

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 400 073**

51 Int. Cl.:

**C14C 3/26** (2006.01)

**C07D 251/44** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.03.2010 E 10708715 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.01.2013 EP 2430197**

54 Título: **Proceso de curtimiento y composición de curtimiento**

30 Prioridad:

**14.05.2009 EP 09160231**  
**04.02.2010 EP 10001155**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**05.04.2013**

73 Titular/es:

**CLARIANT FINANCE (BVI) LIMITED (100.0%)**  
**Citco Building Wickhams Cay P.O. Box 662**  
**Road Town, Tortola, VG**

72 Inventor/es:

**GAMARINO, ROBERTA;**  
**TRIMARCO, LICIA y**  
**REINEKING CLAUS**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 400 073 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Proceso de curtimiento y composición de curtimiento

5 En la producción del cuero, el proceso de curtimiento es de importancia decisiva para las propiedades y la calidad del cuero resultante. Entre los diversos curtimientos conocidos en la técnica, es decir, mineral, vegetal y sintético, el curtimiento basado en cromo es un modo convencional y ampliamente difundido de curtimiento que es fácilmente viable a escala industrial en la mayoría de los diversos tipos de pieles y pellejos, y proporciona cueros curtimientos con propiedades satisfactorias (tales como elevadas temperaturas de contracción  $T_S$ , flexibilidad e idoneidad para el  
10 procesamiento subsiguiente tal como neutralización, re-curtimiento, engrase, tinción, acabado).

Agentes de curtimiento y curtimientos basados en cromo son considerados, sin embargo, nocivos para el medio ambiente y, por lo tanto, se desea proporcionar otros métodos de curtimiento.

15 En el documento WO 02/50313 A2 se ha propuesto añadir determinadas enzimas derivadas de lacasa al baño de curtimiento con agentes de curtimiento sintéticos o vegetales y luego añadir un agente oxidante. Sin embargo, esto agrega alguna etapa adicional en el curtimiento y, además de ello, requiere un control preciso particular de la actividad enzimática.

20 En el documento WO 94/10345 A1 se describe un curtimiento con metales en el que, en una primera etapa (a) el sustrato es pre-tratado con determinados compuestos de la fórmula (1) allí definida que contienen dos sustituyentes seleccionados de carboxi e hidroxilo, y un grupo reactivo definido, y en una segunda etapa (b) se aplica un curtimiento con metal. El tratamiento previo (a) se realiza con el fin de mejorar el curtimiento con agentes de curtimiento con metal en la subsiguiente etapa (b).

25 En un artículo de Evans et al. en J.A.L.C.A. Vol. 82 (1987), páginas 88-95, mencionado en la introducción del documento WO 94/10345 A1 y que se refiere a un tratamiento previo de determinados sustratos de colágeno con ácidos 1,2-dicarboxílicos y subsiguiente curtimiento al aluminio, se describe el tratamiento de piel de cordero con 2-N-[bis-(3',4'-dicarboxifenil)metil]metilamino-4,6-dicloro-s.triazina y subsiguiente curtimiento con sulfato de aluminio basificado. También en este artículo se realiza un tratamiento previo con el fin de mejorar el curtimiento con el agente de curtimiento de metal (sulfato de aluminio basificado) en la subsiguiente etapa de curtimiento.

35 J. H. Bowes y C. W. Cater en el artículo "Crosslinking of Collagen" en J. Appl. Chem. 15 de julio, 1965, describen algunos ensayos de reticulación llevados a cabo en colágeno de tendones desnaturalizados de animales (tendón de la cola del canguro, KTT – siglas en inglés) con diversos compuestos reticulantes – que no necesitan actuar como materiales de curtimiento completo por sí mismos – en particular difluorodinitrodifenilsulfona, diisocianatos, un cierto número de aldehídos (formaldehído, glioxal, dialdehído malónico, dialdehído succínico, glutaraldehído, dialdehído adípico, acroleína y almidón dialdehído), cloruro cianúrico y un cierto número de derivados de cloruro cianúrico (derivado metoxi, hidrocloreuro de derivado amino, sal sódica de derivados sulfonato, sal sódica del derivado de 5-sulfonaft-1-ilamino y sal sódica del derivado de ácido bis-4,4'-diaminoestilbeno-2,2'-disulfónico) – con el fin de evaluar su potencialidad reticulante, y que podrían combinarse con materiales de curtimiento convencionales para mejorar la resistencia al deterioro debido al calor húmedo y a la transpiración. Finalmente, a partir de estas mediciones, estos autores concluyeron que los aldehídos (glutaraldehídos) parecen ser los más prometedores, debido al número de reticulaciones y a la estabilidad, mientras que derivados de cloruro cianúrico serían menos  
45 útiles en calidad de agentes reticulantes en colágeno.

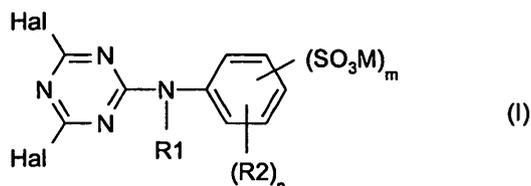
Sorprendentemente, se ha encontrado ahora que se puede conseguir un curtimiento sin metales de extraordinaria calidad utilizando los agentes de curtimiento definidos más abajo – en particular incluso en forma de materiales de curtimiento completo – y métodos de curtimiento que también permiten omitir un piquelado tal como se lleva a cabo convencionalmente antes del curtimiento con cromo o del curtimiento con aldehídos, a no ser que sea necesario por otros motivos, p. ej. para el desengrasado. La invención se refiere al proceso de curtimiento, a las composiciones de agente de curtimiento definidas, al uso de los agentes de curtimiento y a sus composiciones, al cuero, piel o piel con pelo curtido y a su uso para el procesamiento ulterior.

55 Con un proceso de curtimiento sin metales se quiere dar a entender en esta memoria un curtimiento producido sin el uso de compuestos metálicos catiónicos cualesquiera que tengan actividad de curtimiento, es decir, compuestos metálicos polibásicos, principalmente sales de cromo, aluminio, hierro, zirconio o titanio, etc. Como un agente de curtimiento sin metales se quiere dar a entender en esta memoria un agente de curtimiento que no comprende compuestos de metales catiónicos cualesquiera de actividad de curtimiento, es decir, compuestos de metales

polibásicos, principalmente sales de cromo, aluminio, hierro, zirconio o titanio, etc.

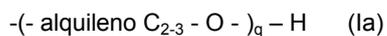
En lo que sigue, alquilo significa alquilo lineal o ramificado, si no se indica de otro modo.

- 5 La invención proporciona así, primeramente, un proceso para la producción de cuero, pieles o pieles con pelo curtido mediante curtimiento sin metales, que comprende la etapa de curtir un pellejo, piel o piel con pelo abatanado con un agente de curtimiento (A), siendo el agente de curtimiento (A) al menos un compuesto de fórmula (I),



en donde

- 10 Hal significa flúor o cloro,  
R1 significa hidrógeno, alquilo C<sub>1-8</sub> o un radical alquilenoxi de fórmula (Ia),



- 15 R2 significa alquilo C<sub>1-4</sub> o alcoxi C<sub>1-4</sub>,  
m significa 1 ó 2,  
n significa 0 ó 1,  
q es de 1 a 10,  
M significa hidrógeno o un catión de metal alcalino o un catión de amonio, siendo el catión de amonio una  
20 amina terciaria protonada o un catión de amonio cuaternario,  
en un baño de curtimiento, teniendo el baño de curtimiento un pH de 6 a 10 al comienzo de la etapa de curtimiento.

El agente de curtimiento (A) puede consistir en más de un compuesto de fórmula (I). En el caso de que el agente de curtimiento (A) contenga un radical de fórmula (Ia), éste puede ser una mezcla de compuestos de fórmula (I), en que  
25 q puede también calcularse y expresarse como un número medio de unidades alquilenoxi en el radical alquilenoxi de fórmula (Ia) por compuesto de fórmula (I), basado en todos los radicales de la fórmula (Ia) en la mezcla. Preferiblemente, el agente de curtimiento (A) es sólo un compuesto de fórmula (I), en el caso de que R1 no sea el radical de la fórmula (Ia). En el caso de que R1 sea el radical de la fórmula (Ia), el agente de curtimiento (A) también puede comprender compuestos de fórmula (I) con una distribución de longitudes de cadena del radical de la fórmula (Ia).  
30

Hal significa preferiblemente cloro.

En el caso de que q sea de 2 a 10, el radical alquilenoxi de fórmula (Ia) también puede comprender una mezcla tanto  
35 de unidades etilenoxi como de unidades propilenoxi.

Si q es de 2 a 10, entonces el radical de fórmula (Ia) contiene preferiblemente al menos dos unidades etilenoxi.

En el caso de compuestos de fórmula (I) con q > 5, preferiblemente al menos el 40% del número total de unidades alquilenoxi en el radical de fórmula (Ia) son etilenoxi.  
40

En el caso de que el agente de curtimiento (A) sea una mezcla de dos o más compuestos de fórmula (I), siendo R1 en estos compuestos de fórmula (I) radicales alquilenoxi de fórmula (Ia), preferiblemente la q promedio de unidades alquilenoxi por compuesto de fórmula (I) en la mezcla es de 1,0 a 10,0.  
45

Cualquier propileno en el radical alquilenoxi de fórmula (Ia) es preferiblemente un propileno-1,2.

R1 significa preferiblemente hidrógeno o alquilo C<sub>1-4</sub>.

Más preferiblemente R1 se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, metilo y etilo, incluso más preferiblemente R1 es hidrógeno o metilo, de manera especialmente preferida R1 es hidrógeno.  
50

Si m es 1, entonces el grupo sulfo está preferiblemente en posición meta o para, más preferiblemente en posición

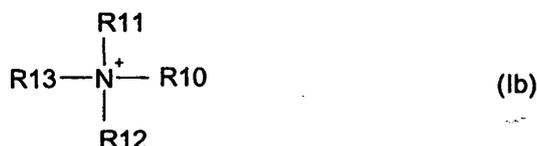
para con respecto al grupo amino -N(R1)- en la fórmula (I). Si m significa 2, entonces los dos grupos sulfo se encuentran preferiblemente en las posiciones 2 y 5, 3 y 5 ó 2 y 4, más preferiblemente en las posiciones 2 y 4 ó 2 y 5.

- 5 Si n significa 1, entonces el sustituyente R2 está preferiblemente en posición orto con respecto al grupo amino -N(R1)- en la fórmula (I). Preferiblemente, n es 0.

De manera especialmente preferida, n es 0 y m es 1.

- 10 En los casos en que M sea un catión de metal alcalino o un catión de amonio, entonces éste puede ser cualquier catión de metal alcalino o un catión de amonio según se emplea convencionalmente para la formación de sales en compuestos aniónicos. Preferiblemente, el catión de metal alcalino se selecciona del grupo que consiste en litio, sodio y potasio, más preferiblemente el catión de metal alcalino es sodio.

- 15 Preferiblemente, el catión de amonio es un catión de fórmula (Ib),



en donde

- 20 R10, R11, R12 y R13 son iguales o diferentes e, independientemente uno de otro, se seleccionan del grupo que consiste en H, alquilo C<sub>1-4</sub>, hidroxialquilo C<sub>2-3</sub> y bencilo, con la condición de que a lo sumo uno de R10, R11, R12 y R13 pueda ser H.

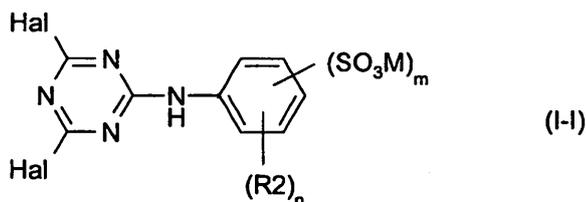
- 25 Preferiblemente, R10 es alquilo C<sub>1-4</sub>, y R11, R12 y R13 son iguales o diferentes e, independientemente uno de otro, se seleccionan del grupo que consiste en alquilo C<sub>1-4</sub>, hidroxialquilo C<sub>2-3</sub>; o

- 30 R10, R11, R12 y R13 son iguales o diferentes e, independientemente uno de otro, son alquilo C<sub>1-4</sub>; o R10, R11 y R12 son iguales o diferentes e, independientemente uno de otro, son alquilo C<sub>1-4</sub> o hidroxialquilo C<sub>2-3</sub>, y R13 es bencilo.

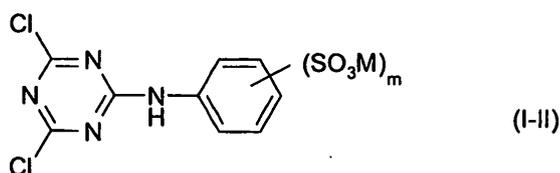
- 35 Más preferiblemente, el catión de amonio se selecciona del grupo que consiste en monohidrógeno-tri(alcohol C<sub>2-3</sub>)-amonio, tetra(alquil C<sub>1-4</sub>)-amonio, tri(alquil C<sub>1-4</sub>)-mono(alcohol C<sub>2-3</sub>)-amonio, di(alcohol C<sub>2-3</sub>)-di(alquil C<sub>1-4</sub>)-amonio, mono(alquil C<sub>1-4</sub>)-tri(alcohol C<sub>2-3</sub>)-amonio, monobencil-tri(alquil C<sub>1-4</sub>)-amonio y monobencil-tri(alcohol C<sub>2-3</sub>)-amonio.

De forma más especialmente preferida, M es un catión de metal alcalino, incluso de manera más especialmente preferida, M es sodio.

- 40 Preferiblemente, el compuesto de fórmula (I) es un compuesto de fórmula (I-I),



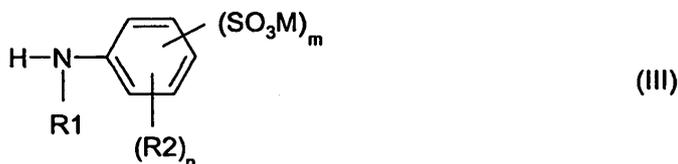
más preferiblemente, un compuesto de fórmula (I-III),



Los compuestos de fórmula (I) son conocidos o se pueden producir de acuerdo con métodos conocidos, preferiblemente mediante reacción de un compuesto de fórmula (II),

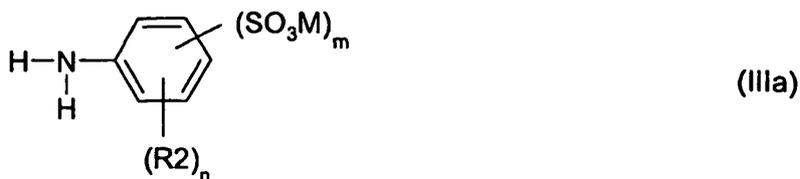


5 con un compuesto de fórmula (III),



teniendo Hal, R1, R2, m, n y M la definición como se ha indicado arriba, también con todas sus realizaciones preferidas.

10 Los compuestos de fórmula (III) son conocidos o se pueden producir de acuerdo con métodos conocidos a partir de materiales de partida conocidos. Compuestos de fórmula (III) con R1 que no es H pueden producirse, p. ej., mediante reacción de alquilación de un compuesto de fórmula (IIIa)



15 mediante una reacción de alquilación con un agente alquilante adecuado para la introducción del residuo R1, p. ej. un cloruro o epóxido respectivo. Si es adecuado, la alquilación se realiza con la protección intermedia de uno de los dos hidrógenos conectados al nitrógeno en la fórmula (IIIa) mediante acetilación y subsiguiente hidrólisis después de la reacción de alquilación del grupo acetilamino resultante.

20 La reacción de los compuestos de fórmula (II) con los compuestos de fórmula (III) es una reacción que escinde un ácido H-Hal.

