elevada capacidad de dilatación y de suavidad. Este proceso se designa como disgregación de la piel. Durante todo el proceso de encalado, la piel se hincha a través de carga aniónica fuerte y a través de la expulsión implicada con ello de cuerpos igualmente cargados.
- 15
- 20 Durante el descarnado se retiran restos de tejido, de carne y de grasa con rodillos porta-cuchillas afilados. Para obtener cuero de espesor uniforme de un grosor deseado, se disocia la piel. El descarnado y la disociación se realizan individualmente en una combinación de trabajo manual y trabajo mecánico para cada pieza de piel. La piel de cuero no curtida se designa como desnudez. La desnudez tiene un contenido de agua desde aproximadamente 60 hasta aproximadamente 80 %. La masa seca está constituida hasta 80 % de colágeno.
- 25 Durante la etapa de decapado y curtido se eliminan los últimos restos de albúmina de la superficie de la piel. El hinchamiento provocado en el encalado a través de la fuerte alcalinidad debe anularse antes del tinte, para que las sustancias de tinte puedan penetrar en los espacios intermedios fibrilares de la textura de fibras de la piel. Esto se consigue durante el decapado a través de la adición de ácidos orgánicos débiles, por ejemplo ácidos dicarboxílicos alifáticos o aromáticos, como por ejemplo ácido sulfotáltico, o a través de la adición de sales inorgánicas ácidas débiles, por ejemplo sulfato de amonio, cloruro de amonio o polifosfatos.
- 30 Durante la descalcificación, se elimina el hidróxido de calcio contenido en la piel. Dado el caso, la piel se puede disgregar adicionalmente por fermentación. La descalcificación y el decapado se realizan en baño ligeramente caliente, es decir, a una temperatura de aproximadamente 30 a 35°C. La duración de tiempo para el proceso de decapado y curtido está entre aproximadamente 8 y 24 horas con un valor pH de 2,5. La piel obtenida después del decapado y curtido, que está totalmente impregnada con solución acuosa, se designa como desnudez del curtido.
- 35 A continuación se realiza el tinte propiamente dicho, que dura normalmente de 12 a 48 horas. La relación designada como relación del baño entre la masa de solución de tinte y la masa de la desnudez de curtido a teñir (es decir, las pieles totalmente impregnadas con solución acuosa) está en este caso entre 8:1 y 1:1, trabajando típicamente con un exceso de solución de tinte. El proceso de tinte se realiza con frecuencia en barriles giratorios y entonces se designa como tinte en barril. Además de agua y sustancia de tinte se utilizan, por ejemplo, sal, ácido fórmico, ácido sulfúrico, bicarbonato sódico y otras sustancias aditivas. Durante el tinte se reticulan los grupos aptos para enlace del colágeno con las sustancias de tinte. El valor pH se eleva, a diferencia del proceso de decapado y curtido, a través de la adición de alcalinos a valores entre 3,6 y 4.
- 40 Al término del proceso de tinte, la solución de tinte no absorbida por el cuerpo o piel a teñir representa agua residual, que debe evacuarse. En todo el mundo se producen solamente durante el tinte de 160 a 200 millones de toneladas de aguas residuales. Si no se depuran estas aguas residuales por medio de procedimientos adecuados, se provocan grandes contaminaciones del medio ambiente. La depuración del agua residual que se produce durante el tinte tiene lugar normalmente en varias etapas, pudiendo realizarse en primer lugar una separación de sustancia sólida, por ejemplo, por medio de decantadoras y a continuación una clarificación biológica. En cualquier caso, la depuración de las aguas residuales es costosa de tiempo y cara y, por lo tanto, no se realiza con frecuencia sobre todo en los países del tercer mundo y en los países en vías de crecimiento. En su lugar, las aguas residuales son introducidas sin depuraren ríos o en el mar y esto provoca allí grandes daños para el medio ambiente.
- 45
- 50 A continuación del tinte se elimina el líquido de tinte que se adhiere en o junto a las pieles a través de procedimientos mecánicos fuera de las pieles (el llamado desagüe del cuero). Las pieles presentes después de marchitarse se designan en el caso de tinte de cromo como "wet-blue", en el caso del tinte con sustancias de tinte vegetales se designan como "wet-brawn" y en el caso de tinte de aluminio se designan como "wet-white". El ácido de
- 55

procede del tinte se neutralizado y a continuación se reúne el cuerpo en partes de coloración. Sigue, de acuerdo con el tipo de cuero, un relleno y la coloración, por ejemplo, con colorantes solubles en agua. A través de una adición siguiente de grasas se consigue finalmente la suavidad requerida para el cuero acabado. Finalmente, el cueros se secan, por ejemplo, por medio de secado en vacío o secado colgado.

