

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 519 366**

51 Int. Cl.:

C14C 3/26

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.10.2011 E 11766893 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.09.2014 EP 2633087**

54 Título: **Proceso de curtiembre sin metal**

30 Prioridad:

28.10.2010 EP 10014055

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

06.11.2014

73 Titular/es:

STAHL INTERNATIONAL B.V. (100.0%)

Sluisweg 10

5145 PE Waalwijk , NL

72 Inventor/es:

REINEKING, CLAUD;

GAMARINO, ROBERTA;

TRIMARCO, LICIA;

QUAGLIERINI, MAURIZIO;

GISLER, MARKUS y

NUSSER, RAINER

74 Agente/Representante:

LAZCANO GAINZA, Jesús

ES 2 519 366 T3

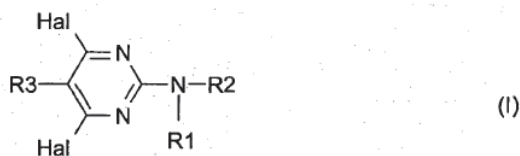
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar 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 curtiembre sin metal

- 5 En la producción de cuero, el proceso de curtiembre es de importancia decisiva para las propiedades y la calidad del cuero resultante. Entre los diferentes curtidos conocidos en la técnica, es decir con minerales, vegetales y materiales sintéticos, el curtido con base en cromo es una manera convencional y ampliamente difundida de curtir, la cual es fácilmente factible a una escala industrial en la mayoría de los diversos tipos de pieles y cueros, y proporciona cueros curtidos con propiedades satisfactorias (tales como altas temperaturas de encogimiento T_s , flexibilidad e idoneidad para procesamiento subsiguiente tal como neutralización, re-curtido, engrasado, tintura, acabado).
- 10 Los agentes de curtiembre a base de cromo y los curtidos se consideran, sin embargo, perjudiciales para el ambiente y por lo tanto se desea proporcionar otros métodos de curtiembre.
- En WO 02/50313 A2 se ha propuesto adicionar ciertas enzimas derivadas de lacasa al baño de curtido con agentes curtientes sintéticos o vegetales y luego adicionar un agente oxidante. No obstante, esto adiciona un paso más en el curtido y además requiere un control preciso particular de la actividad enzimática.
- 15 En WO 94/10345 A1 se describe un curtido con metal en el cual, en un primer paso (a), el sustrato es pre-tratado con determinados compuestos de la fórmula (1) allí definida, los cuales contienen dos sustituyentes seleccionados de carboxilo e hidroxilo, y un grupo reactivo definido, y en un segundo paso (b) se aplica curtido metálico. El pre-tratamiento (a) se hace a fin de mejorar el curtido con agentes curtientes metálicos en el paso subsiguiente (b).
- La US 3 068 190 A divulga derivados sulfonados de triazina como agentes curtientes para cueros animales piquelados.
- 20 En un artículo de Evans et al. en J.A.L.C.A. Vol. 82 (1987) páginas 88-95, mencionado en la introducción de WO 94/10345 A1 y el cual se refiere a un pre-tratamiento de determinados sustratos de colágeno con ácidos 1,2-dicarboxílicos y subsiguiente dividido con aluminio, se describe el tratamiento de piel de cordero con 2-N-[bis-(3',4'-dicarboxifenil)metil]metilamino-4,6-dicloro-s.triazina y curtido subsiguiente con sulfato de aluminio alcalinizado. Asimismo en este artículo el pre-tratamiento se hace a fin de mejorar el curtido con el agente curtiente metálico (sulfato de aluminio alcalinizado) en el subsiguiente paso de curtiembre.
- 25 J. H. Bowes y C. W. Cater en el artículo "Reticulación de colágeno" en J. Appl. Chem., 15, Julio, 1965, describen algunos ensayos de reticulación realizados en colágeno de tendón animal desnaturalizado (tendón de cola de canguro, KTT (por sus siglas en inglés)) con diversos compuestos de reticulación que no necesitan actuar como materiales curtientes completos en sí mismos, en particular difluorodinitrodifenilsulfona, diisocianatos, un número de aldehídos (formaldehído, glioal, dialdehído malónico, dialdehído succínico, glutaraldehído, dialdehído adípico, acroleína y almidón de dialdehído), cloruro cianúrico y número de derivados de cloruro cianúrico (clorhidratos metoxi-derivados, amino-derivados, sal sódica derivada de sulfonato, sal sódica derivada de 5-sulfonaft-1-ilamino, y sal sódica derivada de ácido bis-4,4'-diaminoestilbeno-2,2'-disulfónico) - a fin de evaluar potencialidad de reticulación y la cual podría combinarse con materiales curtientes convencionales para mejorar resistencia al deterioro debido a calor húmedo y sudor. A partir de sus mediciones, finalmente, ellos concluyen que los aldehídos (glutaraldehído) parecen ser los más promisorios debido al número de enlaces cruzados y estabilidad, mientras que los derivados de cloruro cianúrico serían menos útiles como agentes de reticulación en colágeno.
- 30
- 35 Sorprendentemente, ahora se encontrado que un curtido sin metal de calidad sobresaliente puede lograrse usando los agentes curtientes definidos más abajo, en particular también como materiales curtientes completos, y métodos de curtiembre que también permiten omitir un proceso de piquelado como convencionalmente se lleva a cabo antes del curtido con cromo o del curtido con aldehído, a menos que sea necesario por otras razones, por ejemplo para desengrasado. La invención se refiere al proceso de curtiembre, las composiciones definidas de agente curtiente, el uso de los agentes curtientes y sus composiciones, el cuero, la piel o el pelambre y su uso para seguir procesándola.
- 40
- 45 Como un proceso de curtiembre sin metal en la presente se entiende un curtido producido sin usar compuestos de cationes metálicos que tienen actividad curtiente, es decir compuestos metálicos polibásicos, principalmente sales de cromo, aluminio, hierro, circonio o titanio, etc. Como agente curtiente no metálico en la presente se entiende un agente curtiente que no comprende compuestos de cationes metálicos con actividad curtiente, es decir compuestos metálicos polibásicos, principalmente sales de cromo, aluminio, hierro, circonio o titanio, etc.
- En lo sucesivo, alquilo significa alquilo lineal o ramificado, si no se indica algo diferente.
- La invención proporciona de esta manera en primer lugar un proceso para la producción de cuero, pieles o pelambres curtidos mediante curtido sin metal mediante curtido sin metal que comprende el paso de curtir un pellejo, cuero o piel

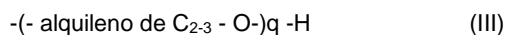
macerados con un agente curtiente (A), y el agente curtiente (A) es al menos una mezcla de compuestos de la fórmula (I) y la fórmula (II),



5

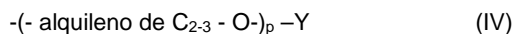
en las cuales

Hal significa flúor o cloro,
R1 significa hidrógeno, alquilo de C₁₋₈ o un radical alquilenoxi de fórmula (III),

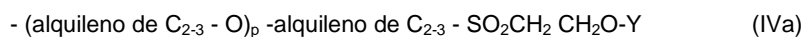


10

R2 significa
a) fenilo, mono- o di-sustituido con SO₃M o COOM y opcionalmente sustituido también con hidroxilo o alquilo de C₁₋₄ o alcoxi de C₁₋₄, o
b) naftilo, mono- o di- o tri-sustituido con SO₃M y opcionalmente sustituido también con hidroxilo, o
c) alquileno de C₁₋₈, sustituido con (SO₃M) o (COOM), o
15 d) un radical de fórmula (IV),



e) o un radical de fórmula (IVa),



20

m significa 1 o 2,

p significa 0 o 1,

Y significa hidrógeno o -SO₃M,

q es desde 1 a 10,

M significa hidrógeno o un catión metálico alcalino o un catión de amonio, y el catión de amonio es una amina terciaria protonizada o un catión de amonio cuaternario,

25

R3 significa hidrógeno o cloro,

en un baño curtiente y el baño curtiente tiene un pH desde 6 a 10 al inicio del paso de curtiembre.