25 La reacción del compuesto de fórmula (II) con el compuesto de fórmula (III) se puede llevar a cabo en un medio acuoso, acuoso/orgánico u orgánico. Preferiblemente, una disolución o dispersión acuosa del compuesto de fórmula (III) se mezcla con el compuesto de fórmula (II). El compuesto de fórmula (II) está preferiblemente en forma de un compuesto seco, una disolución o dispersión orgánica o una dispersión acuosa. Preferiblemente, una disolución o dispersión acuosa de un compuesto de fórmula (III) se añade a una dispersión acuosa de un compuesto de fórmula (II). En otra realización preferida, el compuesto seco de fórmula (II) se agita en una disolución o dispersión preferiblemente acuosa de un compuesto de fórmula (III). La reacción se lleva a cabo preferiblemente en presencia

30 de una base u otro reaccionante adecuado para unir el ácido H-Hal.

Medios orgánicos adecuados incluyen compuestos que pertenecen a la categoría de disolventes orgánicos (S), más particularmente disolventes próticos (S1) o disolventes apróticos (S2). Los disolventes próticos (S1) son

preferiblemente fácilmente solubles en agua o miscibles con agua, e incluyen alcoholes alifáticos, en particular alcanoles y glicoléteres de bajo peso molecular, p. ej. etanol, isopropanol, n-butanol y mono(alquilo C<sub>1-4</sub>)éteres de mono-, di- o tri-(alquilo C<sub>2-3</sub>)glicol. Disolventes apróticos (S2) incluyen, p. ej., acetona, metiletilcetona, dimetilsulfóxido, cloroformo, clorobenceno y tolueno.

5 Preferiblemente, se utilizan  $1,00 \pm 0,05$  moles de compuesto de fórmula (II) por mol de compuesto de fórmula (III).

La concentración de compuesto de fórmula (II) es, p. ej., de 2 a 70% en peso, preferiblemente 5 a 50% en peso, estando el % en peso basado en el peso total de la mezcla de reacción que comprende el compuesto de fórmula (II), (III) y el medio acuoso, acuoso/orgánico u orgánico.

10 Cuando el compuesto de fórmula (II) se disuelve en un medio orgánico, su concentración es preferiblemente elevada, en particular próxima a la saturación, especialmente con el fin de reducir a un mínimo la cantidad de disolvente a evaporar tras completarse la reacción, si se ha de evaporar el disolvente, en particular un disolvente (S2).

En los casos en los que la reacción se ha llevado a cabo en presencia de un disolvente prótico (S1), la evaporación de este disolvente puede incluso omitirse, especialmente si su punto de ebullición o el punto de ebullición de cualquier azeótropo con agua es mayor que el del agua. En este caso, el disolvente prótico puede permanecer en el producto junto con (A). La presencia de disolvente prótico (S1) de este tipo no tiene efecto adverso alguno sobre el proceso de la invención; más bien, el proceso de curtimiento de la invención puede incluso mejorarse mediante la presencia de (S1). De acuerdo con una característica particular de la invención, (S1) puede incluso añadirse a (A) después de completarse su síntesis, antes o durante el proceso de curtimiento de la invención.

20 Por lo tanto, un objeto adicional de la invención es un proceso de curtimiento según se describe arriba, también con todas sus realizaciones preferidas, en el que el agente de curtimiento (A) se emplea en presencia de un disolvente prótico (S1).

Preferiblemente, (S1) es (S1'), es decir, isopropanol, n-butanol o un mono(alquilo C<sub>1-4</sub>)-éter de mono-, di- o tri-(alquilo C<sub>2-3</sub>)glicol o una mezcla de éteres de este tipo. Éteres preferidos (S1') son (S1''), es decir, mono(alquilo C<sub>1-4</sub>)-éteres de mono-, di- o tri-(alquilo C<sub>2-3</sub>)glicol con 3-12, preferiblemente 7-10 átomos de carbono. En particular se pueden mencionar: monometil-éter de propilenglicol, monobutil-éter de propilenglicol, monometil-éter de dipropilenglicol, monobutil-éter de dipropilenglicol, monobutil-éter de dietilenglicol y monobutil-éter de trietilenglicol.

35 Preferiblemente, la reacción de los compuestos (II) y (III) se lleva a cabo en un medio acuoso.

Una dispersión de un compuesto de fórmula (II) o de un compuesto de fórmula (III), preferiblemente para la dispersión en agua, se puede conseguir mediante agitación plena o también mediante el uso de un tensioactivo (B) adecuado que actúa como un agente dispersante.

40 Para dispersar un compuesto de fórmula (II) o un compuesto de fórmula (III), en que en los m grupos sulfo -SO<sub>3</sub>M de un compuesto de fórmula (III), M es hidrógeno, preferiblemente para su dispersión en agua, el tensioactivo (B) se puede emplear en una concentración eficaz adecuada, p. ej. en una relación ponderal de tensioactivo (B) al compuesto de fórmula (II) o al compuesto de fórmula (III) preferiblemente de 0,002 a 2, más preferiblemente de 0,004 y 1, incluso más preferiblemente de 0,005 y 0,5.

Los compuestos de fórmula (III) se pueden utilizar en forma de sal, siendo la forma de sal preferiblemente una sal de metal alcalino del ácido sulfónico, más preferiblemente una sal sódica. Los compuestos de fórmula (III) en forma de sal son, en general, solubles en agua y se emplean de manera adecuada en forma de una disolución o dispersión acuosa (a concentraciones mayores que las que corresponden a la disolución saturada), preferiblemente en una cantidad de 2 a 70% en peso, más preferiblemente 10 a 50% en peso, estando basado el % en peso en el peso total de la disolución o dispersión de compuesto de fórmula (III). Preferiblemente, esta disolución o dispersión contiene también un agente dispersante (B) según se ha mencionado antes, con una concentración tal como se ha mencionado antes, adecuada para dispersar el compuesto de fórmula (II) cuando este último se añade en forma de un producto seco y se agita en la disolución.

De acuerdo con una realización preferida, un compuesto de fórmula (II) se agita en una disolución acuosa de un compuesto de fórmula (III) que contiene un tensioactivo (B).

En los casos en que R1 sea un radical de fórmula (Ia), siendo q de 2 a 10, se puede reducir la cantidad de tensioactivo (B) o se puede incluso omitir el uso de tensioactivo (B).

El tensioactivo (B) se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en

- 5 (B1) tensioactivo no iónico,  
 (B2) tensioactivo aniónico,  
 (B3) tensioactivo catiónico,  
 (B4) tensioactivo anfótero y  
 mezclas de los mismos,

10 con la condición de que el tensioactivo (B) no tenga un sustituyente capaz de reaccionar con el compuesto de fórmula (II) bajo las condiciones de reacción elegidas, en particular no tenga un grupo amino primario o secundario. Mezclas preferibles son mezclas de (B2) con (B1) y/o (B4), de (B3) con (B1) y/o (B4) o de (B1) con (B4).

15 Preferiblemente, el tensioactivo no iónico (B1) se selecciona del grupo que consiste en oligo- o poli-glicoléteres de alcoholes alifáticos, oligo- o poli-glicolésteres de ácidos carboxílicos alifáticos, amidas de ácidos grasos oxialquiladas y esterres parciales oxialquilados de glicerol o sorbitol con ácidos grasos.

20 Preferiblemente, la oxialquilación de las amidas de ácidos grasos y la oxialquilación de los ésteres parciales de glicerol o sorbitol con ácidos grasos conduce a cadenas de oligo- y poli-glicoléteres.

25 Preferiblemente, cualquier cadena de oligo- o poli-glicoléter contiene 2 a 60, más preferiblemente 3 a 24 unidades óxido de alquileo que son unidades oxietileno y, opcionalmente, oxipropileno, y siendo preferiblemente al menos 40% en moles, más preferiblemente al menos 50% en moles unidades oxietileno y, preferiblemente, el tensioactivo no iónico (B1) contiene al menos dos unidades oxietileno.

30 Preferiblemente, el radical alifático lipófilo en el alcohol alifático, ácidos carboxílicos alifáticos, amidas de ácidos grasos y ácidos grasos contiene 8 a 24 átomos de carbono. El radical alifático puede estar saturado o insaturado (preferiblemente contiene sólo un doble enlace) y puede ser lineal o ramificado, estando el ramificado preferiblemente saturado.

35 Como ejemplos de alcoholes alifáticos se pueden mencionar alcohol laurílico, cetílico, miristílico, estearílico u oleílico, y oxoalcoholes C<sub>9-15</sub>.

40 Como ejemplos de ácidos carboxílicos alifáticos y amidas de ácidos grasos se pueden mencionar ácido o amida de ácido láurico, palmítico, mirístico, esteárico, behénico, aráquico u oleico.

45 Los oligo- o poli-glicoléteres de alcoholes alifáticos se pueden producir mediante oxietilación y, si también han de estar presentes unidades oxipropileno, oxipropilación de los correspondientes alcoholes alifáticos.

50 Las amidas de ácidos grasos oxialquiladas se pueden producir p. ej., mediante oxietilación y, si han de estar también presentes unidades oxipropileno, mediante oxipropilación de las correspondientes amidas de ácidos grasos, p. ej. de dietanolamida o diisopropanolamida de ácidos alifáticos. Oligo- o poli-glicolésteres y monoésteres de sorbitol se pueden producir, p. ej., mediante esterificación de un correspondiente oligo- o poli-polietilen- y, opcionalmente, -propileno-glicoléter o sorbitol. Monoglicéridos pueden ser productos de saponificación parcial de triglicéridos que se producen de forma correspondientemente natural.

55 Preferiblemente, el tensioactivo aniónico (B2) se selecciona del grupo que consiste en policarboxilatos aniónicos, ácidos grasos alifáticos en forma de sal (jabones), metiltauridas de ácidos grasos alifáticos y derivados aniónicos de tensioactivos no iónicos, preferiblemente de tensioactivos no iónicos (B1), en particular productos de carboximetilación o productos de carboxietilación de tensioactivos no iónicos (B1) o monoésteres de ácido sulfúrico o monoésteres de ácido fosfórico de tensioactivos no iónicos (B1), en particular en una forma de sal de metal alcalino. Policarboxilatos aniónicos preferidos son poliacrilatos y polimetacrilatos.

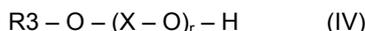
60 Preferiblemente, el tensioactivo catiónico (B3) se selecciona del grupo que consiste en derivados terciarios o, preferiblemente, cuaternarios de aminas grasas p. ej. con 8 a 24 átomos de carbono en la cadena de amina grasa, y en el que los sustituyentes del grupo amino terciario o del grupo amonio cuaternario son alquilo C<sub>1-4</sub> (preferiblemente metilo o etilo) o hidroxil-alquilo C<sub>1-4</sub> (preferiblemente etanol o isopropanol) y, opcionalmente, bencilo y en los que, si se desea, el grupo amino terciario o el grupo amonio cuaternario también pueden contener una cadena oligo- o poli-glicoléter análogamente a como se ha mencionado antes en los tensioactivos no iónicos (B1). Como ejemplos de aminas grasas se pueden mencionar lauril-, acetil-, miristil-, estearil- u oleil-amina, y el grupo amino puede estar

5 sustituido con dos grupos metilo o etilo y, opcionalmente, un grupo metilo o bencilo, o con tres grupos metilo o etilo o con dos grupos etanol. Si el grupo amino terciario o el grupo amonio cuaternario está oxialquilado, éste puede contener preferiblemente un total de 2 a 40, más preferiblemente 2 a 24 grupos alquilenoxi, preferiblemente de los que al menos el 40% en moles son etilenoxi y el resto son propilenoxi. Grupos amino terciarios están preferiblemente protonados, p. ej. con ácido clorhídrico, fosfórico o alcanico  $C_{2-20}$ , preferiblemente  $C_{2-5}$ .

10 Preferiblemente, los tensioactivos anfóteros (B4) son derivados aniónicos de (B3), p. ej. productos de carboximetilación de (B3), productos de carboxietilación de (B3), monoésteres del ácido sulfúrico o sulfámico de (B3) o mono- o di-ésteres del ácido fosfórico de (B3) de aquellos tensioactivos catiónicos (B3) que contengan un grupo hidroxilo, betainas y sulfobetainas.

Preferiblemente, el tensioactivo (B) es un tensioactivo no iónico (B1).

15 Preferiblemente - en particular si en la fórmula (I) R1 significa hidrógeno - se utilizan tensioactivos no iónicos (B1), más preferiblemente los tensioactivos no iónicos (B1) son compuestos de fórmula (IV) (poliglicoléteres),



en donde

20 R3 significa alquilo  $C_{8-24}$  o alqueniilo  $C_{8-24}$ ,  
X se selecciona del grupo que consiste en  $-CH_2-CH_2-$ ,  $-CH_2-CH(CH_3)-$ ,  $-CH(CH_3)-CH_2-$  y combinaciones de los mismos, preferiblemente de  $-CH_2-CH_2-$ ,  $-CH_2-CH(CH_3)-$  y combinaciones de los mismos  
r significa 2 a 60,

25 en el caso de que el tensioactivo no iónico (B1) de fórmula (IV) consista en más de un compuesto de fórmula (IV), r también puede calcularse y expresarse como el número medio de radicales de la fórmula (IV) en la mezcla, con la condición de que el compuesto de fórmula (IV) contenga al menos dos unidades etilenoxi, y con la condición de que al menos el 40% del número total de unidades alquilenoxi en el compuesto de fórmula (IV) sean etilenoxi.

30 La reacción del compuesto de fórmula (II) con el compuesto de fórmula (III) se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura por debajo de  $40^\circ C$ , más preferiblemente de  $-10$  a  $40^\circ C$ , incluso más preferiblemente de  $-10$  a  $+25^\circ C$ , de manera especialmente preferida de  $0$  a  $15^\circ C$ . Preferiblemente, la reacción del compuesto de fórmula (II) con el compuesto de fórmula (III) se lleva a cabo bajo condiciones a pH ácido a neutro, más preferiblemente a un pH de 2 a 7, incluso más preferiblemente bajo condiciones de carácter ácido, de manera especialmente preferida a un pH de 2,5 a 6.

35 La base u otro reaccionante que se puede utilizar para unir el ácido H-Hal y que puede utilizarse para el ajuste del pH durante la reacción del compuesto de fórmula (II) con el compuesto de fórmula (III) se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en base de metal alcalino, hidróxido de amonio cuaternario, carbonato y amina terciaria.

40 La base de metal alcalino se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en hidróxido, carbonato y bicarbonato de litio, sodio y potasio, y mezclas de los mismos.

45 El hidróxido y carbonato de amonio cuaternario se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en hidróxido y carbonato de tetrametil-amonio, tetraetil-amonio y bencil-trimetil-amonio. La amina terciaria se selecciona preferiblemente de trietanolamina y trisopropanolamina.

50 Si se ha utilizado un disolvente orgánico, en particular del tipo (S2) arriba mencionado, éste se puede eliminar mediante evaporación y, si se desea, el producto resultante se puede disolver o dispersar en agua. Si se desea un producto seco, éste se puede obtener a partir de una disolución o dispersión acuosa del producto de reacción de una manera convencional por se, p. ej. mediante precipitación (p. ej. mediante precipitación salina) y filtración, o mediante evaporación bajo condiciones controladas. Si se ha utilizado un disolvente (S1), especialmente (S1') o (S1''), ventajosamente éste no se puede eliminar mediante evaporación.

55 Un agente de curtimiento (A) que comprende más de un compuesto de fórmula (I) se puede producir utilizando más de un compuesto de fórmula (III) en la reacción de un compuesto de fórmula (II) con un compuesto de fórmula (III), o mediante mezcladura física de los compuestos de fórmula (I). La mezcladura física se puede realizar en forma seca y/o en forma disuelta o dispersada, preferiblemente en forma disuelta o dispersada en agua.

El agente de curtimiento (A) puede utilizarse como tal, tal como se produce preferiblemente en forma seca o, más

preferiblemente, en forma de una disolución o dispersión acuosa y, si se desea, puede contener algún disolvente orgánico, en particular (S1) según se ha mencionado antes, o incluso se puede añadir algún disolvente orgánico (S1), en especial (S1') o preferiblemente (S1'').