5 A partir de las explicaciones anteriores está claro que sería extraordinariamente deseable reducir claramente el agua residual que se produce especialmente durante el tinte o incluso que no se produjera agua residual. Ya se han propuesto diferentes principios a este respecto. Así, por ejemplo, el documento DE 195 07 572 A1 describe un procedimiento para el apresto de pieles o pellejos de animales, que comprende un tratamiento de las pieles o pellejos con una solución acuosa, en la que está disuelto dióxido de carbono bajo presión. La solución acuosa puede ser una solución de tinte convencional. La relación del baño está en el intervalo de 4:1 a 1:1. Aunque con este procedimiento se puede conseguir, frente a los procedimientos convencionales, un ahorro en la cantidad de agua empleada y también una reducción del tiempo de tinte necesario, se producen por cada tonelada de cuello o piel tratados siempre todavía aproximadamente dos toneladas de aguas residuales.

10 El documento DE 30 27 627 A1 describe un procedimiento de tinte de fibras, en el que el tinte se realiza con una cantidad de líquido muy reducida. Las pieles húmedas son puestas en contacto con cromo en polvo seco para el tinte. En esta publicación se afirma que el tinte de cromo realizado de esta manera corresponde en el resultado al tinte de cromo realizado convencionalmente. El tiempo de tinte es de 6 horas. Debiendo reposar las pieles teñidas todavía al menos 48 horas antes del apresto siguiente. Los inventores de la presente invención han tratado cuero de acuerdo con las enseñanzas indicadas en el documento DE 30 27 637 A1. El cuero obtenido era de peor calidad y de ninguna manera apto para el comercio. El cuero obtenido, claramente en virtud de la cantidad reducida de solución de tinte altamente concentrada, solamente estaba teñido en la superficie, un proceso que se designa en el sector del tinte como "teñido muerto". Además, en muchos casos la capa principal del cuerpo se desprendía, lo que se conoce con el concepto "graneado suelto".

15 El documento DE 10 2006 008 190 A1 describe un procedimiento para engrasar cuero, en el que en primer lugar se aplica sobre la piel de animal a tratar una aceite, grasa o polímero, por ejemplo a través de pulverización y a continuación se trata la piel en un gas comprimido, para distribuir bien el aceite, grasa, etc. aplicados y eliminar el exceso de aceite, grasa, etc. La publicación de patente US 5 512 058 describe un procedimiento similar.

20 Se conoce a partir del documento FR 2 800 389 A1 un tinte de pieles de animales decapadas y curtidas con solución acuosa de cromato en presencia de un gas comprimido (con preferencia dióxido de carbono) en un reactor en condiciones determinadas de presión y de temperatura. Las pieles de animales decapadas y curtidas son conducidas directamente al tinte sin una etapa intermedia.

25 Para la solución del cometido indicado anteriormente, la presente invención prepara el procedimiento de tinte nuevo indicado en la reivindicación 1 de la patente, que se caracteriza porque la piel de animal a tratar se decapa y se curte en primer lugar en solución acuosa, a continuación se reduce el contenido de líquido de la piel de animal, luego se sustituye al menos una parte de la cantidad de líquido extraída previamente de la piel de animal por solución de tinte, que contiene el tinte que debe ser absorbido por la piel de animal en una cantidad que corresponde como máximo a un exceso del 80 % y finalmente se trata la piel de animal que contiene la solución de tinte en un depósito de presión con gas comprimido durante un periodo de tiempo de al menos 15 minutos. En este caso, la relación del baño, que se define como la masa de la solución de tinte dividida por la masa de las pieles de animales a teñir, totalmente impregnadas con la solución acuosa, tiene un valor inferior a 1. Con "tratar" se entiende aquí, en general, la puesta en contacto de la piel de animal que contiene la solución de tinte con el gas comprimido. La cantidad de tinte que debe ser absorbida por la piel de animal se determina a partir del porcentaje deseado de tinte, que debe contener la piel de animal teñida, lista para el uso, para obtener a calidad deseada del cuero, verificable con la ayuda de la temperatura de retracción del cuero tratado acabado.