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

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

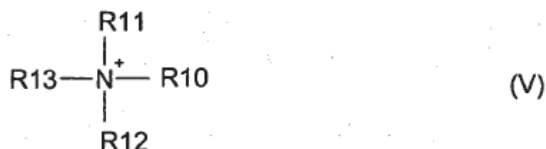
30

R1 significa preferiblemente hidrógeno o Alquilo de C₁₋₄.

Más preferiblemente R1 se selecciona del grupo consistente en hidrógeno, metilo y etilo, incluso más preferiblemente R1 es hidrógeno o metilo, de modo especialmente preferible R1 es hidrógeno.

Donde M es un catión de metal alcalino o un catión amonio, luego puede ser cualquier catión de metal alcalino o un catión de amonio tal como se emplea convencionalmente para la formación de sales en compuestos aniónicos.

Preferiblemente, el catión de metal alcalino se selecciona del grupo consistente en litio, sodio y potasio, más preferiblemente el catión de metal alcalino es sodio. Preferiblemente, el catión de amonio es un catión de fórmula (V),



5

en la cual

R10, R11, R12 y R13 son iguales o diferentes e independientemente unos de otros se selecciona del grupo consistente en H, alquilo de C₁₋₄, hidroxialquilo de C₂₋₃ y bencilo, con la condición de que solamente uno de los cuatro sustituyentes R10, R11, R12 y R13 puede ser H.

10 Preferiblemente,

R10 es H o alquilo de C₁₋₄, y

R11, R12 y R13 son iguales o diferentes e independientemente unos de otros se seleccionan del grupo consistente de alquilo de C₁₋₄, hidroxialquilo de C₂₋₃; o

R10, R11, R12 y R13 son iguales o diferentes e independientemente unos de otros son alquilo de C₁₋₄; o

15 R10, R11 y R12 son iguales o diferentes e independientemente unos de otros son alquilo de C₁₋₄ o hidroxialquilo de C₂₋₃,

y

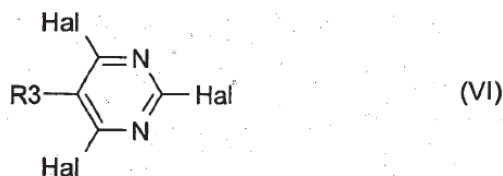
R13 es bencilo.

20 Más preferiblemente, el catión amonio se selecciona del grupo consistente en monohidrógeno-tri(alcanol de C₂₋₃)-amonio, tetra (alquilo de C₁₋₄)-amonio, tri(alquilo de C₁₋₄)-mono(alcanol de C₂₋₃)-amonio, di(alcanol de C₂₋₃)-di(alquilo de C₁₋₄)-amonio, mono(alquilo de C₁₋₄)-tri(alcanol de C₂₋₃)-amonio, monobencil-tri(alquilo de C₁₋₄)-amonio y monobencil-tri(alcanol de C₂₋₃)-amonio.

Especialmente, el catión amonio es un catión cuaternario de amonio.

25 De modo más especialmente preferible, M es un catión de metal alcalino, incluso de modo especialmente más preferible, M es sodio.

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



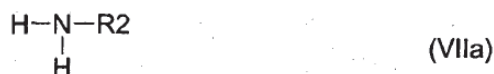
con un compuesto de fórmula (VII),



30

y Hal, R1, R2, R3 tienen la definición dada antes, también con todas sus modalidades preferidas.

Los compuestos de fórmula (VI) y (VII) se conocen o pueden producirse de acuerdo con métodos conocidos a partir de materiales de partida conocidos. Los compuestos de fórmula (VII) donde R2 no es H, pueden producirse, por ejemplo, mediante reacción de alquilación de un compuesto de fórmula (VIIa)



5

Por una reacción de alquilación con un agente de alquilación adecuado para la introducción del residuo R1, por ejemplo un cloruro o epóxido respectivos. Si es adecuado, la alquilación se hace con protección intermedia de uno de los dos hidrógenos conectados con el nitrógeno en la fórmula (VIIa) por acetilación e hidrólisis subsiguiente después de la reacción de alquilación del grupo acetilamino resultante.

10 La reacción de los compuestos de fórmula (VI) con los compuestos de fórmula (VII) es una reacción que disocia un ácido H-Hal.

15 La reacción del compuesto de fórmula (VI) con el compuesto de fórmula (VII) puede llevarse a cabo en un medio acuoso, acuoso/orgánico u orgánico. Preferiblemente, una solución o dispersión acuosas del compuesto de fórmula (VII) se mezcla con el compuesto de fórmula (VI). El compuesto de fórmula (VI) se encuentra preferiblemente en forma de un compuesto seco, una solución o dispersión orgánica o una dispersión acuosa. Preferiblemente, se adiciona una solución o dispersión acuosa del compuesto de fórmula (VII) a una dispersión acuosa del compuesto de fórmula (VI). En otra modalidad preferida, el compuesto seco de fórmula (VI) se revuelve preferiblemente con una solución o dispersión acuosa del compuesto de fórmula (VII). Preferiblemente la reacción se lleva a cabo en presencia de una base o de otro reactante adecuado para enlazar el ácido H-Hal.

20 Los medios orgánicos adecuados incluyen, por ejemplo, etanol, isopropanol, acetona, metiletilcetona, dimetilsulfóxido, cloroformo, clorobenceno y tolueno. La reacción se lleva a cabo preferiblemente en medio acuoso.

Preferiblemente se usa 1.00 ± 0.05 mol del compuesto de fórmula (VI) por mol del compuesto de fórmula (VII).

25 La concentración del compuesto de fórmula (VI) es por ejemplo de 2 a 70% en peso, preferiblemente 5 a 50 % en peso, el % en peso se basa en el peso total de la mezcla de reacción que comprende el compuesto de fórmulas (VI), (VII) y el medio acuoso, acuoso/orgánico u orgánico.

Cuando se disuelve el compuesto de fórmula (VI) en un medio orgánico, su concentración es preferiblemente alta, en particular cercana a la saturación a fin de reducir a un mínimo la cantidad de solvente que va a evaporarse después de terminar la reacción.

30 La dispersión del compuesto de fórmula (VI) o del compuesto de fórmula (VII), preferiblemente para dispersión en agua, puede producirse simplemente revolviendo o mediante el uso de un surfactante adecuado (B) que actúa como un agente dispersante.