5 De acuerdo con un aspecto particular de la invención, el agente de curtimiento (A) se encuentra en forma de una composición acuosa (T) que está exenta de cualesquiera compuestos basados en metales que tengan actividad de curtimiento, composición acuosa (T) que comprende el agente de curtimiento (A) y agua, y preferiblemente que comprende, además, el tensioactivo (B) y puede comprender adicionalmente un disolvente prótico orgánico (S1), preferiblemente (S1'), más preferiblemente (S1'') o una mezcla de dos o más de los mismos.

10 Por lo tanto, otro objeto de una invención es un proceso de curtimiento según se describe arriba, también con todas sus realizaciones preferidas, en el que el agente de curtimiento (A) se emplea en forma de una composición acuosa (T) que está exenta de compuestos de metales de actividad de curtimiento, o en el que el agente de curtimiento (A) se emplea en forma de una composición acuosa/orgánica (T') que está exenta de compuestos de metales de actividad de curtimiento y que comprende adicionalmente un disolvente prótico (S1) según se describe arriba, también con todas sus realizaciones preferidas.

15 Más preferiblemente, la composición (T) comprende de 2 a 70% en peso, en especial 10 a 50% en peso, estando basado el % en peso en el peso total de la composición (T), de agente de curtimiento (A).

20 En (T'), la relación ponderal de (A) a (S1) está, p. ej., en el intervalo de 1/0,1 a 1/12, preferiblemente 1/0,2 a 1/6, más preferiblemente 1/0,3 a 1/3.

25 En los casos en los que el tensioactivo (B) se presenta en la composición (T) o (T'), la relación ponderal de tensioactivo (B) a agente de curtimiento (A) en la composición (T) o (T') es preferiblemente de 0,001 a 1, más preferiblemente de 0,002 a 0,4, incluso más preferiblemente de 0,005 a 0,1.

30 Preferiblemente, en la composición (T) o (T'), el tensioactivo (B) es el tensioactivo no iónico (B1). Si se utiliza un tensioactivo aniónico, catiónico o anfótero (B2), (B3) o (B4), su cantidad es preferiblemente de 0,001 a 10% en moles, siendo el % en moles con respecto a la cantidad molar total de agente de curtimiento (A). Más preferiblemente, el tensioactivo (B) es el único tensioactivo no iónico (B1). Si el tensioactivo (B2) es un policarboxilato, su cantidad es preferiblemente < 5% en peso, más preferiblemente de 0,01 a 4% en peso, incluso más preferiblemente de 0,05 a 2% en peso, estando el % en peso basado siempre en el peso total del agente de curtimiento (A).

35 La composición (T) o (T') tiene preferiblemente un pH de carácter ácido a neutro, más preferiblemente tiene un pH de carácter ácido. Para el ajuste del pH se puede emplear un tampón adecuado y, así, la composición (T) o (T') comprende adicionalmente de manera preferida un tampón (C1) para mantener un pH de carácter ácido a neutro, preferiblemente para mantener un pH de carácter ácido, más preferiblemente para mantener un pH de 1 a 7, incluso  
40 más preferiblemente para mantener un pH de 1 a 5.

45 El tampón (C1) se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en ftalato, oxalato y citrato de sodio y/o de potasio, mono- y di-hidrógeno-fosfato de sodio y/o de potasio, mezcla de ácido fosfórico y di-hidrógeno-fosfato de sodio y/o potasio y mezclas de los mismos, preferiblemente una combinación de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  o  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  y  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  o  $\text{K}_2\text{PO}_4$ .

50 La cantidad de tampón (C1) en la composición (T) o (T') se elige preferiblemente de modo que se consiga el pH deseado arriba mencionado. La cantidad de tampón (C1) es preferiblemente de 0,1 a 5% en peso, estando basado el % en el peso total de la composición (T) o (T').

Composiciones (T) o (T') pueden comprender ventajosamente, además un agente (D) para protegerlas frente a la acción de deterioro de los microorganismos, preferiblemente, el agente (D) es un aditivo bacteriostático y/o un microbicida, p. ej. un fungicida.

55 En calidad de agente (D) se pueden emplear productos comercialmente disponibles que pueden emplearse en pequeñas concentraciones, en particular de acuerdo con las comercialmente recomendadas. La cantidad de agente (D) en la composición (T) o (T') es preferiblemente de 0 a 10% en peso, más preferiblemente de 0,01 a 10% en peso, incluso más preferiblemente de 0,02 a 1% en peso, estando basado el % en peso en el peso total de la composición (T) o (T').

De acuerdo con una característica adicional particular de la invención, composiciones acuosas (T) o (T') pueden comprender, además

un espesante (E) basado en polisacáridos.

5

En calidad de espesante (E) se pueden emplear productos conocidos per se, en particular gomas, hidratos de carbono, derivados de hidratos de carbono, p. ej. pectinas y derivados de celulosa hidrófilos que con el agua forman disoluciones viscosas (disoluciones coloidales o verdaderas). Se pueden mencionar gomas tal como se pueden obtener mediante fermentación y, opcionalmente, modificación química de exudados vegetales naturales, p. ej. goma xantano, goma tragacanto, goma guar, goma de carragenano, goma de alginato, goma de agar, goma ghatti, y derivados de hidratos de carbono solubles en agua, en particular pectinas, p. ej. pectinas procedentes de frutos (p. ej. frutos cítricos o manzanas) y amilopectinas (p. ej. procedentes de almidón de maíz o fécula de patata) e hidroxietilcelulosa. Las gomas, los hidratos de carbono y los derivados de hidratos de carbono también se pueden modificar químicamente, con la condición de que no contengan sustituyente alguno capaz de reaccionar con el agente de curtimiento (A) bajo condiciones de almacenamiento o aplicación, en particular que no contengan grupos amino de carácter básico alguno, especialmente grupos amino primarios o secundarios alguno.

10

15

El espesante (E) se puede emplear en una proporción secundaria en la composición (T) o (T'), en particular la suficiente para ajustar la viscosidad de (T) o (T') de modo que siga siendo fluible. En los casos en los que se emplee el espesante (E) en la composición (T) o (T'), éste se añade preferiblemente en una concentración tal que la viscosidad de la composición (T) a 20°C es preferiblemente  $\leq 10.000$  mPa·s, más preferiblemente de 200 a 10.000 mPa·s, incluso más preferiblemente de 300 a 2.500 mPa·s, de manera especialmente preferida de 600 a 1.500 mPa·s. La viscosidad es la viscosidad rotacional Brookfield, husillo nº 3 y 20 rpm.

20

25

Preferiblemente, la cantidad de espesante (E) en la composición (T) o (T') es de 0 a 5% en peso, más preferiblemente de 0,1 a 5% en peso, estando basado el % en peso en el peso total de la composición (T) o (T').

Composiciones (T) preferidas son composiciones (T1) que comprenden, además del agente de curtimiento (A), tensioactivo (B) y/o tampón (C1), más preferiblemente tensioactivo (B) o tensioactivo (B) y tampón (C1). Preferiblemente, las composiciones (T1) comprenden, además, un agente (D) y/o un espesante (E). Composiciones (T') preferidas son composiciones (T1') que comprenden, además del agente de curtimiento (A) y disolvente prótico (S1), tensioactivo (B) y/o tampón (C1), más preferiblemente tensioactivo (B) o tensioactivo (B) y tampón (C1); preferiblemente, las composiciones (T1') comprenden, además, un agente (D) y/o un espesante (E).

30

35

Por lo tanto, otra realización preferida de la invención es un proceso de curtimiento según se describe arriba, también con todas sus realizaciones preferidas, en el que la composición (T) es una composición acuosa (T1) que comprende el agente de curtimiento (A) y que comprende, además, un tensioactivo (B) y/o un tampón (C1) para mantener un pH de carácter ácido a neutro.

40

Por lo tanto, otra realización preferida de la invención es un proceso de curtimiento según se describe arriba, también con todas sus realizaciones preferidas, en el que la composición (T) es una composición acuosa (T1) de un agente de curtimiento (A) que comprende un tensioactivo (B) y/o un tampón (C1) y que comprende, además, un agente (D) para protegerlo frente a la acción de deterioro de microorganismos y/o un espesante (E) basado en polisacáridos.

45

Por lo tanto, otra realización preferida de la invención es un proceso de curtimiento según se describe arriba, también con todas sus realizaciones preferidas, en el que la composición (T') es una composición acuosa (T1') que comprende el agente de curtimiento (A) y disolvente prótico (S1) y que comprende, además, un tensioactivo (B) y/o un tampón (C1) para mantener un pH de carácter ácido a neutro.

50

Por lo tanto, otra realización preferida de la invención es un proceso de curtimiento según se describe arriba, también con todas sus realizaciones preferidas, en el que la composición (T') es una composición acuosa (T1') de un agente de curtimiento (A) que comprende un disolvente prótico (S1) y que comprende, adicionalmente, un tensioactivo (B) y/o un tampón (C<sub>1</sub>) y que comprende, además, un agente (D) para protegerlo frente a la acción de deterioro de microorganismos y/o un espesante (E) basado en polisacáridos.

55

Por lo tanto, otra realización preferida de la invención es un proceso de curtimiento según se describe arriba, también con todas sus realizaciones preferidas, en el que la composición de curtimiento (T1) comprende al menos un agente de curtimiento (A) de fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 1, y al menos un componente adicional seleccionado del grupo que consiste en un tensioactivo (B), un tampón (C<sub>1</sub>), un agente (D) para protegerlo frente a la

acción de deterioro de microorganismos y un espesante (E) basado en polisacáridos.

Otra realización preferida de la invención es un proceso de curtimiento según se describe arriba, también con todas sus realizaciones preferidas, en el que la composición de curtimiento (T') comprende al menos un agente de curtimiento (A) de fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 1, y al menos un disolvente prótico (S1).

Preferiblemente, la composición (T) es una composición (T1) que comprende de 2 a 70% en peso, preferiblemente 10-50% en peso de un agente de curtimiento (A), estando basado el % en peso en el peso total de la composición (T1);

tensoactivo (B), en una relación ponderal de tensoactivo (B) a agente de curtimiento (A) de 0,001 a 1, más preferiblemente de 0,002 a 0,4, incluso más preferiblemente de 0,005 a 0,1;

tampón (C1), en una cantidad tal que se consiga un pH en la composición (T1) de 1 a 7, más preferiblemente pH 1 a 5, preferiblemente la cantidad de tampón (C1) es de 0,1 a 5% en peso, estando basado el % en peso en el peso total de la composición (T1);

de 0 a 10% en peso, preferiblemente de 0,01 a 10% en peso, más preferiblemente de 0,02 a 1% en peso de agente (D), estando basado el % en peso en el peso total de la composición (T1);

espesante (E), en una cantidad tal que la viscosidad de la composición (T1) a 20°C (viscosidad rotacional Brookfield medida con husillo nº 3 a 20 rpm) es  $\leq 10.000$  mPa·s, preferiblemente de 200 a 10.000 mPa·s, más preferiblemente de 300 a 2.500 mPa·s, incluso más preferiblemente de 600 a 1.500 mPa·s, en especial el espesante (E) se utiliza en una cantidad de 0 a 5%, más preferiblemente de 0,1 a 5% en peso, estando basado el % en peso en el peso total de la composición (T1);

y el contenido en sustancia seca de la composición (T1) es preferiblemente de 4 a 75% en peso, más preferiblemente en el intervalo de 10 a 60% en peso, estando basado el % en peso en el peso total de la composición (T1).

Preferiblemente, las composiciones (T') son composiciones (T1') de la composición preferida arriba descrita y contienen, adicionalmente, disolvente prótico (S1), preferiblemente en la relación ponderal de (A) a (S1) en el intervalo de 1/0,1 a 1/12, preferiblemente 1/2 a 1/6, mas preferiblemente 1/0,3 a 1/3.

El contenido en sustancia seca de (T) o (T') se puede evaluar de una manera convencional per se, p. ej., mediante el cálculo basado en los reaccionantes y componentes empleados – la mayoría de las veces mediante simple adición de las cantidades de las sustancias (expresadas en forma seca) añadidas para la producción de (T) o (T') y sustrayendo todo agua formada durante la reacción – o, que es el modo preferible, sustrayendo el contenido en agua, determinado de una manera convencional, p. ej. mediante titulación, p. ej. titulación según Karl Fischer, a partir del peso total de (T) o (T').

De manera particularmente preferida, la composición (T) o (T1) es una composición (T2) que contiene al espesante (E), preferiblemente en una cantidad de  $\geq 0,1\%$  en peso, de manera más preferible de 0,1 a 5% en peso de (E), estando basado el % en peso en el peso total de la composición (T2). La viscosidad de la composición (T2) a 20°C (viscosidad rotacional Brookfield medida con husillo nº 3, a 20 rpm) está preferiblemente en el intervalo de 200 a 2.500 mPa·s, p. ej. de 300 a 2.500 mPa·s, más preferiblemente de 600 a 1.500 mPa·s.

Los disolventes próticos (S1) y, en particular, (S1') y (S1'') son bien compatibles con los espesantes (E), y composiciones (T1') particularmente preferidas son composiciones (T2') que contienen (E) en la concentración indicada arriba para (T2) y que contienen adicionalmente (S1) en la relación ponderal preferida arriba indicada, referida a (A).

Estas composiciones (T2) y (T2') son de una estabilidad satisfactoria y son adecuadas para el almacenamiento y el transporte y son directamente utilizables. Son fácilmente diluibles con agua y se pueden dosificar directamente en el tambor de curtimiento, si se desea.

En calidad de sustrato para el tratamiento con el agente de curtimiento (A), en particular para el curtimiento, se pueden utilizar cualesquiera pellejos, pieles y pieles con pelo de animales, convencionales, tal como se emplean en general para el curtimiento, p. ej. pellejos de vaca, ternero o búfalo (p. ej. también en forma de pellejos divididos), pieles de cabra, oveja o cerdo, antes y pieles con pelo; pero también se pueden utilizar en el proceso de la invención otras pellejos y pieles, p. ej. de otros mamíferos (potros, camellos, llamas, canguros, walarós (*Macropus robustus*), ualabi), reptiles (serpientes, lagartos), peces (tiburón) o aves (avestruz), pieles con lana y pieles con pelo.

Los sustratos abatanados (pellejos, pieles o pieles con pelo de animales) pueden haber sido procesados en la ribera

antes del curtimiento, es decir, pueden haber sido cortados, empapados, encalados, desencalados y abatanados de una manera convencional. Antes del desencalado, los pellejos, pieles o pieles con pelo encalados son habitualmente descarnados y, si se requieren, divididos y opcionalmente escoriados, rebajados, etc. y, si se requiere, desengrasadas y/o desprovistas de pelo.

5 Pellejos, pieles y pieles con pelo abatanados a utilizar como sustratos en el proceso de la invención pueden haber sido producidos de un modo convencional en la ribera, en particular desencalando los sustratos encalados y abatanando, utilizando agentes conocidos para cada una de las etapas de tratamiento mencionadas.

10 El desencalado puede haber sido llevado a cabo de una manera convencional con compuestos conocidos tales como ácidos, sales de amonio de ácidos carboxílicos alifáticos de bajo peso molecular, sulfato de amonio o fosfato de sodio. Opcionalmente, la composición de desencalado puede contener una enzima, p. ej. tal como se menciona más abajo, de modo que, si se desea, el abatanado y el desencalado se pueden combinar, al menos en parte.

15 Para el abatanado pueden emplearse agentes de abatanado proteolíticos, en particular en forma de composiciones de abatanado basadas en enzimas proteolíticas convencionales, principalmente proteasas bacterianas, proteasas fúngicas y enzimas del páncreas. Ocasionalmente, también se pueden emplear otras enzimas tales como lipasas, amilasas y también otras hidrolasas. Se prefieren enzimas del páncreas solas o en mezcla con otras enzimas (p. ej. lipasas, amilasas y también otras hidrolasas). Formas comerciales de enzimas de este tipo se pueden formular junto  
20 con otros componentes, especialmente con algunos soportes minerales, sacáridos o polisacáridos y/o un hidrótopo. Para el fin de la invención, son bien adecuados sustratos convencionalmente abatanados con composiciones de abatanado basadas en enzimas pancreáticas.