30 De acuerdo con ello, en el procedimiento de acuerdo con la invención en la etapa de tinte se añade con preferencia tanto líquido como ha sido extraído de la piel de animal a tratar previamente en la etapa de reducción del contenido de líquido. De esta manera se asegura que toda la cantidad de líquido añadida puede ser absorbida por la piel de animal a tratar. De acuerdo con ello, en el depósito de presión no existe ningún exceso de solución (de tinte). A pesar de las relaciones muy bajas del baño, que resultan de esta manera, con valores inferiores a 1, con el procedimiento de acuerdo con la invención se obtienen de manera sorprendente cueros y pieles, que cumplen los máximos requerimientos, es decir, que los cueros o pieles obtenidos están teñidos a fondo de manera sorprendente a pesar de la producción mínima o incluso nula de aguas residuales. Como otra ventaja, con el procedimiento de acuerdo con la invención se consigue un tiempo de tratamiento claramente acortado frente a procedimientos convencionales.

35 Las pieles obtenidas después de la etapa de decapado y curtido contienen normalmente aproximadamente de 70 a 75 % en peso de líquido, con relación a su peso total (piel seca más líquido). En la etapa de reducción se reduce el contenido de líquido de la piel de animal de un 5 % a un 90 %, con preferencia de un 20 % a un 70 % y de manera especialmente preferida de un 30 % a un 50 %. De acuerdo con una forma de realización preferida del

5 procedimiento de acuerdo con la invención, de la piel de animal totalmente impregnada se extrae aproximadamente la mitad del líquido contenido en ella. La reducción del contenido de líquido de la piel de animal se puede realizar de cualquier manera adecuada. Se emplean, por ejemplo, procedimientos térmicos, de absorción o mecánicos así como cualquier combinación discrecional de estos procedimientos. De acuerdo con una forma de realización preferida, se emplea un procedimiento de aplastamiento mecánico, por medio del cual se exprime la cantidad de líquido deseada fuera de la piel de animal.

10 En primer lugar se sustituye una parte del contenido de líquido de la piel de animal, retirado en la etapa de reducción, por una solución de tinte, que es absorbida lo más completamente posible por la piel de animal reducida en el líquido. Para conseguirlo, son ventajosas relaciones del baño con valor pequeño. Con preferencia, la relación del baño no debería ser mayor que 2, con preferencia tiene un valor inferior a 1, es decir, que se añade una cantidad de solución de tinte, que corresponde como máximo a la cantidad de líquido retirada y que es siempre menor que la masa de la piel de animal totalmente impregnada con solución acuosa, que procede de la etapa de decapado y curtido. Con preferencia, la relación del baño adopta en tal caso valores de 0,05 a 0,9, todavía de forma preferida el valor de la relación del baño está en el intervalo de 0,1 a 0,7 y de una manera especialmente preferida está en el intervalo de 0,3 a 0,6. La solución de tinte se puede añadir, por ejemplo, a través de pulverización, pero también a través de inmersión de la piel de animal en una cantidad correspondiente de solución de tinte.

20 La solución de tinte añadida puede contener tintes vegetales y/o sintéticos. De acuerdo con una forma de realización, la solución de tinte contiene tintes que presentan cationes metálicos, por ejemplo sales de cromo o sales de aluminio. Además, la solución de tinte puede contener sustancias aditivas, que prestan a la piel de animal a tratar determinadas propiedades deseadas. Tales sustancias aditivas pueden ser colorantes, adhesivos, preparaciones de regulación de la humedad, agentes antiinflamables, micropartículas, nanopartículas, emulgentes, emulsiones, agentes de hidrofobización, agentes lipofílicos, agentes brillantes, grasas, aceites de pescado, aceites así como una combinación adecuada de tales sustancias.