35 Para dispersar un compuesto de fórmula (VI) o un compuesto de fórmula (VII), donde el grupo de ácido sulfónico del compuesto de fórmula (VII) está en forma protonizada, preferiblemente para dispersar en agua, puede emplearse el surfactante (B) en una concentración eficiente adecuada, por ejemplo en una proporción de peso de surfactante (B) al compuesto de fórmula (VI) o al compuesto de fórmula (VI) preferiblemente de 0.002 a 2, más preferiblemente de 0.004 y 1, incluso más preferiblemente de 0.005 y 0.5.

40 Los compuestos de fórmula (VII) pueden usarse en forma salina y la sal es preferiblemente una sal de metal alcalino de ácido sulfónico, más preferiblemente una sal de sodio. Los compuestos de fórmula (VII) en forma salina son en general solubles en agua y se emplean adecuadamente en forma de una solución o dispersión acuosa (a concentraciones superiores a una correspondiente a la solución saturada), preferiblemente en una cantidad de 2 a 70 % en peso, más preferiblemente 10 a 50% en peso, el % en peso se basa en el peso total de la solución o la dispersión del compuesto de fórmula (VII). Preferiblemente esta solución o dispersión contiene también un agente dispersante (B) como se mencionó antes, en una concentración como se mencionó antes, adecuada para dispersar el compuesto de fórmula (VI) cuando se añade este último como producto seco y se revuelve hasta la solución.

De acuerdo con una modalidad preferida, un compuesto de fórmula (VI) se revuelve hasta una solución acuosa de un compuesto de fórmula (VII) que contiene un surfactante (B). Donde R1 es un radical de fórmula (III) en la cual q es de 2 a 10, la cantidad del surfactante (B) puede reducirse o el uso del surfactante (B) puede incluso omitirse.

El surfactante (B) se selecciona preferiblemente del grupo consistente en

- 5 (B1) surfactante no iónico,
(B2) surfactante aniónico,
(B3) surfactante catiónico,
(B4) surfactante anfótero y
- mezclas de dos o más de los mismos,
- 10 con la condición de que el surfactante (B) no tiene un sustituyente capaz de reaccionar con el compuesto de fórmula (II) en las condiciones de reacción elegidas, en particular no tiene 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).
- Preferiblemente, el surfactante no iónico (B1) se selecciona del grupo consistente en oligo- o poliglicoléteres de alcoholes alifáticos, oligo- o poliglicolésteres de ácidos carboxílicos alifáticos, amidas de ácido graso oxialquiladas y ésteres parciales oxialquiladas de glicerina o sorbitol con ácidos grasos.
- 15 Preferiblemente, la oxialquilación de las amidas de ácido graso y la oxialquilación de los ésteres parciales de glicerina o sorbitol con ácidos grasos conduce a cadenas de oligo- o poliglicoléter.
- Preferiblemente, cualquier cadena de oligo- o poliglicoléter contienen 2 a 60, más preferiblemente 2 a 24 de unidades de oxialquileo que son unidades de oxietileno y opcionalmente oxipropileno, y preferiblemente al menos 40% molar, más
- 20 preferiblemente al menos 50% molar son unidades de oxietileno y preferiblemente, el surfactante no iónico (B1) contiene al menos dos unidades de oxietileno.
- Preferiblemente, el radical alifático lipofílico en el alcohol alifático, los ácidos carboxílicos alifáticos, las amidas de ácido graso y los ácidos grasos, contienen 8 a 24 átomos de carbono. El radical alifático puede estar saturado o insaturado (preferiblemente contiene solamente un enlace doble) y puede ser lineal o ramificado, el ramificado está preferiblemente
- 25 saturado.
- Como ejemplos de alcoholes alifáticos pueden mencionarse alcohol laurílico, cetílico, miristílico, estearílico u oleílico, y oxoalcoholes de C₉₋₁₅.
- Como ejemplos de ácidos carboxílicos alifáticos y de amidas de ácido graso pueden mencionarse el ácido láurico, ácido palmítico, mirístico, esteárico, behénico, araquídico u oleico o amida.
- 30 Los oligo- o poliglicoléteres de alcoholes alifáticos pueden producirse mediante oxietilación y, si también tienen que estar presentes las unidades de oxipropileno, por oxipropilación de los alcoholes alifáticos correspondientes. Las amidas de ácido graso oxialquiladas pueden producirse, por ejemplo, mediante oxietilación, y si van estar presente las unidades de oxipropileno, mediante oxipropilación de las amidas correspondientes de ácido graso, por ejemplo de dietanolamina o diisopropanolamina de ácido alifático. Los oligo- o poliglicolésteres y monoésteres de sorbitol pueden producirse, por
- 35 ejemplo, mediante esterificación de un oligo- o polietilén-glicol éter correspondiente y opcionalmente oligo- o polipropilén-glicoléter o sorbitol. Los monoglicéridos pueden ser productos de saponificación parcial de los correspondientes triglicéridos existentes naturalmente.
- Preferiblemente, el surfactante aniónico (B2) se selecciona del grupo consistente en policarboxilatos aniónicos, ácidos grasos alifáticos en forma de sal (jabones), metiltauridas de ácidos grasos alifáticos y derivados aniónicos de surfactantes no iónicos, preferiblemente de surfactantes no iónicos (B1), en particular productos de carboximetilación o productos de carboxietilación de surfactantes no iónicos (B1) o monoésteres de ácido sulfúrico o monoésteres de ácido fosfórico de surfactantes no iónicos (B1), en particular en forma de sal metálica alcalina. Los policarboxilatos aniónicos preferidos son poliacrilatos y polimetacrilatos.
- 40 Preferiblemente se selecciona el surfactante catiónico (B3) del grupo consistente de derivados terciarios o preferiblemente cuaternarios de aminas grasas, por ejemplo con 8 a 24 átomos de carbono en la cadena de amina graso, y en la cual los sustituyentes del grupo amino terciario o del grupo amino cuaternario son alquilo de C₁₋₄ (preferiblemente metilo o etilo) o hidroxil-alquilo de C₁₋₄ (preferiblemente etanol o isopropanol) y opcionalmente bencilo, y donde, si se desea, el grupo amino terciario o el grupo amino cuaternario también pueden contener una cadena de oligo- o poliglicoléter de manera análoga a la
- 45

5 mencionada antes en los surfactantes no iónicos (B1). Como ejemplos de aminas grasas pueden mencionarse aminas de laurilo, cetilo, miristilo, estearilo u oleilo y el grupo amino puede estar 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 amino cuaternario están oxialquilados, puede contener preferiblemente un total de 2 a 40, más preferiblemente 2 a 24 grupos alquilenoxi, preferiblemente al menos 40% molar de los cuales son etileneoxi y el resto son propilenoxi. Los grupos amino terciarios son preferiblemente protonizados, por ejemplo con ácido clorhídrico, fosfórico o ácido alcanoico de C₂₋₂₀, preferiblemente de C₂₋₅.

10 Preferiblemente, los surfactantes anfóteros (B4) son derivados aniónicos de (B3), por ejemplo productos de carboximetilación de (B3), productos de carboxietilación de (B3), monoésteres de ácido sulfúrico o sulfámico de (B3), o mono- o diésteres de ácido fosfórico de (B3) de aquellos surfactantes catiónicos (B3) que contienen un grupo hidroxilo, betaínas y sulfobetaínas.