25 Las composiciones de abatanado anteriores son, en particular, de una actividad óptima en el intervalo de pH débilmente básico, más particularmente a un pH básico  $\leq 11$  y, por consiguiente, el pH del sustrato abatanado se encuentra preferiblemente en el intervalo débilmente básico, en particular a un pH en el intervalo de 7,5 a 11, más preferiblemente 7,5 a 10.

30 En los casos en los que el sustrato ha sido desencalado con ácidos, también se pueden utilizar agentes de abatanado de carácter ácido, p. ej. pepsinas, p. ej. en forma de una disolución de pepsina al 2% en agua y a un pH en el intervalo de 3-4.

35 El proceso de curtimiento de la invención se basa en un curtimiento verdadero con el agente de curtimiento (A) que conduce a cueros, pieles y pieles con pelo con propiedades de curtimiento verdadero características tales como una reducción o eliminación de la expansibilidad, reducción de la deformabilidad y aumento de la firmeza, disminución de la contracción en volumen, superficie y grosor mediante secado e incremento de la porosidad de la textura de las fibras, y el aumento adicional de la temperatura de contracción y la solidez de las fibras de colágeno al agua caliente y de ser no putrefaciente.

40 Como una "etapa" en el proceso de curtimiento de acuerdo con la invención se quiere dar a entender cualquier etapa de curtimiento en un proceso de curtimiento en el que el agente de curtimiento (A) actúa sobre el sustrato no curtido o no totalmente curtido, es decir, pre-curtimimiento, curtimimiento principal o curtimimiento total o completo (incluido también un curtimimiento combinado). El agente de curtimiento (A) puede así emplearse para el pre-curtimimiento, para el curtimimiento principal o para el curtimimiento total (es decir, completo) o tanto para el pre-curtimimiento como el  
45 curtimimiento principal, y para curtimientos combinados. El uso del agente de curtimiento (A) como un agente de curtimimiento total o tanto como un agente de pre-curtimimiento como un agente de curtimimiento principal es, sin embargo, el aspecto más relevante de la invención.

50 El proceso de curtimiento de la invención – que puede ser un curtimimiento de una etapa, es decir un curtimimiento total, o un curtimimiento de dos fases, es decir, un pre-curtimimiento seguido de un curtimimiento principal o un curtimimiento combinado – se puede llevar a cabo directamente después del abatanado.

55 El proceso de curtimiento con el agente de curtimiento (A) de la invención se puede llevar a cabo en un medio acuoso, acuoso/orgánico u orgánico; medios orgánicos adecuados incluyen compuestos que pertenecen a la categoría de disolventes orgánicos (S) tal como se han mencionado antes, más particularmente disolventes próticos (S1) o disolventes apróticos (S2). Disolventes próticos (S1) son, de preferencia, fácilmente solubles en agua o miscibles con agua e incluyen alcoholes alifáticos, en particular alcanos y glicoléteres de bajo peso molecular, p. ej. etanol, isopropanol, n-butanol y mono-, di- o tri-(alquilen  $C_{2-3}$ )glicol-mono(alquil  $C_{1-4}$ )-éteres. Disolventes apróticos (S2) incluyen, p. ej., acetona, metilacetona, dimetilsulfóxido, cloroformo, clorobenceno y tolueno. Entre los

disolventes (S) se prefieren los próticos, en particular (S1') y, en especial, (S1''). Preferiblemente, el curtimiento se lleva a cabo en un baño acuoso, p. ej. a una longitud del baño de 30 a 400% en peso de agua, preferiblemente 40 a 200%, lo más preferiblemente 40 a 100%, estando basado el % en peso en el peso del sustrato descarnado o (si la piel ha sido dividida) el sustrato dividido, y a temperaturas preferiblemente de 10 a 50°C, más preferiblemente de 10 a 40°C, incluso más preferiblemente de 15 a 40°C. Preferiblemente, el curtimiento se comienza a una temperatura de 10 a 35°C, más preferiblemente de 15 a 30°C, y al final se deja que la temperatura se eleve preferiblemente en 5 a 20 grados, más preferiblemente en 8 a 15 grados, hasta una temperatura final de 20 a 40°C, preferiblemente de 25 a 40°C.

Para el proceso de curtimiento de la invención, el agente de curtimiento (A) se añade en el baño de curtimiento en una concentración eficaz, preferiblemente de 0,5 a 20% en peso, más preferiblemente de 1 a 10% en peso, estando basado el % en peso en el peso del sustrato descarnado o dividido. El agente de curtimiento (A) se puede añadir en forma seca o, preferiblemente, en forma de una composición acuosa, preferiblemente como se ha mencionado antes, en forma de una composición (T).

El disolvente (S), en particular el disolvente prótico (S1) se emplea preferiblemente en una concentración en la relación de 0,5% a 30%, referida al peso del sustrato húmedo, preferiblemente en el intervalo de 1% a 16%, más preferiblemente 2% a 10%.

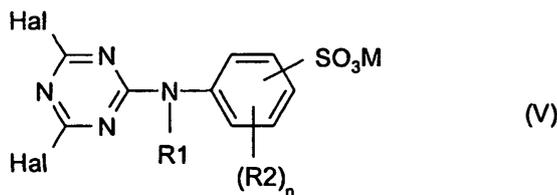
Con particular preferencia, en el baño de curtimiento se puede añadir un tensioactivo, en particular tal como se ha mencionado antes, un tensioactivo (B), preferiblemente un tensioactivo no iónico (B1), y/o un tampón (C2) para valores de pH casi neutros a básicos, en particular  $\geq 6$ , en una relación ponderal según sea adecuada con el fin de conseguir el pH deseado al comienzo de la etapa de curtimiento.

Por lo tanto, otro aspecto preferido de la invención es un proceso de curtimiento según se describe antes, también con todas sus realizaciones preferidas, en el que el baño de curtimiento comprende un tampón (C2) para conseguir un pH casi neutro a básico al comienzo de la etapa de curtimiento.

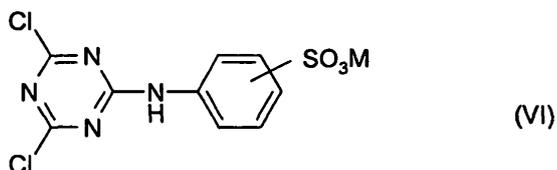
En calidad de tampones (C2) se pueden emplear tampones conocidos, preferiblemente seleccionados del grupo que consiste en bicarbonato de sodio y/o de potasio, carbonato de sodio y/o de potasio, hidrógeno-fosfato de sodio y/o de potasio, borato de sodio y trishidroximetilaminometano. Preferiblemente, el tampón (C2) es una combinación de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  o  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  y  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  o  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ . Para el proceso de curtimiento de la invención, es de particular ventaja emplear composiciones (T) según se describe antes, que preferiblemente ya contienen un tensioactivo (B) y, opcionalmente, también un agente (D) y/o un espesante (E) y/o un disolvente (S). El tampón (C2) se puede añadir directamente al baño de curtimiento. Preferiblemente, el tampón (C2) se añade en un curtimiento en dos etapas antes de la etapa de curtimiento principal con el fin de establecer el pH del baño de curtimiento principal. Si el disolvente (S) o (S1) no está presente en (T) o no está presente en (T) en una cantidad según la deseada, también se puede añadir directamente al baño de curtimiento. Preferiblemente, el tampón (C2) se añade en un curtimiento en dos etapas antes de la etapa de curtimiento principal con el fin de establecer el pH del baño de curtimiento principal. Composiciones (T), en particular composiciones (T1) y (T1'), son fácilmente eficaces para el curtimiento. La composición puede contener algo de sal que resulta como un subproducto de la síntesis del compuesto de fórmula (I) a partir de la reacción de compuesto de fórmula (II) con un compuesto de fórmula (III).

El proceso de curtimiento de la invención se inicia preferiblemente a un pH de 6 a 10, preferiblemente de 6 a 9, más preferiblemente de 6,5 a 8,5, en particular según sea adecuado para inducir la reacción de agente de curtimiento (A) con el sustrato.

Para el curtimiento con un agente de curtimiento (A), que es un agente de curtimiento (A2), comprendiendo el agente de curtimiento (A2) al menos un compuesto monosulfo de fórmula (V) y, opcionalmente, no comprendiendo compuestos disulfo alguno de fórmula (VII),

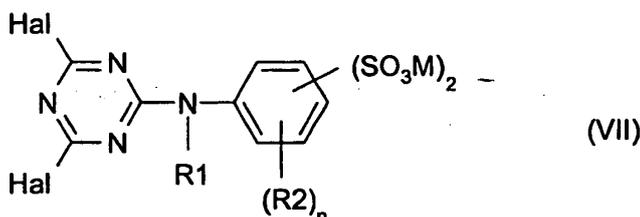


en donde Hal, R1, R2, n y M tienen las definiciones como se han establecido anteriormente, también con todas sus realizaciones preferidas, en particular con un agente de curtimiento (A), que es un agente de curtimiento (A2-I) de fórmula (VI),

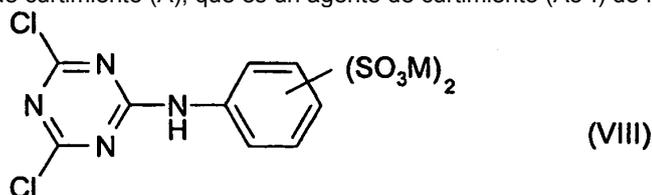


en donde M tiene la definición según se ha establecido antes, también con todas sus realizaciones preferidas, el curtimiento se inicia preferiblemente a un pH de 7,5 a 9, más preferiblemente de 7,8 a 8,5.

- 5 Para el curtimiento con un agente de curtimiento (A), que es un agente de curtimiento (A3), comprendiendo el agente de curtimiento (A3) al menos un compuesto disulfo de fórmula (VII) y, opcionalmente, no comprendiendo compuestos monosulfo alguno de fórmula (V),



- 10 en donde Hal, R1, R2, n y M tienen las definiciones como se han establecido anteriormente, también con todas sus realizaciones preferidas, en particular con un agente de curtimiento (A), que es un agente de curtimiento (A3-I) de fórmula (VIII),



en donde M tiene la definición según se ha establecido antes, también con todas sus realizaciones preferidas, el curtimiento se inicia preferiblemente a un pH de 6 a 8, más preferiblemente de 6,5 a 7,5.

- 15 Durante el curtimiento, el pH disminuye gradualmente de forma espontánea en unas pocas unidades de pH, en particular de 1 a 4 unidades de pH, hasta un pH en el intervalo de pH de casi neutro a débilmente ácido, en particular a un pH de 7 a 3,5, preferiblemente de 6,5 a 3,5. El proceso se puede llevar a cabo, así, bajo condiciones autorreguladoras del pH. Sin embargo, si se desea, la reacción de curtimiento puede verse influida por la adición de una proporción secundaria de ácido (p. ej. un ácido mineral, p. ej. ácido sulfúrico o fosfórico, o un ácido carboxílico de bajo peso molecular, p. ej. con 1 a 4, preferiblemente 1 ó 2 átomos de carbono, p. ej. ácido fórmico o acético) o mediante la adición de una proporción secundaria de base (álcali) p. ej. con el fin de acelerar o desacelerar la reacción y/o desplazar el pH ligeramente hacia valores más neutros.

- 20 En el proceso de la invención, el decapado no es principio necesario y puede ser omitido la mayoría de las veces. Por lo tanto, objeto de la invención es también un proceso de curtimiento según se describe arriba, también en todas sus realizaciones preferidas, en el que el pellejo o la piel o la piel con pelos abatanada se somete a curtimiento con un agente de curtimiento (A) sin un decapado previo.

- 25 Sin embargo, si se desea, p. ej. con el fin de obtener una determinada consistencia del sustrato o si el sustrato se ha de desengrasar bajo condiciones de carácter ácido antes del curtimiento, se puede llevar a cabo un decapado. El sustrato decapado puede ser desengrasado de una manera convencional. A veces, pellejos comercialmente disponibles han sido ya decapados. Si el sustrato ha sido decapado, éste es adecuadamente decapado antes del curtimiento con el fin de conseguir el pH deseado en el intervalo de 6 a 10. Por lo tanto, otro objeto de la invención es un proceso de curtimiento según se describe arriba, también con todas sus realizaciones preferidas, en el que un pellejo, piel o piel con pelo abatanada y decapada es decapada a un pH en el intervalo de 6 a 10 antes del

- 30 curtimiento con un agente de curtimiento (A). Un despiquelado se puede llevar a cabo según sea adecuado para conseguir valores de pH en el intervalo de 6 a 10, preferiblemente 6 a 9, empleando una cantidad correspondiente de base para el despiquelado. El despiquelado se puede llevar a cabo de una manera convencional utilizando compuestos conocidos, p. ej. bicarbonato y/o formiato de sodio y/o potasio, y bajo condiciones convencionales per se, p. ej. a longitudes del baño en el intervalo de 50 a 400%

en peso de agua, estando basado el % en peso en el peso del sustrato descarnado o (si el pellejo ha sido dividido) el sustrato dividido, a temperaturas en el intervalo de 10 a 30°C y rotación en el tambor durante 60 minutos a 6 horas. Si se desea, p. ej. para asegurar el despiqueado también en el interior del sustrato, el sustrato se puede mantener en el baño de despiqueado, p. ej. mediante dilatación durante una noche, opcionalmente con rotación intermitente del tambor, p. ej. 5 a 15 minutos cada hora.

Si el proceso de curtimiento se inicia en condiciones casi neutras, en particular a un pH en el intervalo de 6 a 7,5 – especialmente cuando se utilizan sustratos piquelados y despiqueados –, el pH puede mantenerse también inicialmente en este intervalo o puede aumentarse para dar un pH en el intervalo de 6 a 9, mediante la adición de una base.

Si – según se prefiere – no se lleva a cabo ningún piquelado ni despiqueado, el pre-curtimiento o el curtimiento total se puede llevar a cabo directamente sobre el sustrato abatanado. El pH al comienzo del proceso de curtimiento está preferiblemente próximo a neutro hasta básico, en particular en el intervalo de 6,5 a 10, preferiblemente de 6,8 a 9, en especial como se indica antes para los compuestos (A2) o respectivamente (A3), y durante el tratamiento disminuye gradualmente de forma espontánea en unas pocas unidades de pH, en particular en 1 a 4 unidades de pH hasta un intervalo de pH de casi neutro a débilmente ácido, en particular de 7 a 4, preferiblemente 6,5 a 4,5. La temperatura está preferiblemente en el intervalo de 10 a 40°C, más preferiblemente 15 a 35°C. De manera más particular, el curtimiento se inicia preferiblemente a 10 hasta 30°C, más preferiblemente a 15 hasta 25°C, y al final se deja que la temperatura se eleve en 5 a 20 grados, preferiblemente en 8 a 15 grados, hasta 20 a 40°C, preferiblemente 25 a 40°C.

El proceso de curtimiento de la invención es muy simple y puede llevarse a cabo en un tiempo relativamente corto, en particular en el espacio de aproximadamente 5 a 24 horas, preferiblemente 6 a 12 horas. Si se utiliza (S), éste se puede añadir, p. ej., en el baño de curtimiento o – para (S1) – en forma de composición (T') o ambos y/o el sustrato también puede haber sido previamente tratado con (S).