25 El contenido de tinte en la solución de tinte añadida se dosifica con preferencia de acuerdo con la invención de tal manera que corresponde aproximadamente al contenido de tinte, que debe absorber la piel de animal a tratar para conseguir una buena calidad del cuero. Los técnicos pretenden a este respecto un contenido de tinte, con relación al cuerpo listo para usar, del 4 por ciento en peso. Los cueros con tal contenido de tinte presentan temperaturas de retracción de aproximadamente 95 grados Celsius. Si se toleran ciertas restricciones en la temperatura de retracción, es decir, si son satisfactorias temperaturas de retracción más bajas, también contenidos de tinte de 3 % en peso pueden conducir a calidades aceptables del cuero. A veces puede ser necesario un cierto exceso de tinte. De esta manera, el exceso de tinte puede alcanzar hasta 80 % aproximadamente, pero se prefiere como máximo 20 %. En general, de esta manera, el exceso de tinte está considerablemente por debajo del que se aplica en el procedimiento clásico. De acuerdo con ello, en el procedimiento de acuerdo con la invención, el tinte contenido en la solución de tinte (baño) pasa casi completamente a la piel de animal tratada. De esta manera se asegura, por una parte, que la piel de animal a tratar recibe la cantidad de tinte necesaria para el tinte completo y, por otra parte, se evita que deban tratarse posteriormente cantidades significativas de tinte no consumido.

35 El periodo de tiempo, en el que la piel de animal que contiene la solución de tinte es tratada con gas comprimido a presión en un depósito a presión, es con preferencia de 30 minutos a 30 horas y de manera especialmente preferida de 1 a 3 horas.

40 La presión en la etapa de tratamiento con presión puede estar en el intervalo de 10 bares a 200 bares, pero está con preferencia en el intervalo de 15 bares a 100 bares y de manera especialmente preferida en el intervalo de 20 bares a 60 bares.

La temperatura en la etapa de tratamiento con presión puede estar en el intervalo de 0°C a 80°C, pero está con preferencia en el intervalo de 10°C a 60°C y de manera especialmente preferida en el intervalo de 25°C a 40°C.

45 Como gas comprimido son especialmente adecuados dióxido de carbono y nitrógeno así como mezclas de ellos. Durante la etapa de tratamiento con presión se mueven con preferencia las pieles de animales, para conseguir un tinte uniforme.

50 Después del tratamiento con presión, se pueden extraer las pieles de animales tratadas fuera del depósito de presión y se puede aplicar apresto de manera convencional. El líquido contenido en las pieles de animales tratadas con presión se puede separar mecánicamente o térmicamente. Si se recupera el líquido separado, lo que es posible fácilmente, por ejemplo, guante la separación y el secado térmicos, se puede retornar al proceso, de manera que la etapa de tinte se desarrolla de una manera totalmente libre de aguas residuales.

55 Si se utiliza dióxido de carbono como gas comprimido, resulta una ventaja adicional del procedimiento de acuerdo con la invención: como se ha explicado, en la etapa de tinte, el valor pH, que tiene normalmente el valor 2,5 al final de la etapa de decapado y de curtido, debe elevarse normalmente a través de la adición de alcalinos, para evitar que la estructura de la piel se destruya a través del llamado hinchamiento ácido. El dióxido de carbono comprimido, que se desprende en la solución de tinte, provoca un incremento del valor pH a un valor que evita el hinchamiento ácido,

sin que deban añadirse alcalinos. De acuerdo con la invención, en el caso de utilización de dióxido de carbono como gas comprimido, es suficiente, por lo tanto, que en la solución de tinte estén presentes solamente agua, tinte y sal.

De acuerdo con una forma de realización del procedimiento según la invención, también la etapa de decapado y curtido se realiza en un depósito de presión en presencia de un gas comprimido, siendo el gas con preferencia dióxido de carbono, pero también puede ser, por ejemplo, nitrógeno o una mezcla de CO_2 y N_2 . Como se ha descrito anteriormente, el dióxido de carbono disuelto en la fase líquida se ocupa de una elevación del valor pH aproximadamente a 3,3, de manera que no es necesaria la acción de tampón por lo demás habitual del valor pH a través de la adición de alcalinos. De esta manera, el procedimiento de acuerdo con la invención puede conseguir un ahorro adicional de productos químicos. La medida del dióxido de carbono que se disuelve en la fase líquida se puede ajustar a través de la presión en el depósito de presión, disolviéndose más dióxido de carbono a presión más elevada.