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

15 La reacción del compuesto de fórmula (VI) con el compuesto de fórmula (VII) se hace preferiblemente a una temperatura por debajo de 40 °C, más preferiblemente de -10 a 40 °C, incluso más preferiblemente de -10 a +25 °C, de modo especialmente preferible de 0 a 15 °C. Preferiblemente, la reacción del compuesto de fórmula (VI) con el compuesto de fórmula (VII) se lleva a cabo en condiciones de pH ácido a neutral, más preferiblemente a un pH de 2 a 7, incluso más preferiblemente en condiciones ácidas, de modo especialmente preferible a un pH de 2.5 a 6.

20 La base u otro reactivo que pueden usarse para enlazar el ácido H-Hal y que pueden usarse para ajustar el pH durante la reacción del compuesto de fórmula (VI) con el compuesto de fórmula (VII), se selecciona preferentemente del grupo consistente de: base de metal alcalino, hidróxido de amonio cuaternario y carbonato. 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. El hidróxido de amonio cuaternario y el carbonato se seleccionan preferiblemente del grupo que consiste en hidróxido y carbonato de tetrametil-amonio, tetraetil-amonio y bencil-trimetil-amonio.

25 Si se ha usado un solvente orgánico, este puede eliminarse por evaporación y, si se desea, el producto resultante puede disolverse o dispersarse en agua. Si se desea un producto seco, este puede obtenerse a partir de una solución o dispersión acuosas del producto de reacción de una manera convencional per se, por ejemplo mediante precipitación (por ejemplo por precipitación salina) y filtración, o por evaporación en condiciones controladas.

El agente curtiende (A) puede usarse como tal, como se produce, preferentemente en forma seca o más preferiblemente en forma de una solución o dispersión acuosas.

30 De acuerdo con un aspecto particular de la invención, el agente curtiende (A) está en forma de una composición acuosa (T) que está libre de cualesquiera compuestos a base de metal que tienen actividad curtiende, y la composición acuosa (T) comprende el agente curtiende (A) y agua, y preferiblemente comprende adicionalmente el surfactante (B). Por lo tanto, otro objeto de la invención es un proceso de curtiembre tal como se ha descrito arriba, también con todas sus modalidades preferidas, en cuyo caso el agente curtiende (A) se emplea en forma de una composición acuosa (T) la cual está libre de compuestos metálicos con actividad curtiende.

Más preferiblemente, la composición (T) comprende de 2 a 70 % en peso, especialmente 10 a 50 % en peso, el % en peso se basa en el peso total de la composición (T), del agente curtiende (A).

40 Cuando el surfactante (B) está presente en la composición (T), la proporción de peso del surfactante (B) al agente curtiende (A) en la composición (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.

45 Preferiblemente, en la composición (T), el surfactante (B) es el surfactante no iónico (B1). Si se usa un surfactante aniónico, catiónico o anfótero (B2), (B3) o (B4), su cantidades preferiblemente de 0.001 a 10 % molar, el % molar es con respecto a la cantidad molar total del agente curtiende (A). Más preferiblemente el surfactante (B) es solamente el surfactante no iónico (B1). Si el surfactante (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, el % en peso siempre está basado en el peso total del agente curtiende (A).

50 La composición (T) tiene un pH preferiblemente ácido a neutral, más preferiblemente tiene un pH ácido. Para ajuste de pH pueden emplearse un amortiguador adecuado y de esta manera la composición (T) preferiblemente comprende además un amortiguador de pH (C1) para mantener un pH ácido a neutral, preferiblemente para mantener un pH ácido, más preferiblemente para mantener un pH 1 a 7, incluso más preferiblemente para mantener un pH de 1 a 5.

El amortiguador de pH (C1) se selecciona preferiblemente del grupo consistente de ftalato, oxalato y citrato de sodio y/o de potasio, mono- y di-hidrofosfato de sodio y/o de potasio, mezcla de ácido fosfórico y di-hidrofosfato de sodio y/o potasio y mezclas de los mismos, preferentemente una combinación de KH_2PO_4 o NaH_2PO_4 y Na_2HPO_4 o K_2HPO_4 .

5 La cantidad de amortiguador (C1) en la composición (T) se elige preferiblemente de modo que se alcance el pH mencionado antes. La cantidad de amortiguador (C1) es preferiblemente de 0.1 a 5 % en peso, el % en peso se basa en el peso total de la composición (T).

Las composiciones (T) pueden comprender además de manera ventajosa un agente (D) para proteger contra la acción dañina de microorganismos, preferiblemente, un agente (D) es un aditivo bacteriostático y/o microbicida, por ejemplo un fungicida.

10 Como agente (D) pueden emplearse productos disponibles comercialmente, los cuales pueden emplearse en pequeñas concentraciones, en particular de acuerdo con las recomendadas comercialmente. La cantidad del agente (D) en la composición (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, y el % en peso se basa en el peso total de la composición (T).

15 De acuerdo con otra característica particular de la invención, las composiciones acuosas (T) pueden comprender además un espesante (E) a base de polisacárido.

20 Como espesante (E) pueden emplearse productos conocidos per se, en particular gomas, carbohidratos, derivados de carbohidratos, por ejemplo pectinas y derivados de celulosa hidrofílicos, los cuales forman con agua soluciones viscosas (coloidales o soluciones verdaderas). Pueden mencionarse gomas como las que pueden obtenerse mediante fermentación y opcionalmente modificación química de exudados vegetales naturales, por ejemplo goma xantano, goma tragacanto, goma guar, goma carragenano, goma alginato, goma agar, goma ghatti, y derivados hidrosolubles de carbohidratos, en particular pectinas, por ejemplo pectinas de frutas (por ejemplo, frutas cítricas o manzanas) y amilopectinas (por ejemplo, de almidón de maíz o almidón de patata), e hidroxietilcelulosa. Las gomas, los carbohidratos y los derivados de carbohidratos también pueden modificarse químicamente siempre que no contengan sustituyentes capaces de reaccionar con el agente curtiende (A) en condiciones de almacenamiento o aplicación, en particular que no contengan grupos amino básicos, especialmente grupos amino primarios o secundarios.

30 Puede emplearse espesante (E) en una menor proporción en la composición (T), en particular como aditivo para ajustar la viscosidad de (T) para que ésta todavía sea capaz de fluir. Cuando se emplea espesante (E) en la composición (T), se adiciona preferiblemente en una concentración tal que la viscosidad de la composición (T) a 20 °C es preferiblemente ≤ 10000 mPa-s, más preferiblemente de 200 a 10000 mPa-s, incluso más preferiblemente de 300 a 2500 mPa-s, de modo especialmente preferible 600 a 1500 mPa-s. La viscosidad es la viscosidad dotacional Brookfield, husillo no. 3, 20 rpm.

Preferiblemente, la cantidad de espesante (E) en la composición (T) es de 0 a 5 % en peso, más preferiblemente de 0.1 a 5 % en peso, el % en peso está basado en el peso total de la composición (T).

35 Composiciones preferidas (T) son composiciones (T1) que comprenden, en adición al agente curtiende (A), surfactante (B) y/o amortiguador de pH (C1), más preferiblemente surfactante (B) o surfactante (B) y amortiguador (C1); preferiblemente las composiciones (T1) comprenden además un agente (D) y/o un espesante (E). Por lo tanto, otra modalidad preferida de la invención es un proceso de curtiembre tal como se describió antes, también con todas sus modalidades preferidas, en el cual la composición (T) es una composición acuosa (T1) que comprende el agente curtiende (A) y además que comprende un surfactante (B) y/o un amortiguador (C1) para mantener un pH ácido a neutral. Por lo tanto, otra modalidad preferida de la invención es un proceso de curtiembre tal como se describió antes, también con todas sus modalidades preferidas, en el cual la composición (T) una composición acuosa (T1) de un agente curtiende (A) que comprende un surfactante (B) y/o un amortiguador (C1) y que además comprende un agente (D) para proteger contra la acción dañina de microorganismos y/o un espesante (E) a base de polisacárido.