Después del curtimiento, el baño de curtimiento agotado se puede eliminar por drenaje y el cuero, piel o pellejo curtido se puede aclarar o lavar, p. ej., una a tres veces con agua (p. ej. 100 a 600% en peso de agua, preferiblemente 250 a 400% en peso de agua, estando basado el % en peso en el peso del sustrato descarnado o (si el pellejo ha sido dividido) el sustrato dividido) al que, si se desea, se pueden añadir algunos tensioactivos convencionales con el fin de favorecer el deslizamiento del grano. Si se desea, también se puede añadir durante el proceso un biocida, p. ej. tal como se ha mencionado antes para (D), p. ej. en el último baño de lavado, en calidad de un agente conservante para el pellejo o piel o piel con pelo curtido resultante.

De acuerdo con un rasgo particular de la invención, el curtimiento con (A) se lleva a cabo en forma de un curtimiento en dos etapas, en que se lleva a cabo un pre-curtimiento con un producto (A2), que se inicia preferiblemente al pH respectivo según se ha mencionado arriba, y luego se lleva a cabo un curtimiento principal con un producto (A3), que se inicia preferiblemente al pH respectivo según se ha mencionado arriba, o viceversa, se lleva a cabo un pre-curtimiento con un producto (A3), que se inicia preferiblemente al pH respectivo según se ha mencionado arriba, y luego se lleva a cabo un curtimiento principal con un producto (A2), que se inicia preferiblemente al pH respectivo según se ha mencionado arriba. De este modo se pueden conseguir un rendimiento y una penetración de curtimiento particularmente satisfactorios, especialmente incluso en pellejos, pieles o pieles con pelo gruesos.

Si se desea un agente de curtimiento no mineral (F) adicional, que es diferente de (A), de carácter aniónico y/o etilénicamente insaturado y/o con contenido en grupos de carácter básico se puede aplicar antes, después o junto con el agente de curtimiento (A) en el pre-curtimiento, en el curtimiento principal o en el curtimiento total, preferiblemente para el pre-curtimiento antes de un curtimiento principal con (A) o en combinación con (A) en un curtimiento principal o total, y/o preferiblemente para un curtimiento complementario después de un curtimiento principal o total con (A), o incluso para un re-curtimiento.

- (F) se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en
- (F1) un agente de curtimiento vegetal,
- (F2) un tanino sintético,
- (F3) una resina o polímero sintético, semisintético o natural,
- (F4) un aceite natural de curtimiento o aceite modificado, y mezclas de los mismos.

En calidad de agentes de curtimiento vegetales (F1) se pueden emplear agentes de curtimiento vegetales conocidos,

en particular taninos basados en pirogalol o pirocatequina, p. ej. valonea, mimosa, teri, tara, roble, madera de pino, zumaque, quebracho y castaño.

5 En calidad de taninos sintéticos (F2) se pueden emplear agentes de curtimiento sintéticos conocidos, en particular taninos sintéticos derivados de fenoles y/o naftoles sulfonatados, y/o sulfonas o polímeros de sulfonas y/o fenoles sulfonatados y/o naftoles sulfonatados con formaldehído o acetaldehído y, opcionalmente, urea, entre los cuales se prefieren productos basados en sulfona.

10 En calidad de resinas o polímeros sintéticos o semisintéticos naturales (F3) se pueden emplear, p. ej., poliacrilatos, polimetacrilatos, copolímeros de anhídrido maleico y estireno, productos de condensación de formaldehído con melamina o dicianidamida, ligninas y harinas naturales conocidos. Entre las resinas o polímeros sintéticos o semisintéticos o naturales (F3), aquellos de carácter aniónico (p. ej. poliacrilatos, polimetacrilatos, ligninsulfonatos y copolímeros de anhídrido maleico y estireno) y que están exentos de grupos amino de carácter básico se designan en esta memoria como (F3-I).

15 En calidad de aceites naturales o modificados (F4) se pueden emplear triglicéridos naturales conocidos, p. ej. aceite de colza, aceites de pescado o sus derivados oxidados, aceites de pescado sulfatados, sulfonatados u oxisulfatados, o sus derivados oxidados, o sustitutos de los mismos.

20 El curtimiento con (A) se puede llevar a cabo como un curtimiento total o como un pre-curtimiento antes de un curtimiento principal sin metales, que se puede llevar a cabo con un agente de curtimiento vegetal o con un agente de curtimiento sintético distinto de (A) – p. ej., tal como se ha mencionado arriba, en forma de (F) – o también con un agente de curtimiento (A) de acuerdo con la invención, o como un curtimiento principal después de un pre-curtimiento sin metales o incluso no mineral (que puede ser vegetal o sintético), p. ej. llevado a cabo con (F) arriba mencionado. En los casos en los que el curtimiento con (A) de la invención se lleva a cabo como un curtimiento principal subsiguientemente a un pre-curtimiento vegetal o a un pre-curtimiento sintético con taninos sintéticos, el pH puede, si se requiere, ser ajustado al valor deseado entre 6 y 10, p. ej. mediante la adición de un carbonato, bicarbonato o formiato de metal alcalino para el método de curtimiento de la invención.

30 De acuerdo con un rasgo particular de la invención, el agente de curtimiento (A) se puede utilizar en combinación con otro agente de curtimiento no mineral (F), preferiblemente (F-I), estando seleccionado (F-I) del grupo que consiste en (F1), (F2) y (F3-I), p. ej. en una relación ponderal de (A) a (F-I) de 0,05 a 20, más particularmente de 2 a 10. La concentración de los agentes de curtimiento combinados puede ser, según se desee, para conseguir un curtimiento definido, p. ej. de 0,5 a 20% en peso, preferiblemente de 1 a 10% en peso, estando basado el % en peso en el peso del sustrato descarnado.

35 De acuerdo con una característica particularmente preferida adicional de la invención, los sustratos se curten primeramente en una o dos etapas con (A) y luego se someten a un curtimiento complementario con un agente de curtimiento (F) no mineral, que preferiblemente es (F-II), seleccionándose (F-II) del grupo que consiste en (F1) o (F2) y (F3). En calidad de un curtimiento complementario, aquí se pretende una etapa de curtimiento adicional llevada a cabo después del curtimiento principal o total con (A) y que no modifica sustancialmente el tipo característico de propiedades del cuero, piel o piel con pelo curtido con (A), pero que puede mejorar algunas de las propiedades de curtimiento típicas. Típicamente, dicha etapa se lleva a cabo con una cantidad menor del agente de curtimiento (F) complementario en comparación con la cantidad del agente de curtimiento (A) principal o total empleado, preferiblemente 5 a 80% en peso, preferiblemente 10 a 60% en peso de (F), estando basado el % en peso en el peso de la cantidad de (A) empleada. Si se desea, también se pueden utilizar cantidades mayores, pero las proporciones secundarias arriba indicadas son suficientes para conseguir resultados satisfactorios. Este curtimiento complementario puede llevarse a cabo ventajosamente de modo secuencial al curtimiento con (A) bajo condiciones de temperatura como se han mencionado arriba, p. ej. de 10 a 40°C, a longitudes del baño preferiblemente tal como se utilizan para el curtimiento con (A), p. ej. en el intervalo de 40 a 200% en peso de agua, estando basado el % en peso en el peso del sustrato descarnado o (si el pellejo ha sido dividido) el sustrato dividido, y bajo condiciones de pH tal como resultan del curtimiento con (A), preferiblemente después del aclarado con agua, habitualmente este pH puede oscilar en el intervalo de 4 a 7.

55 El curtimiento complementario con (F), preferiblemente con (F-II) se puede llevar a cabo en la tenería directamente después del curtimiento o incluso después de haber aclarado, secado y opcionalmente tratado mecánicamente el cuero, piel o piel con pelo curtido.

Al término del proceso de curtimiento, después de eliminar por drenaje el baño de curtimiento agotado o el baño de

curtimiento complementario, el cuero, piel o piel con pelo curtido puede – si se desea - ser tratado con uno o más aditivos convencionales, p. ej. uno o más tensioactivos, preferiblemente tal como se ha mencionado antes como (B), principalmente (B1) o (B3), para proteger al grano frente a un rozamiento deteriorante y/o con un agente conservante, preferiblemente tal como se ha mencionado arriba como (D).

5 El cuero, pieles o pieles con pelo curtidos, producidos de acuerdo con la invención, según se describe arriba, se pueden tratar adicionalmente de una manera convencional, es decir, se pueden drenar, secar y tratar mecánicamente como es habitual para el almacenamiento y/o transporte.

10 De acuerdo con otra característica preferida de la invención, los sustratos se curten primero en una o dos etapas con (A), opcionalmente se someten a un curtimiento complementario con (F) o (F-II) y luego se vuelven a curtir con (F).

El re-curtimiento con (F) se puede llevar a cabo después de haber aclarado, secado y opcionalmente tratado mecánicamente el cuero, piel o piel con pelo curtido, p. ej. en la tintorería.

15 El proceso de la invención se puede llevar a cabo de una manera muy económica y simple, ya que se pueden omitir el piquelado y el despiquelado y, además, el propio curtimiento se puede llevar a cabo con una cantidad mínima de agua y tampoco es necesaria una neutralización – tal como se lleva a cabo convencionalmente de otro modo, p. ej. después del curtimiento con metales - .

20 Mediante el proceso de la invención se pueden conseguir cueros, pieles o pieles con pelo curtidos y exentos de metales (en particular cueros exentos de metales “blanco húmedo”) de extraordinarias propiedades, en particular temperaturas de contracción, suavidad y consistencia, p. ej. una firme textura del grano y con una solidez satisfactoria, especialmente en los casos en los que se emplee (A) o respectivamente (T) para un curtimiento principal o total. Los curtidos en presencia de (S), especialmente (S1), proporcionan un curtimiento de una penetración y consistencia regular mejoradas de la textura del cuero. Si no se utilizan para nada agentes de curtimiento vegetales, o si también se utilizan sólo agentes de curtimiento vegetales de blancos a ligeramente amarillentos, se pueden conseguir de acuerdo con la invención cueros, pieles y pieles con pelo “curtidos blancos sin metales”, en particular cueros “blanco húmedo” sin metales, de elevada calidad y de un color propio muy claro, es decir casi blanco. En los casos en los que también se utilicen agentes de curtimiento vegetales de un color parduzco a rojizo, la tonalidad de los cueros, pieles y pieles con pelo curtidos resultantes será correspondientemente ligeramente más parduzca o rojiza. En los casos en los que se emplee (A) para el curtimiento total o para el pre-curtimiento y el curtimiento principal y a ello le siga (F), en particular (F-II), para el curtimiento complementario se pueden conseguir temperaturas de contracción  $T_s$  adicionalmente incrementadas.

35 Los cueros, pieles y pieles con pelo curtidos, producidos según se describe, son adecuados para el tratamiento ulterior de una manera convencional, principalmente mediante re-curtimiento y/o engrase y opcionalmente tinción y/o acabado. El engrase se puede llevar a cabo con agentes engrasantes conocidos. El re-curtimiento se lleva a cabo preferiblemente con (F). Al re-curtirlos con (F) y engrasarlos se pueden producir, tras el secado, cueros en pasta de alta de calidad. Para la tinción se pueden emplear tintes para cuero conocidos (p. ej. según se define y en particular se lista en “Colour Index editado por Society of Dyers and Colourists and American Association of Textile Chemists and Colorists”) y se pueden obtener tinturas de propiedades satisfactorias, principalmente penetración del color, rendimiento del color y solidez. Con esos cueros, pieles o pieles con pelo, que son de un color propio muy claro, es decir, son casi blancos, tal como se ha mencionado arriba, también se pueden conseguir tinturas de tonalidades delicadas (tonalidades pastel) de una tonalidad muy agradable. Si se desea, también se pueden emplear para el acabado agentes de acabado del cuero convencionales.

50 Por lo tanto, otro objeto de la invención es el uso del cuero, pieles o pieles con pelo curtidos, producidos de acuerdo con el proceso según se describe arriba, también con todas sus realizaciones preferidas, para el procesamiento ulterior mediante al menos un tratamiento adicional seleccionado del grupo que consiste en

- (a) re-curtimiento con un agente de curtimiento (F) no mineral adicional, que es diferente del agente de curtimiento (A),
- (b) engrase,
- (c) tintura y
- 55 (d) acabado,

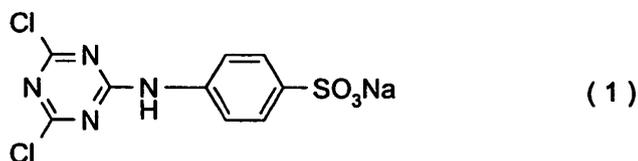
Preferiblemente a y b y, c y/o d.

En los siguientes ejemplos, los porcentajes indicados son en peso; las viscosidades son viscosidades rotacionales Brookfield medidas a 20 rpm con husillo nº 3 a 20°C, a menos que se indique de otro modo.

## Ejemplos

## Ejemplo 1

5 3.000 g de agua se cargan en un reactor con agitación y se enfrían hasta 1 a 2°C. A esta temperatura se añaden 820 g de ácido sulfanílico y 10 g del producto de adición de 4 mol de óxido de propileno y 5 mol de óxido de etileno a 1 mol de alcohol laurílico, y se continúa agitando a 1 hasta 2°C durante 10 minutos. Se añaden 500 g de hielo machacado y 850 g de cloruro cianúrico, y se continúa agitando durante 10 a 15 minutos. En este punto, se añaden  
10 1.200 g de una disolución acuosa al 30% en peso de hidróxido de sodio, estando basado el % en peso en el peso de la disolución, a lo largo de 3 a 4 horas, manteniendo la temperatura por debajo de 10°C y el pH en el intervalo de 2,5 a 3,0. Cerca del final de la adición de la disolución de hidróxido de sodio, se deja que la temperatura se eleve hasta 14°C. Cuando se ha completado la adición de la disolución de hidróxido de sodio, se añaden 25 g de bicarbonato de sodio y se continúa agitando durante 30 minutos. Se obtiene una dispersión blanca-amarillenta (Composición 1) que  
15 contiene el compuesto de fórmula (1).



## Ejemplo 2

20 1.000 g de la Composición 1, obtenida de acuerdo con el Ejemplo 1, se pre-ajustan a 20 hasta 25°C y se añaden, con agitación, 10,2 g de hidrógeno-fosfato disódico, 8,7 g de dihidrógeno-fosfato monosódico y 2,0 g de NIPACIDE® BIT 20 (un biocida comercial basado en 1,2-benzotiazolin-3-ona de Nipa LAB's Ltd, de Nipa Laboratorien GmbH, Alemania). Se obtiene una dispersión blanco-amarillenta (Composición 2).

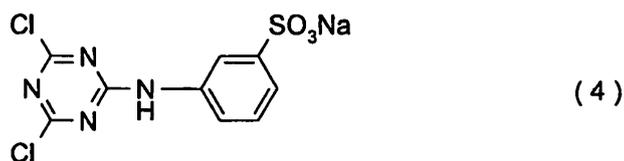
## Ejemplo 3

25 100 g de agua se calientan hasta 50 a 55°C. A esta temperatura, se añaden 4 g de hidroxietilcelulosa (con una viscosidad de su disolución al 2% de 5.500 mPa·s a 25°C y un pH de 7,0), y se continúa agitando durante 1 hora. Se  
30 obtienen 104 g de disolución de hidroxietilcelulosa.

1.000 g de la Composición 2, obtenida en el Ejemplo 2, se pre-ajustan a 20 hasta 25°C y se añaden, con agitación, 103,8 g de la disolución de hidroxietilcelulosa. Se obtiene una suspensión blanco-amarillenta (Composición 3) con una viscosidad de 1.250 mPa·s a 20°C.