En resumen, con el procedimiento de acuerdo con la invención se consigue introducir en la piel de animal aquella cantidad de productos químicos de tinte, que es necesaria para un tinte de calidad. Al mismo tiempo, el proceso de tinte se acorta a pocas horas y se consigue un tinte profundo con relaciones del baño que están muy por debajo de los valores considerados hasta ahora realizables desde el punto de vista de la técnica. Opcionalmente los productos químicos empleados normalmente para la regulación del valor pH se pueden sustituir parcial o totalmente por dióxido de carbono y/o nitrógeno, con lo que se reduce claramente la carga del medio ambiente.

A continuación se indican varios ejemplos de realización así como ensayos comparativos para la explicación adicional del procedimiento de acuerdo con la invención.

20 Ejemplo 1:

Una piel bruta (piel curtida desnuda de vaca) con un peso de 1.000 g fue desecada mecánicamente. El peso de la piel después de este proceso era 600 g. A continuación se puso la piel en contacto con 400 g de solución de tinte. La piel había absorbido los 400 g de solución al cabo de aproximadamente una hora. Después de esta etapa, se trató la piel en un autoclave a 30 bares y 40°C con dióxido de carbono durante 2 horas. El cesto de aplicación en el autoclave, en el que se encontraba la pieza de piel, se hizo girar con un número de revoluciones de 10 revoluciones por minuto. Después del proceso, se trató con apresto la pieza de piel teñida. Tanto la determinación del contenido de cromo (4,2 % Cr_2O_3) como también la determinación de la temperatura de retracción ($T_s > 95^\circ\text{C}$), de la resistencia a la tracción (30 N/mm^2), del valor pH del cuero tratado con apresto (3,7) y de la resistencia a la propagación de la grieta (50 N/mm^2) habían dado como resultado un cuero de alta calidad.

La solución de tinte estaba constituida por 310 g de agua, 65 g de sulfato de cromo y 25 g de sal. El cálculo de la cantidad mínima de sulfato de cromo a emplear se indica a modo de ejemplo. El valor pH fue ajustado a 3,6 por medio de carbonato sódico. A continuación se muestra a modo de ejemplo el cálculo de la cantidad necesaria de productos químicos de tinte con una sobredosificación de 80 %.

La porción de piel en el cuero "Wet-blue" era por término medio 35 % en peso. Con un contenido pretendido de 4 % en peso, deben añadirse al menos 14 g de óxido de cromo a 1 kg de cuero Wet-blue.

Esto corresponde con $M(\text{Cr}_2\text{O}_3) = 152 \text{ g/mol}$, $M(\text{Cr}) = 52 \text{ g/mol}$ y $M(\text{O}) = 16 \text{ g/mol}$ a un valor de 9,58 g de iones de cromo-III, que el baño debe contener como mínimo. Con respecto a 400 g del baño, en el caso de utilización de sulfato de cromo como tinte con $M(\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3) = 392 \text{ g/mol}$, $M(\text{S}) = 32 \text{ g/mol}$, $M(\text{Cr}) = 52 \text{ g/mol}$, $M(\text{O}) = 16 \text{ g/mol}$ resultó \Rightarrow 26,53 % de cromo en el sulfato de cromo.

De acuerdo con ello, en total, deben disolverse al menos $100\%/26,53\% \cdot 9,58 \text{ g} = 36,11 \text{ g}$ $\text{Cr}(\text{SO}_4)_3$ en 400 g de baño, para que esté presente una cantidad de cromo, que se necesita para una buena calidad del cromo. En el ejemplo 1 se han disuelto en el baño aproximadamente 1,8 veces de sulfato de cromo, es decir, aproximadamente 65 g.

Se ha comprobado que durante el tinte asistido con gas, parece que se eleva la capacidad de absorción de cromo por la piel. Por este motivo, puede ser favorable una cierta sobredosificación del cromo. Los ensayos han mostrado que una sobredosificación de 10 a 20 % conduce a un resultado óptimo del tinte.