45 Preferiblemente, la composición (T) es una composición (T1) que comprende de 2 a 70 % en peso, preferiblemente 10 - 50 % en peso, de agente curtiende (A), el % en peso está basado en el peso total de la composición (T1); surfactante (B) en una proporción de peso de surfactante (B) a agente curtiende (A) de 0.001 a 1, más preferiblemente de 0.002 a 0.4, incluso más preferiblemente de 0.005 a 0.1; amortiguador (C1) en una cantidad tal como para lograr un pH en la composición (T1) de 1 a 7, más preferiblemente pH 1 a 5, preferiblemente la cantidad de amortiguador (C1) es de 0.1 a 5 % en peso, y el % en peso está basado en el peso total de la composición (T1);

50 de 0 a 10 % en peso, preferiblemente de 0.01 a 10 % en peso, más preferiblemente de 0.02 a 1 % en peso, de agent (D), el % en peso está basado en el peso total de la composición (T1),

5 espesante (E) en una cantidad tal que la viscosidad de la composición (T1) a 20 °C (viscosidad dotacional de Brookfield medida con husillo no. 3, 20 rpm) es \leq 10000 mPa·s, preferiblemente de 200 a 10000 mPa·s, más preferiblemente de 300 a 2500 mPa·s, incluso más preferiblemente de 600 a 1500 mPa·s, el espesante (E) se usa especialmente en una cantidad de 0 a 5 %, más preferiblemente de 0.1 a 5 % en peso, el % en peso está basado en el peso total de la composición (T1); y el contenido de sustancia seca de la composición (T1) es preferiblemente de 4 a 75 % en peso, más preferiblemente está en el rango de 10 a 60 % en peso, el % en peso está basado en el peso total de la composición (T1).

10 El contenido de sustancia seca de (T) o (T1) puede evaluarse de una manera convencional per se, por ejemplo mediante cálculo con base en los reactivos y componentes empleados, la mayoría de las veces por simple adición de las cantidades de las sustancias (expresadas en forma seca) adicionadas para la producción de (T) o (T1) y sustrayendo toda agua formada durante la reacción o, que es la forma preferible, sustrayendo el contenido de agua determinado de una manera convencional, por ejemplo, mediante titulación, por ejemplo, mediante titulación por Karl Fischer, a partir del peso total de (T) o (T1).

15 De modo particularmente preferible, la composición (T) o (T1) es una composición (T2) que contiene el espesante (E), preferiblemente en una cantidad de \geq 0.1 % en peso, más preferiblemente de 0.1 a 5 % en peso de (E), el % en peso se basa en el peso total de la composición (T2). La viscosidad de la composición (T2) a 20 °C (viscosidad rotacional de Brookfield medida con husillo no. 3, 20 rpm) está preferiblemente en el rango de 300 a 2500 mPa·s, más preferiblemente de 600 a 1500 mPa·s.

Esta composición (T2) es de estabilidad satisfactoria y es adecuada para almacenamiento y envío y puede usarse directamente. Puede diluirse fácilmente con agua y puede dosificarse directamente al tambor de curtiembre, si se desea.

20 Como un sustrato para el tratamiento con agente curtiente (A), en particular para curtido, pueden usarse pellejos, pieles y pelambres animales convencionales cualesquiera como generalmente se emplean para curtido; por ejemplo, pellejos de vaca, ternera o búfalo (por ejemplo, también como pellejos cortados), pieles de cabra, oveja o cerdo, gamuzas y pieles; pero también otros pellejos y pieles como, por ejemplo, de otros mamíferos (potro, camello, lama, canguro, ualarú, ualabí), reptiles (serpientes, lagartijas), peces (tiburón) o aves (avestruz), pieles con lana y pelambres, pueden usarse en el proceso de la invención.

25 Los sustratos macerados (pellejos, pieles o pelambres de animales) pueden haberse procesado en el tratamiento base antes de curtir, es decir haberse recortado, remojado, encalado, desencalado y macerado de manera convencional. Antes de desencalar los pellejos, pieles o pelambres encalados usualmente se descarnan y, si se requiere se cortan y opcionalmente se golpean, rasuran, etc. y, si se requiere se desengrasan y/o se retiran los pelos.

30 Los pellejos, pieles y pelambres macerados que van a usarse como sustratos en el proceso de la invención pueden haber sido producidos de una manera convencional, en la planta de tratamiento base (ribera), en particular desencalando sustratos encalados y macerando, usando agentes conocidos para cada uno de los pasos de procesamiento mencionados.

35 El desencalado puede llevarse a cabo de manera convencional con compuestos conocidos tales como ácidos, sales de amonio de ácidos carboxílicos alifáticos con bajo peso molecular, sulfato de amonio o fosfato de sodio. Opcionalmente la composición para desencalar puede contener una enzima, por ejemplo, tal como se menciona más adelante, de modo que, si se desea, el macerar y el desencalar pueden combinarse, al menos en parte.

40 Para macerar pueden emplearse tratamientos proteolíticos conocidos, en particular en forma de composiciones de maceración basadas en enzimas proteolíticas convencionales, principalmente proteasas bacterianas, proteasas fúngicas, y enzima del páncreas. Ocasionalmente también pueden emplearse otras enzimas tales como lipasas, amilasas y también otras hidrolasas. Se prefiere la enzima de páncreas sola o en mezcla con otras enzimas (por ejemplo, lipasas, amilasas y también otras hidrolasas). Formas comerciales de tales enzimas pueden formularse conjuntamente con otros componentes, especialmente con algunos soportes minerales, sacáridos o polisacáridos y/o un hidrotropo. Para el propósito de la invención, sustratos convencionalmente macerados con composiciones de maceración a base de encima de páncreas son bien adecuados.

45 Las composiciones de maceración de arriba son en particular de una actividad óptima en el rango débilmente básico de pH, más particularmente a un pH básico \leq 11, y por consiguiente el pH del sustrato macerado se encuentra preferiblemente en el rango débilmente básico, en particular un pH en el rango de 7.5 a 11, más preferiblemente 7.5 a 10.

Cuando el sustrato ácido desencalado con ácidos también pueden usarse preparaciones ácidas de maceración, por ejemplo pepsinas, en forma de una solución de pepsina en agua al 2% y a un pH en el rango de 3 - 4.

50 El proceso de curtiembre de la invención se basa en un curtido verdadero con el agente curtiente (A) que conduce a cueros, pieles y pelambres con propiedades características de curtiembre verdaderas, tales como una reducción o una eliminación

de la capacidad de hincharse, reducción de la capacidad de deformarse y aumento de firmeza, disminución de encogimiento en volumen, superficie y espesor al secarse, incremento de la porosidad de la textura de fibra y además aumento de la temperatura de encogimiento y resistencia de la fibras de colágeno al agua caliente, y de no pudrirse.