## Ejemplo 4

40 Se repite el Ejemplo 1, con la diferencia de que en lugar de ácido sulfanílico se emplea la misma cantidad de ácido metanílico. Se obtiene una dispersión blanco-amarillenta (Composición 4) que contiene el compuesto de fórmula (4)



## Ejemplo 5

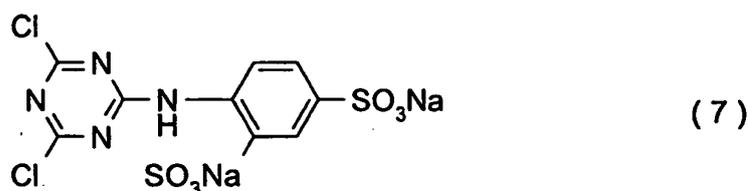
45 1.000 g de la Composición 4, obtenida de acuerdo con el Ejemplo 4, se pre-ajustan a 20 hasta 25°C y se añaden, con agitación, 10,2 g de hidrógeno-fosfato disódico, 8,7 g de dihidrógeno-fosfato monosódico y 2,0 g de NIPACIDE® BIT 20. Se obtiene una dispersión blanco-amarillenta (Composición 5).

## Ejemplo 6

5 1.000 g de la Composición 5, obtenida en el Ejemplo 5, se pre-ajustan a 20 hasta 25°C y se añaden, con agitación, 103,8 g de la disolución de hidroxietilcelulosa (producida según se describe en el Ejemplo 3). Se obtiene una suspensión blanco-amarillenta viscosa (Composición 6) con una viscosidad de 1.250 mPa·s a 20°C.

## Ejemplo 7

10 1.000 g de agua se cargan en un reactor y se añaden 10 g del producto de adición de 4 mol de óxido de propileno y 5 mol de óxido de etileno a 1 mol de alcohol laurílico, y se continúa agitando a 1 hasta 2°C durante 10 minutos. Se añaden 500 g de hielo machacado y 700 g de cloruro cianúrico, y se continúa agitando durante 10 a 15 minutos. En este punto, se añaden 4.800 g de una disolución acuosa al 21,9% de sal monosódica del ácido aminobenceno-2,4-disulfónico a lo largo de 1 hora, manteniendo la temperatura por debajo de 2°C y el pH en el intervalo de 5,5 a 6,0  
 15 mediante la adición de 100 g de bicarbonato de sodio. Después se cargan, a lo largo de 5 horas, 346 g de disolución acuosa al 30% en peso de hidróxido de sodio, estando el % en peso basado en el peso de la disolución, manteniendo el pH en el intervalo de 5,0 a 7,0 a una temperatura de 1 a 4°C durante las dos primeras horas y luego se deja que la temperatura se eleve hasta 8°C durante las 3 horas adicionales. Cuando se ha completado la adición de la disolución de hidróxido de sodio, se añaden 25 g de bicarbonato de sodio y se continúa agitando durante 30  
 20 minutos. Se obtiene una dispersión blanca-amarillenta (Composición 7) que contiene el compuesto de fórmula (7).



## Ejemplo 8

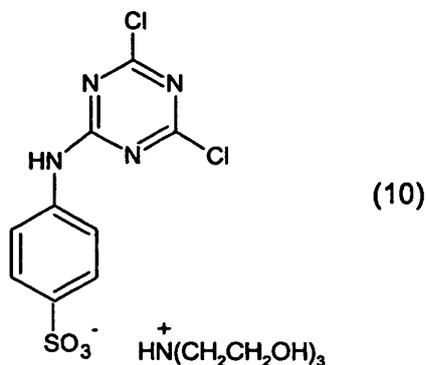
25 1.000 g de la Composición 7, obtenida de acuerdo con el Ejemplo 7, se pre-ajustan a 20 hasta 25°C y se añaden, con agitación, 10,2 g de hidrógeno-fosfato disódico, 8,7 g de dihidrógeno-fosfato monosódico y 2,0 g de NIPACIDE® BIT 20. Se obtiene una dispersión blanco-amarillenta (Composición 8).

## Ejemplo 9

30 1.000 g de la Composición 8, obtenida de acuerdo con el Ejemplo 8, se pre-ajustan a 20 hasta 25°C y se añaden, con agitación, 104 g de la disolución de hidroxietilcelulosa (producida según se describe en el Ejemplo 3). Se obtiene una suspensión blanco-amarillenta (Composición 9) con una viscosidad de 1.250 mPa·s a 20°C.

## Ejemplo 10

35 3.000 g de agua se cargan en un reactor con agitación y se enfrían hasta 1 a 2°C. A esta temperatura se añaden 820 g de ácido sulfanílico y 10 g del producto de adición de 4 mol de óxido de propileno y 5 mol de óxido de etileno a 1 mol de alcohol laurílico, y se continúa agitando a 1 hasta 2°C durante 10 minutos. Se añaden 500 g de hielo machacado y 850 g de cloruro cianúrico, y se continúa agitando durante 10 a 15 minutos. En este punto, se añaden 1.370 g de trietanolamina a lo largo de 3 a 4 horas, manteniendo la temperatura por debajo de 10°C y el pH en el intervalo de 2,5 a 3,0. Cerca del final de la adición de trietilamina, se deja que la temperatura se eleve hasta 14°C. Cuando se ha completado la adición de trietilamina, se añaden 25 g de bicarbonato de sodio y se continúa agitando  
 40 durante 30 minutos. Se obtiene una dispersión blanca-amarillenta (Composición 10) que contiene el compuesto de fórmula (10).



## Ejemplo 11

- 5 1.000 g de la Composición 10, obtenida de acuerdo con el Ejemplo 10, se pre-ajustan a 20 hasta 25°C y se añaden, con agitación, 10,2 g de hidrógeno-fosfato disódico, 8,7 g de dihidrógeno-fosfato monosódico y 2,0 g de NIPACIDE® BIT 20. Se obtiene una dispersión blanco-amarillenta (Composición 11).

## Ejemplo 12

- 10 100 g de agua se calientan hasta 50 a 55°C. A esta temperatura, se añaden 4 g de hidroxietilcelulosa (con una viscosidad de su disolución al 2% de 5.500 mPa·s a 25°C y un pH de 7,0), y se continúa agitando durante 1 hora. Se obtienen 104 g de disolución de hidroxietilcelulosa.

- 15 1.000 g de la Composición 11, obtenida en el Ejemplo 11, se pre-ajustan a 20 hasta 25°C y se añaden, con agitación, 103,8 g de la disolución de hidroxietilcelulosa. Se obtiene una suspensión blanco-amarillenta (Composición 12).

## Ejemplo 13

- 20 1.000 g de Composición 3, obtenida de acuerdo con el Ejemplo 3, se pre-ajustan a 20 hasta 25°C y se añaden, con agitación, 85 g de mono-n-butil-éter de trietilenglicol. Se obtiene una suspensión blanco-amarillenta (Composición 13).

## Ejemplo 14

- 25 Se repite el Ejemplo, con la diferencia de que en lugar de 85 g de mono-n-butil-éter de trietilenglicol se emplea una mezcla de 70 g de mono-n-butil-éter de trietilenglicol y 15 g de mono-n-butil-éter de dietilenglicol. Se obtiene una suspensión blanco-amarillenta (Composición 14).

- 30 En los siguientes Ejemplos de Aplicación, los porcentajes indicados – si no se indica de otro modo – se refieren en los Ejemplos de Aplicación A a Ea) e la) y La) al peso del pellejo dividido, en los Ejemplos de Aplicación Fa), Ga), Ha) y Hb) al peso del pellejo descarnado, en los Ejemplos de Aplicación Fb), Gb) e Ib) al peso del pellejo abatanado, en los Ejemplos de Aplicación Hc), Lb) y Lc) al peso despiquelado del sustrato, en el Ejemplo de Aplicación J al peso de la piel de oveja despiquelada y en el Ejemplo de Aplicación K al peso en húmedo del cuero curtido. La temperatura de contracción  $T_S$  se determina de acuerdo con el método estándar IUP 16/ ISO 3380-2006. En los casos en los que se indique que se ha de llevar a cabo un tratamiento durante una noche, éste es de 10 a 12 horas. Si no se indica de otro modo, el pH es incrementado mediante la adición de disolución acuosa al 10% en peso de formiato de sodio, estando basado el % en peso en el peso de la disolución, o se reduce mediante la adición de disolución acuosa al 10% de ácido fórmico, estando basado el % en peso en el peso de la disolución. Los tintes están en una forma comercial mezclados con cloruro de sodio, con un contenido en tinte de alrededor de 60%, "C.I." representa "Índice de Color".

## Ejemplo de Aplicación A

- 45 a) Desencalado y abatanado:

5 Pellejo encalado bovino (pellejo de toro suizo con la categoría de peso de 30 kg), descarnado y dividido hasta un grosor de 2,4 a 2,6 mm,  $T_S = 42^\circ\text{C}$ , se carga en un tambor con 200% de agua a  $25^\circ\text{C}$ , 0,1% de agente desengrasante (alcohol  $C_{12-15}$  etoxilado con 7 moles de óxido de etileno por mol de alcohol) y 0,2% de un agente descalcado basado en amonio (cloruro de amonio y sulfato de amonio) y se lustra durante 20 minutos. Después se  
 10 dreña el baño, en el tambor se carga un baño de nueva aportación de 50% de agua a  $35^\circ\text{C}$ , 0,1% del agente desengrasante arriba mencionado y 0,5% del agente de descalcado basado en amonio arriba mencionado, y el lustramiento se continúa durante 15 minutos. Se añade un 0,5% adicional de agente de descalcado basado en amonio y 0,8% de una mezcla de 70% de ácido bórico y 30% de ácidos orgánicos mixtos (ácidos adípico, glutárico y succínico en partes iguales), y el lustramiento se lleva a cabo durante 90 minutos. Se añade 0,6% de Feliderm® Bate PB1 p (un agente de abatanado basado en enzima pancreática de Clariant, Suiza), y el lustramiento se continúa durante 30 minutos y luego el baño se dreña. Se añaden 300% de agua y el lustramiento se lleva a cabo durante 15 minutos a  $35^\circ\text{C}$  y luego el baño se dreña.  $T_S = 52^\circ\text{C}$ .

15 b) Curtimiento:

Se añade un baño de nueva aportación de 50% de agua a  $20^\circ\text{C}$  y 10% de Composición 2 de acuerdo con el Ejemplo 2, y el lustramiento se lleva a cabo durante 60 minutos, el baño se calienta después durante 120 minutos hasta  $30^\circ\text{C}$  y el lustramiento se continúa durante una noche a  $30 - 35^\circ\text{C}$ . Después, el baño se dreña. Se añaden 300% de agua a  
 20  $20^\circ\text{C}$  y el lustramiento se continúa durante 30 minutos y luego el baño se dreña y el cuero se descarga y se le da un acabado resistente. La temperatura de contracción  $T_S$  es  $73^\circ\text{C}$ .

Si se desea, a los últimos 300% de agua se añade 0,2% de Preventol® WB (un biocida de Bayer, Alemania).

25 El cuero, así obtenido, se escurre luego y se rebaja hasta 2,0 a 2,2 mm.

Ejemplo de Aplicación B

Se repite el proceso descrito en el Ejemplo de Aplicación A hasta el tratamiento de curtimiento con la Composición 2 y el lustramiento durante una noche a  $30$  hasta  $35^\circ\text{C}$ .

Curtimiento complementario:

35 Después del lustramiento durante una noche se añade 1% de tensioactivo catiónico, cloruro de 2-(8-heptadecenil)-4,5-dihidro-1,3-bis(2-hidroxiethyl)-1H-imidazolío y el lustramiento se lleva a cabo durante 60 minutos. Después, 1% de un tanino sintético basado en dihidroxidifenilsulfona sulfometilada que ha reaccionado con formaldehído se añade para el curtimiento complementario y se continúa el lustramiento durante 120 minutos y después se dreña el baño. Se añaden 300% de agua a  $20^\circ\text{C}$  y el lustramiento se continúa durante 30 minutos y después el baño se dreña y el  
 40 cuero se descarga y se le da un acabado resistente. La temperatura de contracción  $T_S$  es  $80^\circ\text{C}$ . El cuero, así obtenido, se escurre luego y se rebaja hasta 2,0 hasta 2,2 mm.

Si se desea, se añade 0,2% de Preventol® WB al último 300% de agua.

Ejemplo de Aplicación C

45 Se repite el proceso descrito en el Ejemplo de Aplicación A, con la diferencia de que en lugar de 10% de Composición 2 del Ejemplo 2, se añade 20% de Composición 3 del Ejemplo 3 para el curtimiento. La temperatura de contracción medida después del curtimiento es  $75^\circ\text{C}$ .

50 Ejemplo de Aplicación D

Se repite el proceso descrito en el Ejemplo de Aplicación C hasta el tratamiento de curtimiento con la Composición 3 y el lustramiento durante una noche.

55 Curtimiento complementario:

Después del lustramiento durante una noche se añade 1% de tensioactivo catiónico, cloruro de 2-(8-heptadecenil)-4,5-dihidro-1,3-bis(2-hidroxiethyl)-1H-imidazolío y el lustramiento se lleva a cabo durante 60 minutos. Después, 1% de un tanino sintético basado en dihidroxidifenilsulfona sulfometilada que ha reaccionado con formaldehído se añade

para el curtimiento complementario y se continúa el lustramiento durante 120 minutos y después se drena el baño. Se añaden 300% de agua a 20°C y el lustramiento se continúa durante 30 minutos y después el baño se drena y el cuero se descarga y se le da un acabado resistente. La temperatura de contracción  $T_S$  es 81°C. El cuero, así obtenido, se escurre luego y se rebaja hasta 2,0 hasta 2,2 mm.

5

## Ejemplo de Aplicación E

## a) Desencalado y abatanado:

10 Pellejo encalado bovino (pellejo de toro español con la categoría de peso de 30 kg), descarnado y dividido hasta un grosor de 2,4 a 2,6 mm,  $T_S = 42^\circ\text{C}$ , se carga en un tambor con 200% de agua a 25°C, 0,1% de agente desengrasante (alcohol  $C_{12-15}$  etoxilado con 7 moles de óxido de etileno por mol de alcohol) y 0,2% de un agente de desencalado basado en amonio (cloruro de amonio y sulfato de amonio) y se lustra durante 20 minutos. Después se drena el baño, en el tambor se carga un baño de nueva aportación de 50% de agua a 35°C, 0,1% del agente desengrasante arriba mencionado y 0,5% del agente de desencalado basado en amonio arriba mencionado, y el lustramiento se continúa durante 15 minutos. Se añade 0,5% adicional de agente de desencalado basado en amonio y 0,8% de una mezcla de 70% de ácido bórico y 30% de ácidos orgánicos mixtos (ácidos adípico, glutárico y succínico en partes iguales), y el lustramiento se lleva a cabo durante 90 minutos. El pH es 7,8 y la sección transversal del pellejo es incolora a disolución indicadora de fenolftaleína. Se añade 0,6% de Feliderm<sup>®</sup> Bate PB1 p (un agente de abatanado basado en enzima pancreática de Clariant, Suiza), y el lustramiento se continúa durante 30 minutos y luego el baño se drena. Se añaden 300% de agua y el lustramiento se lleva a cabo durante 15 minutos a 35°C y luego el baño se drena.  $T_S = 55^\circ\text{C}$ .

15

20

## b) Curtimiento:

25

Se añade un baño de nueva aportación de 50% de agua a 20°C. El pH es 8. Se añade 10% de Composición 1 de acuerdo con el Ejemplo 1, y el lustramiento se lleva a cabo durante 60 minutos, el baño se calienta después durante 120 minutos hasta 30°C y el lustramiento se continúa durante una noche a 30 hasta 35°C.  $T_S = 72^\circ\text{C}$ .

30

Se añaden 1% de dihidrógeno-fosfato de sodio y 1% de hidrógeno-fosfato disódico y el lustramiento se lleva a cabo durante 30 minutos. El pH es 7. Se añade 10% de la Composición 7 de acuerdo con el Ejemplo 7 y el lustramiento se continúa durante 12 horas a 35°C. Después, el baño se elimina por drenaje. Se añaden 300% de agua a 20°C y el lustramiento se continúa durante 20 minutos.

35

Si se desea, se añade 0,2% de Preventol<sup>®</sup> WB al último 300% de agua.