Ejemplo 2:

El tipo de procedimiento y la regulación de todos los parámetros del ejemplo 1 han sido utilizados también para el ejemplo 2 (desecado de 1.000 g a 600 g con absorción posterior de tinte a través de inmersión y absorción de 400 g). Solamente se ha prescindido de la regulación del valor pH de la solución de tinta por medio de alcalinos. Después de una inmersión de una hora de la piel a 2,5 y tratamiento siguiente de la piel escurrida con dióxido de carbono comprimido a 30 bares, 40°C durante 2 horas se consiguió un contenido de cromo de $> 4\%$ de Cr_2O_3 . La temperatura de retracción era $T_s > 95^\circ\text{C}$ con una resistencia a la tracción muy buena de 40 N/mm^2 .

Ejemplo 3:

Una piel de vaca con un peso de 1,5 kg fue preparada para el tinte de acuerdo con el procedimiento de aplicación descrito en el ejemplo 1. Fue desecada y a continuación se absorbieron 600 g de solución de tinte. Se realizó el mismo proceso que en el ejemplo 1, con la diferencia de que en el autoclave se ajustó una presión de 20 bares. Tanto la temperatura de retracción ($T_s > 90^\circ\text{C}$) como también la resistencia a la tracción (14 N/mm^2) han mostrado que el cuero no se ha teñido.

Ejemplo 4 (no acorde con la invención):

Una piel de vaca con un peso húmedo de 1,2 kg fue desecada (480 g) de acuerdo con el procedimiento descrito en el ejemplo 1 y fue sumergida. A continuación se movió la piel libre de presión en el transcurso de 2,5 h y se mantuvo en reposo después del ensayo durante más de 24 horas. Esta piel no estaba teñida a fondo. Después del apresto se pudo establecer un secado del tipo de cuero del colágeno de la piel no teñido desde el punto de vista óptico y háptico.

Ejemplo 5 (no acorde con la invención):

Se realizó el tipo de procedimiento descrito en la patente DE 30 27 637 A1. Sobre curtido desnudo se aplicaron 7 % de sulfato de cromo y 0,6 % de sosa como polvo seco. A continuación se movió la piel en el transcurso de 5 horas, seguido por un tiempo de reposo de 72 horas. Después del apresto, se estableció un secado del tipo de cuero.

Ejemplo 6:

Se utilizaron el tipo de procedimiento, los parámetros y las relaciones de masas seleccionados en el ejemplo 2. El peso húmedo de la piel era 3,5 kg. Se desecó y se impregnó con 1.400 g. El cuero tenía de la misma manera una temperatura de retracción de $T_s > 90^\circ\text{C}$ y el análisis óptico y háptico del cuero tratado con apresto mostró una alta calidad del cuero.

Ejemplo 7:

Se utilizaron los parámetros empleados en el ejemplo 1 (piel curtida desnuda de 1.000 g, después del secado a 600 g, absorción siguiente de 400 g de solución de tinte, a 30 bares y 40°C durante 2 horas). En lugar de bajo atmósfera de dióxido de carbono, se teñó bajo atmósfera de nitrógeno. El control háptico y óptico dio como resultado una buena calidad del cuero. Esto fue confirmado por el ensayo de retracción ($TS > 90^\circ\text{C}$).

Ejemplo 8 (no acorde con la invención):

Se realizó un tinte con sustancia de tinte vegetal para piel de vaca y de cabra. Se empleo 1 kg de piel en cada caso. No se desecó, sino que se teñó con baño- Con relación al peso de la piel se añadieron 2,5 % en peso de escamas de Picaltal (como sustitutivo de la sal), 15 % de sustancia de tinte vegetal (Tara) y 500 % de agua. El valor pH se elevó a 4,0. Los parámetros del proceso se regularon a 200 bares, 40°C y 10 revoluciones por minuto. Después de una duración del proceso de 4 h se pudo conseguir un cuero de alta calidad. Los cueros fueron verificados por medio de análisis óptico y háptico para la temperatura de retracción ($T_{\text{Svegetalbil}} > 70^\circ\text{C}$).