5 Como un "paso" en el proceso de curtiembre de acuerdo con la invención se entiende cualquier paso de curtiembre en un proceso de curtiembre en el cual el agente curtiente (A) actúa sobre el sustrato no curtido o no totalmente curtido, es decir pre curtido, principalmente curtido, o plena o completamente curtido (incluyendo también un curtido combinado). De esta manera, el agente curtiente (A) pueden emplearse para pre curtido, para curtido principal, o para dividido pleno (es decir completo) o tanto para pre curtido como para curtido principal, y para curtidos combinados. El uso del agente curtiente (A) como agente curtiente completo, o en ambas calidades de agente de pre curtido y de curtido principal es, no obstante, el aspecto más relevante de la invención.

10 El proceso de curtiembre de la invención, que puede ser un curtido de una etapa, es decir un curtido completo, o un curtido de dos etapas, es decir un pre-curtido seguido de un curtido principal, o un curtido combinado, puede efectuarse directamente después de maceración.

15 El proceso de curtiembre con el agente curtiente (A) de la invención puede llevarse a cabo en un medio acuoso, acuoso/orgánico u orgánico; medios orgánicos adecuados incluyen, por ejemplo, etanol, isopropanol, acetona, metiletilcetona, dimetilsulfóxido, cloroformo, clorobenceno y tolueno. Preferiblemente se lleva a cabo un baño acuoso, por ejemplo, en una longitud de baño de 30 a 400% en peso de agua, preferiblemente 40 a 200 %, lo más preferido de 40 a 100 %, el % en peso basado en el peso del sustrato descarnado o dividido (si el pellejo ha sido 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.

20 Preferiblemente se inicia el curtido a una temperatura de 10 a 35 °C, más preferiblemente de 15 a 30 °C, y al final se permite que la temperatura aumente preferiblemente en 5 a 20°, más preferiblemente en 8 a 15°, hasta una temperatura final de 20 a 40 °C, preferiblemente de 25 a 40 °C.

25 Para el proceso de curtiembre de la invención se adiciona el agente curtiente (A) en el baño de curtido en una concentración eficiente, preferiblemente de 0.5 a 20 % en peso, más preferiblemente de 1 a 10 % en peso, el % en peso se basa en el peso del sustrato descarnado o dividido. El agente curtiente (A) puede adicionarse en forma seca o preferiblemente en forma de una composición acuosa, preferiblemente tal como se mencionó antes como una composición (T).

30 Con particular preferencia al baño de curtido puede adicionarse un surfactante, en particular tal como se mencionó antes un surfactante (B), preferiblemente un surfactante no iónico (B1), y/o un amortiguador (C2) para valores de pH cercanos a los neutros hasta básicos, en particular $\text{pH} \geq 6$, en una proporción de peso que sea adecuada a fin de alcanzar el pH deseado al inicio del paso de curtido.

Por lo tanto, otro aspecto preferido de la invención es un proceso de curtiembre tal como se ha descrito arriba, también con todas sus modalidades preferidas, en el cual el baño de curtido comprende un amortiguador (C2) para lograr un pH cercano al neutro hasta básico al inicio del paso de curtiembre.

35 Como amortiguadores de pH (C2) pueden emplearse amortiguadores conocidos, preferiblemente seleccionados del grupo que consiste en bicarbonato de sodio y/o de potasio, carbonato de sodio y/o de potasio, hidrofosfato de sodio y/o de potasio, borato de sodio y y trishidroximetilaminometano. Preferiblemente el amortiguador (C2) es una combinación de KH_2PO_4 o NaH_2PO_4 y K_2HPO_4 o Na_2HPO_4 . Para el proceso de curtiembre de la invención es de ventaja particular emplear composiciones (T) como las descritas arriba, las cuales ya contienen preferiblemente un surfactante (B) y opcionalmente también un agente (D) y/o espesante (E). El amortiguador (C2) puede adicionarse directamente al baño de curtido.

40 Preferiblemente se adiciona el amortiguador (C2) en un curtido de dos etapas antes del paso de curtido principal a fin de ajustar el pH del baño de curtido principal. Las composiciones (T), en particular las composiciones (T1), son fácilmente eficientes para curtido. La composición puede contener alguna sal como producto secundario resultante de la síntesis del compuesto de fórmula (I) de la reacción del compuesto de fórmula (II) con compuesto de fórmula (III).

45 El proceso de curtiembre de la invención inicia a un pH de 6 to 10, preferiblemente de 6 a 9, más preferiblemente de 6.5 a 8.5, en particular que sea adecuado para inducir la reacción del agente curtiente (A) con el sustrato.

50 Durante el curtido, el pH disminuye gradualmente de manera espontánea en unas cuantas unidades de pH, en particular en 1 a 4 unidades de pH, hasta un pH en el rango de pH cercano al neutro hasta débilmente ácido, en particular hasta un pH de 7 hasta 3.5, preferiblemente de 6.5 a 3.5. De esta manera, el proceso puede llevarse a cabo en condiciones auto reguladoras de pH. Sin embargo, si se desea, la reacción de curtido puede influenciarse por la adición de una cantidad menor de ácido (por ejemplo, un ácido mineral, por ejemplo, ácido sulfúrico o fosfórico, o un ácido carboxílico con bajo peso molecular, por ejemplo con 1 a 4, preferiblemente 1 o 2, átomos de carbono, por ejemplo, ácido fórmico o ácido acético), o

por la adición de una cantidad menor de base (álcali), por ejemplo, a fin de acelerar o desacelerar la reacción y/o para subir el pH ligeramente hacia valores más neutros.

5 En el proceso de la invención, en teoría no es necesario el piquelado y en la mayoría de los casos puede omitirse. Por lo tanto, también es objeto de la invención un proceso de curtiembre tal como se ha descrito arriba, también con todas sus modalidades preferidas, en el cual el pellejo, piel o pelambre macerados se someten a curtido con un agente curtiente (A) sin piquelado previo. Sin embargo, si se desea, por ejemplo, obtener una cierta consistencia del sustrato, o si el sustrato va a desengrasarse en condiciones ácidas antes de surtirse, puede llevarse a cabo un piquelado. El sustrato piquelado puede desengrasarse de modo convencional. Algunas veces, pellejos disponibles comercialmente ya han sido piquelados. Si el sustrato ha sido piquelado, éste se despiquela adecuadamente antes de curtir a fin de lograr el pH deseado en el rango de 6 a 10. Por lo tanto, otro objeto de la invención es un proceso de curtiembre como el descrito arriba, también con todas sus modalidades preferidas, en el cual una piel o pellejo piquelados son despiquelados a un pH en el rango de 6 a 10 antes de curtir con un agente curtiente (A).

15 Puede llevarse a cabo un despiquelado que sea adecuado para alcanzar valores de pH en el rango de 6 a 10, preferiblemente 6 a 9, empleando una cantidad correspondiente de base para despiquelado. El despiquelado puede llevarse a cabo de manera convencional usando compuestos conocidos, por ejemplo, bicarbonato o/y formiato de sodio y/o potasio, y en condiciones convencionales per se, por ejemplo, a longitudes de baño en el rango de 50 a 400 % en peso de agua, y el % en peso se basa en el peso del sustrato descarnado o dividido (si el pellejo ha sido dividido), a temperaturas en el rango de 10 a 30 °C y rotación en el tambor durante 60 minutos hasta 6 horas. Si se desea, por ejemplo, asegurar el despiquelado también en el interior del sustrato, el sustrato puede mantenerse en el baño de despiquelado, por ejemplo, por un período de residencia de una noche, opcionalmente con rotación intermitente del tambor, por ejemplo, 5 a 15 minutos cada hora.