Después se elimina por drenaje el baño, el cuero se descarga y se le da un acabado resistente. La temperatura de contracción  $T_S$  es 75°C.

40

El cuero, así obtenido, se escurre luego y se rebaja hasta 2,0 hasta 2,2 mm.

## Ejemplo de Aplicación F

## a) Desencalado y abatanado:

45

Pellejo encalado bovino (pellejo de toro español con la categoría de peso de 30 kg), descarnado y no dividido se carga en un tambor con 200% de agua a 25°C, 0,1% de agente desengrasante (alcohol  $C_{12-15}$  etoxilado con 7 moles de óxido de etileno por mol de alcohol) y 0,2% de un agente de desencalado basado en amonio (cloruro de amonio y sulfato de amonio) y se lustra durante 20 minutos. Después se drena el baño, en el tambor se carga un baño de nueva aportación de 50% de agua a 35°C, 0,1% del agente desengrasante arriba mencionado y 0,5% del agente de desencalado basado en amonio arriba mencionado, y el lustramiento se continúa durante 15 minutos. Se añade 0,5% adicional de agente de desencalado basado en amonio y 0,8% de una mezcla de 70% de ácido bórico y 30% de ácidos orgánicos mixtos (ácidos adípico, glutárico y succínico en partes iguales), y el lustramiento se lleva a cabo durante 90 minutos. El pH es 7,8 y la sección transversal del pellejo es de incolora a disolución indicadora de fenolftaleína. Se añade 0,6% de Feliderm<sup>®</sup> Bate PB1 p, y el lustramiento se continúa durante 30 minutos y luego el baño se drena. Se añaden 300% de agua y el lustramiento se lleva a cabo durante 15 minutos a 35°C y luego el baño se drena.  $T_S = 55^\circ\text{C}$ .

50

55

## b) Curtimiento:

5 Se añade un baño de nueva aportación de 50% de agua a 20°C. El pH se mide y ajusta a 8. Se añade 15% de Composición 3 de acuerdo con el Ejemplo 3, y el lustramiento se lleva a cabo durante 60 minutos, el baño se calienta después hasta 30°C y el lustramiento se continúa durante una noche a 30 - 35°C. Después, el baño se elimina por drenaje. Se añaden 300% de agua a 20°C y el lustramiento se continúa durante 20 minutos.

Si se desea, se añade 0,2% de Preventol® WB al último 300% de agua.

10 Después se elimina por drenaje el baño, el cuero se descarga y se le da un acabado resistente. La temperatura de contracción  $T_S$  es 72°C.

El cuero, así obtenido, se escurre luego y se divide y se rebaja hasta 1,4 hasta 1,6 mm.

#### 15 Ejemplo de Aplicación G

##### a) Desencalado y abatanado:

20 Pellejo encalado bovino (pellejo de toro español con la categoría de peso de 30 kg), descarnado y no dividido se carga en un tambor con 200% de agua a 25°C, 0,1% de agente desengrasante (alcohol  $C_{12-15}$  etoxilado con 7 moles de óxido de etileno por mol de alcohol) y 0,2% de un agente de desencalado basado en amonio (cloruro de amonio y sulfato de amonio) y se lustra durante 20 minutos. Después se drena el baño, en el tambor se carga un baño de nueva aportación de 50% de agua a 35°C, 0,1% del agente desengrasante arriba mencionado y 0,5% del agente de desencalado basado en amonio arriba mencionado, y el lustramiento se continúa durante 15 minutos. Se añade un 25 0,5% adicional de agente de desencalado basado en amonio y 0,8% de una mezcla de 70% de ácido bórico y 30% de ácidos orgánicos mixtos (ácidos adípico, glutárico y succínico en partes iguales), y el lustramiento se lleva a cabo durante 90 minutos. El pH es 7,8 y la sección transversal del pellejo es incolora a disolución indicadora de fenolftaleína. Se añade 0,6% de Feliderm® Bate PB1 p, y el lustramiento se continúa durante 30 minutos y luego el baño se drena. Se añaden 300% de agua y el lustramiento se lleva a cabo durante 15 minutos a 35°C y luego el baño se drena.  $T_S = 55^\circ\text{C}$ .

30

##### b) Curtimiento:

35 Se añaden 100% de agua a 20°C junto con 10% de cloruro sódico y después de 10 minutos de lustramiento se añade 0,3% de ácido fórmico y el lustramiento se continúa durante 10 minutos más. El pH se mide y ajusta a 6,9. Se añade 15% de Composición 7 de acuerdo con el Ejemplo 7, y el lustramiento se lleva a cabo durante 60 minutos, el baño se calienta después hasta 30°C y el lustramiento se continúa durante 10 horas a 30 hasta 35°C. La temperatura de contracción  $T_S$  es 71°C.

40 Se añaden 1% de dihidrógeno-fosfato de sodio y 1% de hidrógeno-fosfato disódico y el lustramiento se lleva a cabo durante 30 minutos. El pH es 7. Se añade 15% de la Composición 7 de acuerdo con el Ejemplo 7 y el lustramiento se continúa durante 12 horas a 35°C. Después, el baño se elimina por drenaje. Se añaden 300% de agua a 20°C y el lustramiento se continúa durante 20 minutos.

45 Si se desea, se añade 0,2% de Preventol® WB al último 300% de agua.

Después se elimina por drenaje el baño, el cuero se descarga y se le da un acabado resistente. La temperatura de contracción  $T_S$  es 75°C.

50 El cuero, así obtenido, se escurre luego y se divide y se rebaja hasta 1,4 hasta 1,6 mm.

#### Ejemplo de Aplicación H

##### a) Desencalado y abatanado:

55 Pellejo encalado bovino (pellejo de toro español con la categoría de peso de 30 kg), descarnado y no dividido se carga en un tambor con 200% de agua a 25°C, 0,1% de agente desengrasante (alcohol  $C_{12-15}$  etoxilado con 7 moles de óxido de etileno por mol de alcohol) y 0,2% de un agente de desencalado basado en amonio (cloruro de amonio y sulfato de amonio) y se lustra durante 20 minutos. Después se drena el baño, en el tambor se carga un baño de nueva aportación de 50% de agua a 35°C, 0,1% del agente desengrasante arriba mencionado y 0,5% del agente de

desencalado basado en amonio arriba mencionado, y el lustramiento se continúa durante 15 minutos. Se añade un 0,5% adicional de agente de desencalado basado en amonio y 0,8% de una mezcla de 70% de ácido bórico y 30% de ácidos orgánicos mixtos (ácidos adípico, glutárico y succínico en partes iguales), y el lustramiento se lleva a cabo durante 90 minutos. El pH es 7,8 y la sección transversal del pellejo es incolora a disolución indicadora de fenolftaleína. Se añade 0,6% de Feliderm® Bate PB1 p, y el lustramiento se continúa durante 30 minutos y luego el baño se drena. Se añaden 300% de agua y el lustramiento se lleva a cabo durante 15 minutos a 35°C y luego el baño se drena.

b) Piquelado y despiqueado:

Se añaden 70% de agua a 20°C y 7% de cloruro sódico y el lustramiento se lleva a cabo durante 10 minutos. Se añade 0,8% de ácido fórmico diluido en la relación 1:3 con agua y el lustramiento se continúa durante 30 minutos, después se añade 1,5% de ácido sulfúrico diluido en la relación 1:10 con agua y el lustramiento se continúa durante 3 horas, luego se deja que el baño de piquelado con el pellejo se dilate durante una noche con lustramiento intermitente de 5 minutos cada hora. Después de este tratamiento, el pH es 2,7 a 2,9. El baño se drena y el pellejo se descarga y escurre. El tambor se carga con 100% de agua a 20°C y 10% de cloruro sódico, el tambor se conecta y el lustramiento se continúa durante 10 minutos, después el pellejo se carga en el tambor y el lustramiento se lleva a cabo durante 30 minutos, luego se añade 1% de bicarbonato de sodio y el lustramiento se continúa durante 120 minutos, después se detiene el tambor y se deja que el baño de despiqueado con el pellejo se dilate durante una noche. El pH es aproximadamente 8. Después, el baño se elimina por drenaje y el pellejo se aclara con 200% de agua a 20°C durante 15 minutos y después el baño se elimina por drenaje.  $T_S = 55^\circ\text{C}$

c) Curtimiento

Se añade 50% de agua y el pH se ajusta hasta 8 mediante la adición de 0,5% de bicarbonato de sodio y 0,5% de formiato de sodio. El pH de la sección transversal del pellejo es 8 (determinado con indicador de fenolftaleína). Se añade 15% de la Composición 1 de acuerdo con el Ejemplo 1 y el lustramiento se lleva a cabo durante 1 hora, después se calienta el baño hasta 35°C y el lustramiento se continúa durante una noche a 35°C. Luego se separa por drenaje el baño, se añaden 300% de agua a 20°C y el lustramiento se continúa durante 20 minutos.

Si se desea, se añade 0,2% de Preventol® WB al último 300% de agua.

Después se elimina por drenaje el baño, el cuero se descarga y se le da un acabado resistente. La temperatura de contracción  $T_S$  es 73°C. El cuero, así obtenido, se escurre luego y se divide y se rebaja hasta 1,4 hasta 1,6 mm.

Ejemplo de Aplicación I

a) Desencalado y abatanado:

Pellejo encalado de bovino (pellejo de toro español con la categoría de peso de 30 kg), descarnado y dividido hasta un grosor de 2,4 a 2,5 mm, se carga en un tambor con 200% de agua a 25°C, 0,1% de agente desengrasante (alcohol  $C_{12-15}$  etoxilado con 7 moles de óxido de etileno por mol de alcohol) y 0,2% de un agente de desencalado basado en amonio (cloruro de amonio y sulfato de amonio) y se lustra durante 20 minutos. Después se drena el baño, en el tambor se carga un baño de nueva aportación de 50% de agua a 35°C, 0,1% del agente desengrasante arriba mencionado y 0,5% del agente de desencalado basado en amonio arriba mencionado, y el lustramiento se continúa durante 15 minutos. Se añade un 0,5% adicional de agente de desencalado basado en amonio y 0,8% de una mezcla de 70% de ácido bórico y 30% de ácidos orgánicos mixtos (ácidos adípico, glutárico y succínico en partes iguales), y el lustramiento se lleva a cabo durante 90 minutos. El pH es 7,8 y la sección transversal del pellejo es incolora a disolución indicadora de fenolftaleína. Se añade 0,6% de Feliderm® Bate PB1 p (un agente de abatanado basado en enzima pancreática de Clariant, Suiza), y el lustramiento se continúa durante 30 minutos y luego el baño se drena. Se añaden 300% de agua y el lustramiento se lleva a cabo durante 15 minutos a 35°C y luego el baño se drena.  $T_S = 54^\circ\text{C}$ .

b) Curtimiento:

Se añade un baño de nueva aportación de 50% de agua a 20°C. El pH es 8. Se añade 10% de Composición 1 de acuerdo con el Ejemplo 1, y el lustramiento se lleva a cabo durante 60 minutos, el baño se calienta después durante 120 minutos hasta 30°C y el lustramiento se continúa durante una noche a 30 hasta 35°C.  $T_S = 71^\circ\text{C}$ .

## c) Curtimiento complementario:

Se añade 1% de 2-(8-heptadecenil)-4,5-dihidro-1,3-bis(2-hidroxi-etil)-1H-imidazolío y el lustramiento se lleva a cabo durante 60 minutos. Luego se añade 2% de Tara (agente de curtimiento vegetal comercial, que es una composición acuosa de una concentración al 50% en peso, basada en el peso de la composición, de un extracto de las vainas de *Caesalpinia spinosa*) y el lustramiento se continúa durante 3 horas a 35°C. Después se separa por drenaje el baño. Se añaden 300% de agua a 20°C y el lustramiento se continúa durante 30 minutos. Después el baño se separa por drenaje, el cuero se descarga y se le da un acabado resistente. La temperatura de contracción  $T_S$  es 76°C. El cuero, así obtenido, se escurre y se rebaja a 2,0 hasta 2,2 mm.

## Ejemplo de Aplicación J

## a) Despiqueado

Pieles de oveja abatanadas y piqueladas se añaden a un tambor con 100% de agua a 20°C y 10% de cloruro sódico y se lustran durante 10 minutos. Se añaden 1% de bicarbonato de sodio y 1% de carbonato de sodio y el lustramiento se continúa durante 10 minutos y luego el baño se elimina por drenaje. Se añade un baño de nueva aportación de 150% de agua y 2% de agente desengrasante (alcohol  $C_{12-15}$  etoxilado con 7 moles de óxido de etileno por mol de alcohol) y el lustramiento se continúa durante 1 hora, después el baño se elimina por drenaje y se añade un baño de nueva aportación de 150% de agua y 2% del agente desengrasante y el lustramiento se continúa durante 1 hora adicional y después el baño se elimina por drenaje. Las pieles se lavan dos veces, cada vez con 300% de agua a 20°C y luego el baño se elimina por drenaje. El pH es 8 y la  $T_S = 55^\circ\text{C}$ .

## b) Curtimiento:

Se añaden 50% de agua a 20°C y 20% de Composición 3 y el lustramiento se continúa durante 2 horas y luego la temperatura se eleva lentamente hasta 35°C y el lustramiento se continúa a 35°C durante una noche. El pH es 5,5,  $T_S = 72^\circ\text{C}$ . Se añade un baño de nueva aportación de 300% de agua a 20°C y después de lustramiento durante 30 minutos, el baño se elimina por drenaje, el cuero se descarga, se le da un acabado resistente y se escurre.

## Ejemplo de Aplicación K

El cuero obtenido en el Ejemplo de Aplicación F se re-curte, se desengrasa y se tiñe como sigue:

El cuero se carga en el tambor, se añaden 200% de agua a 25°C y luego 0,3% de agente desengrasante (alcohol  $C_{12-15}$  etoxilado con 7 moles de óxido de etileno por mol de alcohol), el tambor se conecta y el lustramiento se lleva a cabo durante 20 minutos. Se añade 0,5% de ácido acético diluido en la relación 1:10 y el lustramiento se continúa durante 20 minutos. El pH es 4,5 y la sección transversal del cuero se vuelve verde mediante ensayo con indicador verde bromocresol. El baño se elimina por drenaje. Se añaden 100% de agua a 25°C y luego 1,6% de agente desengrasante (aceite de pescado oxi-sulfitado) y el lustramiento se continúa durante 20 minutos. Se añade 5% de un tanino sintético de re-curtimiento basado en dihidroxidifenilsulfona sulfometilada que ha reaccionado con formaldehído y 5% de un tanino sintético fenólico (producto de reacción de fenol sulfonatado con formaldehído y urea) y el lustramiento se continúa durante 2 horas. El baño se deja expandir durante una noche con lustramiento intermitente durante 5 minutos cada hora, después se añade 0,5% de ácido fórmico diluido en la relación 1:10 y el lustramiento se lleva a cabo durante 20 minutos, después el baño se elimina por drenaje y el cuero se lava con 200% de agua. El baño se elimina por drenaje. Se añade 100% de agua a 50°C, seguido de 5% de agentes desengrasantes (3,5% de sulfosuccinato de alquilo y 1,5% de aceite de pescado oxi-sulfitado) y el lustramiento se continúa durante 1 hora. Después de la adición de 0,5% de ácido fórmico, el lustramiento se lleva a cabo durante 20 minutos y luego el baño se elimina por drenaje. El cuero se aclara durante 5 minutos con 200% de agua a 20°C. El baño se elimina luego por drenaje. Se añade 50% de agua a 20°C y 5% del colorante C.I. negro ácido 210 y el lustramiento se continúa durante 1 hora, luego se añaden 200% de agua a 50°C y 1% de ácido fórmico, y el lustramiento se continúa durante 10 minutos, después se añade un 1% adicional de ácido fórmico y el lustramiento se lleva a cabo durante 20 minutos y después el baño se elimina por drenaje. Se añaden 200% de agua a 20°C y 1,5% de un tensioactivo catiónico, cloruro de 2-(8-heptadecenil)-4,5-dihidro-1,3-bis(2-hidroxi-etil)-1H-imidazolío y el lustramiento se lleva a cabo durante 15 minutos, después el baño se elimina por drenaje y el cuero se descarga. Después de haberse depositado durante 24 horas, se seca en vacío a 60°C durante 2 minutos, se cuelga en seco y se ablanda. Se obtiene un cuero teñido de negro de propiedades satisfactorias.