Ejemplo 9:

Una piel bruta (piel curtida desnuda de vaca) con un peso de 1000 g fue desecada mecánicamente. El peso después de este proceso era 600 g. A continuación se puso piel en contacto con 400 g de solución de tinte. En esta solución de tinte fue disuelto tanto sulfato de cromo que estaba presente una cantidad de 10,06 g de iones de cromo-III. Esto corresponde a 1,05 veces el valor objetivo de 4 % de óxido de cromo en el cuerpo, que fue seleccionado como valor orientativo para la consecución de una buena calidad del cuero. Después de que la piel había absorbido la solución de tinte, fue tratada en un autoclave en el transcurso de 3 horas a 60 bares y 40°C con dióxido de carbono. El cesto de aplicación, en el autoclave, en el que se encontraba la pieza de piel, se hizo girar con un número de revoluciones de 10 revoluciones por minuto. Inmediatamente después de la salida de la presión y de la apertura del autoclave se midió una temperatura de retracción de 99°C . Durante el contacto de la piel de vaca teñida con agua hirviendo, esta última permaneció totalmente clara, lo que se considera como un indicio de que no se eliminaron por cocción ni cromo ni proteínas de la pieza de piel.

La pieza de piel restante fue tratada con apresto a continuación. La temperatura de retracción de la pieza tratada con apresto se elevó a 100°C . Tampoco a esta temperatura se observó ninguna coloración del agua hirviendo. Los restantes parámetros de calidad eran comparables al ejemplo 1 y documentaban una calidad muy alta del cuerpo teñido.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para teñir pieles de animales, con las etapas:

- decapado y curtido de la piel del animal en solución acuosa,
- reducción del contenido de líquido de la piel de animal en un 5 % a 90 %,

5 - sustitución de al menos una parte de la cantidad de líquido extraída de la piel de animal en la etapa precedente por una solución de tinte, de tal manera que la relación del baño, que se define como
masa de la solución de tinte

masa de las pieles de animal a teñir, totalmente impregnadas con solución acuosa

10 tiene un valor inferior a 1, en la que la solución de tinte contiene la sustancia de tinte que debe ser absorbida por la piel de animal en una cantidad que corresponde como máximo a un exceso de 80 %, y

- tratamiento de la piel de animal que contiene la solución de tinta con gas comprimido en un depósito de presión durante un periodo de tiempo de al menos 15 minutos.

15 2.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque en la etapa de reducción se eliminan de 20 % a 70 % y con preferencia de 30 % a 50 % del contenido de líquido de la piel de animal.

3.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque en la etapa de reducción se reduce el contenido de líquido a través de un procedimiento térmico y/o de adsorción y/o mecánico.

4.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, **caracterizado** porque el procedimiento mecánico es un procedimiento de aplastamiento.

20 5.- Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque la sustitución de la cantidad de líquido retirada de la piel de animal por la solución de tinte se realiza de tal manera que la relación del baño está en el intervalo de 0,05 a 0,9, con preferencia en el intervalo de 0,1 a 0,7 y de forma todavía más preferida en el intervalo de 0,3 a 0,6.

25 6.- Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque el periodo de tiempo de tratamiento con presión es de 30 minutos a 30 horas, con preferencia de 1 a 3 horas.

7.- Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque el gas comprimido es dióxido de carbono y/o nitrógeno.

30 8.- Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque la presión en la etapa de tratamiento con presión está en el intervalo de 10 bares a 200 bares, con preferencia en el intervalo de 15 bares a 100 bares y de manera especialmente preferida en el intervalo de 20 bares a 60 bares.

9.- Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque la temperatura en la etapa de tratamiento con presión está en el intervalo de 0 grados Celsius a 80 grados Celsius, con preferencia en el intervalo de 10 grados Celsius a 60 grados Celsius y de manera especialmente preferida en el intervalo de 25 grados Celsius a 40 grados Celsius.

35 10.- Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque la solución de tinte contiene sustancias de tinte vegetales y/o sintéticas.

11.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, **caracterizado** porque la solución de tinte contiene sustancias de tinte que presentan cationes metálicos.

40 12.- Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque la solución de tinte contiene una o varias de las sustancias siguientes: colorantes, adhesivos, preparados reguladores de la humedad, agentes antiinflamables, micropartículas, nanopartículas, emulgentes, emulsiones, agentes hidrófobos, agentes lipofílicos, agentes brillantes, grasas, aceites de pescado, aceites.

13.- Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque la solución de tinte contiene la sustancia de tinta que debe ser absorbida por la piel de animal en un exceso de máximo 20 %.

45 14.- Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque la etapa de

decapado y curtido se realiza de la misma manera en un depósito de presión en presencia de un gas comprimido.