20 Si el proceso de curtiembre se inicia en condiciones cercanas a las neutras, en particular a un pH en el rango de 6 a 7.5, - especialmente cuando se usan sustratos y piquelados y despiquelados - el pH inicialmente también puede mantenerse en este rango o incrementarse para dar un pH en el rango de 6 a 9, por adición de una base.

25 Según se desee, si no se lleva a cabo piquelado y despiquelado, puede llevarse a cabo directamente precurtido o curtido completo sobre el sustrato macerado. El pH al inicio del proceso de curtiembre es preferiblemente cercano al neutro hasta básico, en particular en el rango de 6.5 a 10, preferiblemente 6.8 a 9 y durante el tratamiento disminuye gradualmente de modo espontáneo en unas pocas unidades de pH, en particular en 1 a 4 unidades de pH, hasta un rango casi neutral hasta débilmente ácido de pH, en particular 7 a 4, preferiblemente 6.5 a 4.5. La temperatura se encuentra preferiblemente en el rango de 10 a 40 °C, más preferiblemente 15 a 35 °C. Más particularmente, el curtido se inicia preferiblemente a 10 hasta 30 °C, más preferiblemente 15 a 25 °C, y al final se permite que la temperatura crezca en 5 hasta 20°, preferiblemente en 8 hasta 15°, hasta 20 a 40 °C, preferiblemente 25 a 40 °C.

El proceso de curtiembre de la invención es muy simple y puede llevarse a cabo en relativamente corto tiempo, en particular dentro de aproximadamente 5 a 24 horas, preferiblemente 6 a 12 horas.

35 Después de curtir, el baño de curtido exhausto puede drenarse y el cuero o piel curtidos pueden enjuagarse o lavarse, por ejemplo, una a tres veces con agua (por ejemplo, 100 a 600 % en peso of agua, preferiblemente 250 a 400 % en peso de agua, y el % en peso se basa en el peso del sustrato descarnado dividido (si el pellejo ha sido dividido), a los cuales, si se desea, pueden adicionarse algunos surfactantes convencionales a fin de favorecer deslizamiento de la flor. Si se desea también puede adicionarse un biocida, por ejemplo, tal como se mencionó antes para (D), durante el proceso, por ejemplo, al último baño de lavado, como un agente preservante para el pellejo, cuero o piel curtidos resultantes.

40 Si se desea, puede aplicarse otro agente curtiente no mineral (F), que sea diferente de (A), de carácter aniónico o/y etilénicamente insaturado o/y que contenga grupos de carácter básico, antes, después o conjuntamente con el agente curtiente (A) en el precurtido, en el curtido principal o en el curtido completo, preferiblemente para el precurtido antes de un curtido principal con (A), o en combinación con (A) en un curtido principal o completo, o/y preferiblemente para un curtido complementario después de un curtido principal o un curtido completo (A), o incluso para recurrir.

45 (F) preferiblemente se selecciona del grupo consistente en

- (F1) un agente curtiente vegetal,
- (F2) un producto curtiente orgánico sintético,
- (F3) una resina o un polímero sintético, semisintético o natural,
- (F4) un aceite natural o aceite modificado, curtientes, y

50 mezclas de los mismos.

Como agentes curtientes vegetales (F1) pueden emplearse agentes curtientes vegetales conocidos, en particular taninos con base en pirogalol o pirocatequina, por ejemplo, valonia, mimosa, terí, tara, roble, pino, sumaque, quebracho y castaño.

5 Como productos curtientes orgánicos sintéticos (F2) pueden emplearse agentes curtientes sintéticos conocidos, en particular productos curtientes orgánicos sintéticos derivados de fenoles sulfonados y/o naftoles, y/o sulfonas o polímeros de sulfonas y/o fenoles sulfonados con formaldehído o acetaldehído y opcionalmente urea, entre los cuales se prefieren productos a base de sulfona.

10 Como resinas o copolímeros sintéticos, semisintéticos o naturales (F3) pueden emplearse, por ejemplo, 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), en la presente se denominan como (F3-I) aquellos de carácter aniónico (por ejemplo, poliacrilatos, polimetacrilatos, sulfonatos de lignina y copolímeros de anhídrido maleico y estireno) y los cuales están libres de grupos amino básicos.

Como aceites naturales o modificados (F4) pueden emplearse triglicéridos naturales conocidos, por ejemplo aceite de semilla de colza, aceites de pescado o sus derivados oxidados, sulfatados, sulfonados o aceites de pescado oxi-sulfitado, o sus derivados oxidados, o sucedáneos de los mismos.

15 El curtido con (A) puede llevarse a cabo como un curtido completo, o como un curtido previo antes del curtido principal sin metal, el cual puede llevarse a cabo con un agente curtiente vegetal o con un agente curtiente sintético distinto de (A) - por ejemplo, tal como se mencionó antes como (F) - o también con un agente curtiente (A) de acuerdo con la invención, o como
20 curtido principal después de un pre curtido sin metal o incluso sin mineral (el cual puede ser vegetal o sintético) por ejemplo, llevado a cabo con (F), mencionado antes. Cuando se lleva a cabo el curtido con (A) de la invención como un curtido principal a continuación de un pre-curtido vegetal o a un pre-curtido sintético con curtientes orgánicos sintéticos, si se necesita el pH puede ajustarse al valor deseado entre 6 y 10, por ejemplo, mediante adición de un carbonato, bicarbonato o formiato de metal alcalino para el método de curtiembre de la invención.

25 De acuerdo con una característica particular de la invención, el agente curtiente (A) puede usarse en combinación con otro agente curtiente no mineral (F), preferiblemente (F-I), y (F-I) se selecciona del grupo consistente en (F1), (F2) y (F3-I), por ejemplo, en una proporción de peso de (A) a (F-I) que es de 0.05 a 20, más particularmente de 2 a 10. La concentración de los agentes curtientes combinados puede ser, según se desee para lograr un curtido definido, por ejemplo, de 0.5 a 20 % en peso, preferiblemente 1 a 10 % en peso, el % en peso está basado en el peso del sustrato descarnado.

30 De acuerdo con otra característica particularmente preferida de la invención, los sustratos primero se curten en una o dos etapas con (A) y luego se someten a un curtido complementario con un agente curtiente no mineral (F) el cual es preferiblemente (F-II); y (F-II) se selecciona del grupo consistente en (F1) o (F2) y (F3). Como curtido complementario aquí se pretende un paso de curtiembre adicional llevado a cabo después del curtido principal o completo con (A), y el cual sustancialmente no modifica el tipo característico de propiedades del cuero, la piel o el pelambre curtidos con (A), pero puede mejorar algunas de las propiedades del curtido típico. De manera típica se lleva a cabo con una cantidad más
35 pequeña del agente curtiente (F) complementario, en comparación con la cantidad del agente curtiente (A) principal o completo empleado, preferiblemente 5 a 80% en peso, preferiblemente 10 a 60% en peso de (F), y el % en peso está basado en el peso de la cantidad empleada de (A). Este curtido complementario puede llevarse a cabo ventajosamente de manera secuencial al curtido con (A) en condiciones de temperatura como se mencionaron antes, por ejemplo, 10 a 40 °C, a longitudes de baño preferiblemente como se usan para curtido con (A), por ejemplo, en el rango de 40 a 200 % en peso de agua, y el % en peso se basa en el peso del sustrato descarnado o dividido (si el pellejo ha sido dividido), y en condiciones
40 de pH tal como resultan del curtido con (A), preferiblemente después de enjuagar con agua, usualmente este pH puede estar en el rango de 4 a 7.