Al emplear 2% del colorante C.I. pardo ácido 237 en lugar del 5% del colorante C.I. negro ácido 210, se obtiene un

cuero teñido de color pardo de propiedades satisfactorias.

De forma análoga al cuero del Ejemplo de Aplicación F, también los cueros obtenidos de acuerdo con cada uno de los Ejemplos de Aplicación A a E, G a J se re-curten, desengrasan y tiñen de acuerdo con el proceso descrito en el

5

Ejemplo de Aplicación L

a) Despiquelado

10

Pellejo dividido y piquelado de bovino (pellejo de toro francés con la categoría de peso de 20 kg) se añade a un tambor con 100% de agua a 20°C y 10% de cloruro sódico y se lustran durante 10 minutos. Se añade 0,75% de bicarbonato de sodio, 0,6% de formiato de sodio y 0,15% de carbonato de sodio y el lustramiento se continúa durante 20 minutos, después se añade 0,15% de bicarbonato de sodio y el lustramiento se continúa durante 20 minutos, después se añade 0,15% de bicarbonato de sodio y el lustramiento se continúa durante 60 minutos y luego el baño se elimina por drenaje. Se añade un baño de nueva aportación de 30% de agua y 2% de bicarbonato de sodio y el lustramiento se continúa durante 30 minutos y después el baño se elimina por drenaje. Las pieles se lavan con 300% de agua a 20°C y después el baño se elimina por drenaje. El pH es 7,5 y la  $T_S = 58^\circ\text{C}$ .

15

b) Curtimiento:

20

Se añaden 20% de agua a 20°C, 10% de Composición 3 y 1% de mono-n-butil-éter de trietilenglicol y el lustramiento se continúa durante 1 hora, luego se añade 0,5% de un engrasante sintético (basado en cloroparafina) y el lustramiento se continúa durante tres horas, después la temperatura se eleva lentamente hasta 40°C y el lustramiento se continúa a 35-40°C durante 8 horas. El pH es 5,0,  $T_S = 73^\circ\text{C}$ .

25

c) Curtimiento complementario

Se añade 2,4% de un tanino sintético fenólico (basado en fenol sulfonatado que ha reaccionado con formaldehído y urea y sobre un bisfenol A que ha reaccionado con formaldehído y está sulfometilado) y el lustramiento se lleva a cabo durante 60 minutos. El baño se elimina por drenaje, el cuero se descarga, se le da un acabado resistente y se escurre.  $T_S = 74^\circ\text{C}$ .

30

Ejemplo de Aplicación M

35

Se repite el Ejemplo de Aplicación A, con la diferencia de que para el curtimiento se emplea, en lugar del 10% de Composición 2, 10% de Composición 12. El cuero curtido obtenido tiene una temperatura de contracción  $T_S = 73^\circ\text{C}$ .

Ejemplo de Aplicación N

40

Se repite el Ejemplo de Aplicación A, con la diferencia de que para el curtimiento se emplea, en lugar del 10% de Composición 2, 10% de Composición 13. El cuero curtido obtenido tiene una temperatura de contracción  $T_S = 74^\circ\text{C}$ .

Ejemplo de Aplicación O

45

a) Despiquelado:

Pieles de carnero abatanadas y piqueladas (pieles de carnero italiano piqueladas de un peso de 5 kg) se añaden a un tambor con 100% de agua a 30°C y 7% de cloruro sódico y se lustran durante 10 minutos. Se añade 1% de bicarbonato de sodio, 0,2% de carbonato de sodio, 0,8% de formiato de sodio y 2% de sal sódica de ácido paratoluenosulfónico y el lustramiento se continúa durante 30 minutos. Se añade 4% de agente desengrasante (alcanol  $C_{12-15}$  etoxilado con 7 moles de óxido de etileno por mol de alcanol) y 2% de mono-n-butil-éter de trietilenglicol, y el lustramiento se continúa durante 2 horas. pH 4,9. Las pieles se lavan dos veces, cada vez con 300% de agua a 20°C durante 1 hora y luego el baño se elimina por drenaje. Se añade un baño de nueva aportación de 100% de agua y 2% del agente desengrasante y el lustramiento se continúa durante 45 minutos. Se añade 3% de acetato de sodio y el lustramiento se continúa durante 30 minutos. pH 6,0. El lustramiento se continúa durante 2 horas más y después el baño se elimina por drenaje. Las pieles se lavan dos veces, cada vez con 300% de agua a 20°C y después el baño se elimina por drenaje. El pH es 6 y la  $T_S = 58^\circ\text{C}$ .

50

55

b) Curtimiento:

5 Se añaden 80% de agua a 20°C, 10% de Composición 3 y 9% de mono-n-butil-éter de trietilenglicol y el lustramiento se continúa durante 12 horas. El pH es 4,6. Se añade un baño de nueva aportación de 300% de agua a 20°C, y después de lustramiento durante 30 minutos, el baño se elimina por drenaje, el cuero se descarga, se le da un acabado resistente y se escurre.  $T_S = 74^\circ\text{C}$ .

Ejemplo de Aplicación P

10 Se repite el Ejemplo de Aplicación O, con la diferencia de que en lugar del 9% de mono-n-butil-éter de trietilenglicol se emplean 7,4% de mono-n-butil-éter de trietilenglicol y 1,6% de mono-n-butil-éter de dietilenglicol. El cuero curtido obtenido tiene una temperatura de contracción  $T_S = 74^\circ\text{C}$ .

Ejemplo de Aplicación Q

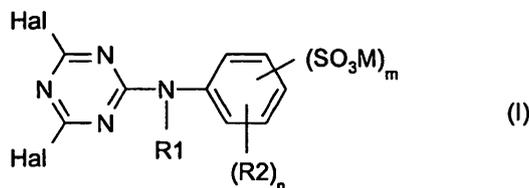
15 Se repite el Ejemplo de Aplicación N, con la diferencia de que en lugar del 10% de la Composición 13 se emplea 10% de Composición 14 de acuerdo con el Ejemplo 14. El cuero curtido obtenido tiene una temperatura de contracción  $T_S = 73^\circ\text{C}$ .

20 En los Ejemplos de Aplicación anteriores se obtienen cueros de calidad comercial satisfactoria, en particular con una compacidad del grano, consistencia de la textura (p. ej. como resultado de algunas propiedades típicas tales como resistencia a la tracción, carga al desgarre y resistencia al desgarre por puntada), suavidad, solidez y aspecto general satisfactorios. En los ejemplos de tinción, se obtienen adicionalmente cueros teñidos de propiedades satisfactorias, en particular tonalidad, penetración del tinte y rendimiento del color, y solidez de la tinción.

25

REIVINDICACIONES

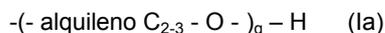
1.- Un proceso para la producción de cuero, pieles o pieles con pelo curtido mediante curtimiento sin metales, que comprende la etapa de curtir un pellejo, piel o piel con pelo abatanado con un agente de curtimiento (A), siendo el agente de curtimiento (A) al menos un compuesto de fórmula (I),



en donde

Hal significa flúor o cloro,

R1 significa hidrógeno, alquilo C<sub>1-8</sub> o un radical alquilenoxi de fórmula (Ia),



R2 significa alquilo C<sub>1-4</sub> o alcoxi C<sub>1-4</sub>,

m significa 1 ó 2,

n significa 0 ó 1,

q es de 1 a 10,

M significa hidrógeno o un catión de metal alcalino o un catión de amonio, siendo el catión de amonio una amina terciaria protonada o un catión de amonio cuaternario,

en un baño de curtimiento, teniendo el baño de curtimiento un pH de 6 a 10 al comienzo de la etapa de curtimiento.

2.- Un proceso de curtimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el pellejo o piel o piel con pelo abatanado se somete a curtimiento con (A) sin un piquelado previo.

3.- Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que un pellejo, piel o piel con pelo abatanado y piquelado se despíquel a un pH en el intervalo de 6 a 10 antes del curtimiento con (A).

4.- Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el agente de curtimiento (A) se emplea en forma de una composición acuosa (T) exenta de compuestos metálicos de actividad de curtimiento.

5.- Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que (A) se emplea en presencia de un disolvente (S) seleccionado de disolventes próticos (S1) y disolventes apróticos (S2).

6.- Un proceso de acuerdo con la reivindicación 5, en el que (A) se emplea en forma de una composición (T') acuosa/orgánica que comprende (S1).

7.- Un proceso de acuerdo con la reivindicación 5 ó 6, en el que (S1) es (S1") que se selecciona de mono(alquil C<sub>1-4</sub>)-éteres de mono-, di- o tri-(alquilen C<sub>2-3</sub>)glicol con 3-12 átomos de carbono.

8.- Un proceso de acuerdo con la reivindicación 4, en el que la composición (T) es una composición (T1), comprendiendo la composición (T1), además, un tensioactivo (B) y/o un tampón (C<sub>1</sub>) para mantener un pH de ácido a neutro.

9.- Un proceso de acuerdo con la reivindicación 8, en el que la composición (T1) comprende, además, un agente (D) para la protección frente a la acción de deterioro de microorganismos y/o un espesante (E) basado en polisacáridos.

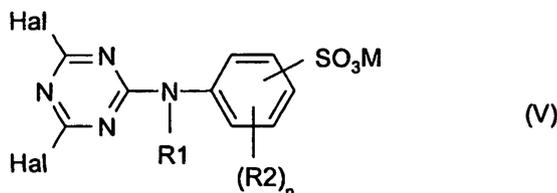
10.- Un proceso de acuerdo con la reivindicación 9, en el que la composición acuosa (T1) comprende (E).

11.- Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que el baño de curtimiento comprende un tampón (C2) para conseguir un pH de casi neutro a básico al comienzo de la etapa de curtimiento.

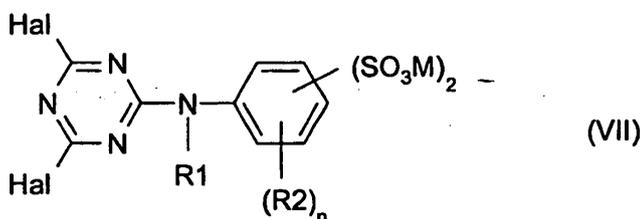
12.- Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, para la producción de un cuero, piel o pellejo curtido sin metales, en el que la etapa de curtimiento con el agente de curtimiento (A) es un pre-curtimiento,

un curtimiento principal o un curtimiento total o un pre-curtimiento y un curtimiento principal.

- 5 13.- Un proceso de acuerdo con la reivindicación 12, en el que el curtimiento con el agente de curtimiento (A) se lleva a cabo como un proceso de curtimiento en dos etapas, en el que un pre-curtimiento se lleva a cabo con el agente de curtimiento (A), que es un agente de curtimiento (A2), comprendiendo el agente de curtimiento (A2) al menos un compuesto monosulfo de fórmula (V)



- 10 en donde Hal, R1, R2, n y M son como se definen en la reivindicación 1, que comienza a un pH en el intervalo de 7,5 a 9, y luego se lleva a cabo un curtimiento principal con el agente de curtimiento (A), que es un agente de curtimiento (A3) que comprende al menos un compuesto disulfo de fórmula (VII)



- 15 en donde Hal, R1, R2, n y M son como se definen en la reivindicación 1, que comienza a un pH en el intervalo de 6 a 8; o viceversa, se lleva a cabo viceversa, se lleva a cabo un pre-curtimiento con un agente de curtimiento (A3), que se inicia a un pH en el intervalo de 6 a 8, y luego se lleva a cabo un curtimiento principal con un producto (A2), que se inicia a un pH en el intervalo de 7,5 a 9.

- 20 14.- Un proceso de acuerdo con la reivindicación 12 ó 13, en el que un agente de curtimiento (F) no mineral, que es diferente del agente de curtimiento (A) según se define en la reivindicación 1, se utiliza antes, después o junto con el agente de curtimiento (A) en el pre-curtimiento, en el curtimiento principal o en el curtimiento total, o en combinación con el agente de curtimiento (A) en el curtimiento total.

- 25 15.- Un proceso de acuerdo con la reivindicación 14, en el que el agente de curtimiento (F) no mineral se selecciona del grupo que consiste en  
 (F1) un agente de curtimiento vegetal,  
 (F2) un tanino sintético,  
 (F3) una resina o polímero sintético, semisintético o natural,  
 (F4) un aceite natural de curtimiento o aceite modificado, y  
 30 mezclas de los mismos.

- 35 16.- Un proceso de acuerdo con la reivindicación 12, en el que los sustratos se curten con el agente de curtimiento (A) en un curtimiento principal o total y luego se someten a un curtimiento complementario con un agente de curtimiento (F) no mineral, según se define en la reivindicación 14 ó 15.

- 17.- Un proceso de acuerdo con las reivindicaciones 14, 15 ó 16, en el que el agente de curtimiento (F) no mineral se emplea en una cantidad menor en comparación con la cantidad del agente de curtimiento (A).

- 40 18.- Uso de una composición de curtimiento (T1) acuosa, que comprende al menos un agente de curtimiento (A) de fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 1, y al menos un componente adicional seleccionado del grupo que consiste en un tensioactivo (B), un tampón (C1), un agente (D) para la protección frente a la acción de deterioro de microorganismos y un espesante (E) basado en polisacáridos, en calidad de agente de curtimiento en un proceso de curtimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8, 9 y 10.

- 45 19.- Uso de una composición de curtimiento (T') acuosa/orgánica, que comprende al menos un agente de curtimiento

(A) de fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 1 y al menos un disolvente prático (S1), en calidad de agente de curtimiento en un proceso de curtimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 5, 6 y 7.

5 20.- Uso de una composición (T') de acuerdo con la reivindicación 19, en donde (S1) es (S1'') que se selecciona de mono(alquil C<sub>1-4</sub>)-éteres de mono-, di- o tri-(alquilen C<sub>2-3</sub>)glicol con 3-12 átomos de carbono.

21.- Uso del cuero, pieles o pieles con pelo curtidos, producidos de acuerdo con un proceso según se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, para el procesamiento ulterior mediante al menos un tratamiento adicional seleccionado del grupo que consiste en

- 10 (a) re-curtimiento con un agente de curtimiento (F) no mineral adicional, que es diferente del agente de curtimiento (A) según se define en la reivindicación 1,  
(b) engrase,  
(c) tintura y  
(d) acabado.

15 22.- Uso del cuero, pieles o pieles con pelo curtidos, producidos de acuerdo con un proceso según se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17 para el procesamiento ulterior mediante un tratamiento adicional que comprende re-curtir con un agente de curtimiento (F) no mineral, que es diferente del agente de curtimiento (A) según se define en la reivindicación 1.

20 23.- Uso del cuero, pieles o pieles con pelo curtidos, producidos de acuerdo con un proceso según se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17 para el procesamiento ulterior mediante un tratamiento adicional que comprende re-curtir con un agente de curtimiento (F) no mineral, que es diferente del agente de curtimiento (A) según se define en la reivindicación 1, desengrase y, opcionalmente, tinción y/o acabado.

25 24.- Uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 21-23, en el que el agente de curtimiento (F) no mineral se selecciona del grupo que consiste en  
(F1) un agente de curtimiento vegetal,  
(F2) un tanino sintético,  
30 (F3) una resina o polímero sintético, semisintético o natural,  
(F4) un aceite natural de curtimiento o aceite modificado, y mezclas de los mismos.

35 25.- Cuero, pieles, o pieles con pelo curtidos obtenibles mediante un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17.