El curtido complementario con (F), preferiblemente con (F-II), puede llevarse a cabo en la tenería directamente después de curtir, o incluso después de haber enjuagado, secado y opcionalmente tratado mecánicamente el cuero, la piel o el pelambre curtidos.

45 Al final del proceso de curtiembre, después de drenar el baño de curtido exhausto o el de curtiembre complementario, el cuero, la piel o el pelambre curtidos pueden tratarse, si se desea, con uno o más aditivos convencionales, por ejemplo uno o más surfactantes, preferiblemente tal como se mencionó antes como (B), principalmente (B1) o (B3), para proteger la flor de la fricción dañina o/y con un agente preservante, preferiblemente como se menciona arriba como (D).

50 El cuero, las pieles o los pelambres curtidos, producidos según la invención, tal como se describió arriba, pueden tratarse además de manera convencional, es decir pueden drenarse, secarse y tratarse mecánicamente como es usual para el almacenamiento y/o el envío.

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

El recurtido con (F) puede llevarse a cabo después de haber enjuagado, secado y opcionalmente tratado mecánicamente el cuero, la piel o el pelambre curtidos, por ejemplo en la tintorería.

5 El proceso de la invención puede llevarse a cabo de una manera simple muy económica, puesto que pueden omitirse piquelado y despiquelado, y además el mismo curtido puede llevarse a cabo con una cantidad mínima de agua y tampoco es necesaria una neutralización, tal como se lleva a cabo convencionalmente, por ejemplo, después del curtido con metal.

10 Mediante el proceso de la invención pueden lograrse cueros o pieles curtidas sin metal (en particular, cueros libres de metal "blanco húmedo" o "wet white") de propiedades sobresalientes, en particular temperaturas de encogimiento, suavidad y consistencia, por ejemplo, textura firme de flor, y con estabilidad satisfactoria, especialmente cuando se emplea (A) o respectivamente (T) para un curtido principal o completo. Si no se usan en absoluto agentes curtientes ejecutables y solamente se usan agentes curtientes vegetales blancos a amarillo claro, de acuerdo con la invención pueden lograrse cueros y pieles "curtidos blancos sin metal", en particular cueros "blancos húmedos" sin metal, de gran calidad y de color propio muy claro, es decir casi blancos. Cuando se utilizan agentes curtientes vegetales de colores marrón hasta rojizo, el matiz de los cueros y pieles curtidos resultantes será ligeramente más marrón o rojizo, de manera correspondiente. Cuando se emplea (A) para curtido completo o para precurtido y curtido principal y es seguido por (F), en particular (F-II), para curtido complementario, pueden lograrse temperaturas de encogimiento T_s aún mayores.

20 Los cueros y pieles curtidos, producidos tal como se describió, son adecuados para seguir tratándolos de manera convencional, principalmente mediante recurtido y/o engrasado, y opcionalmente pintura y/o acabado. La impregnación con grasa puede llevarse a cabo con agentes de engrasado conocidos. El recurtido preferiblemente se lleva a cabo con (F). Recurtiéndolos con (F) y engrasándolos, pueden producirse pieles en pasta de alta calidad después de secar. Para el tinturado pueden emplearse pinturas de cuero conocidas (por ejemplo, tal como se definen y se listan en particular en el "Índice de Color editado por la Sociedad de Tintoreros y Coloristas y Asociación Americana de Químicos Textileros y Coloristas") y pueden obtenerse tinturados de propiedades satisfactorias, principalmente penetración de color, rendimiento de color y estabilidad o solidez. Con aquellos cueros o pieles que son de color propio muy claro, es decir que son casi blancos, tal como se mencionó antes, también pueden alcanzarse tinturados de matices delicados (matices pastel) de tonalidad muy agradable. Para el acabado también pueden usarse agentes de acabado de cuero convencionales, si se desea.

30 Por lo tanto, otro objeto de la invención es el uso del cuero, piel o pelambre curtidos, producidos de acuerdo con el proceso tal como se ha descrito, también con todas sus modalidades preferidas, para seguir procesándolos mediante al menos otro tratamiento seleccionado del grupo consistente en

35 (a) recurtido con otro agente curtiente no mineral (F), que es diferente del agente curtiente (A),
(b) engrasado,
(c) tinturado, y
(d) acabado.

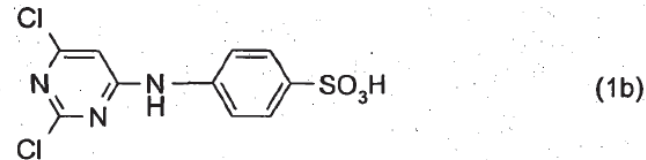
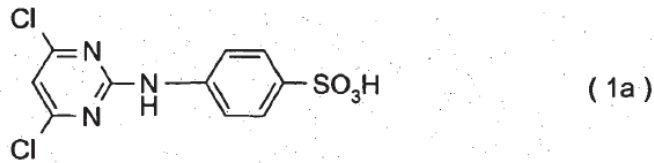
preferiblemente a y b y opcionalmente c y/o d.

En los siguientes ejemplos los porcentajes indicados son en peso; las viscosidades son viscosidades rotacionales de Brookfield medidas a 20 rpm con husillo nr. 3 a 20 °C a menos que se indique algo diferente.

Ejemplos

40 Ejemplo 1

45 3000 g de agua se cargan a un reactor con agitación a 20 - 30 °C. Se adicionan 820 g de ácido sulfanílico y 10 g del producto de adición de 4 mol de óxido de propileno y 5 moles de óxido de etileno a 1 mol de alcohol laurílico y se revuelve de manera continuada durante 10 a 15 minutos. En este punto se adicionan 1200 g de una solución acuosa al 30% en peso de hidróxido de sodio, el % en peso se basa en el peso de la solución, en el transcurso de 7 a 8 horas manteniendo la temperatura a 20 - 30 °C y el pH en el rango de 5.0 a 6.0. Cerca del final de la adición de la solución de hidróxido de sodio, la temperatura se mantiene en 30 °C. Cuando se termina la adición de la solución de hidróxido de sodio, se adicionan 25 g de bicarbonato de sodio y se continúa revolviendo por 30 minutos. Se obtiene una dispersión blanco-amarillenta (composición 1) que contiene los compuestos isoméricos de las fórmulas (1 a) y (1b).



Ejemplo 2

5 1000 g de la composición 1 obtenida de acuerdo con el ejemplo se pre-acondicionan a 20 hasta 25 °C y se adicionan 10.2 g de hidrofosfato disódico, 8.7 g de dihidrofosfato monosódico y 2.0 g de NIPACIDE® BIT 20 (un biocida comercial a base de 1,2-benzotiazolin-3-one de Nipa LAB's Ltd., de Nipa Laboratorien GmbH, Alemania) mientras se agita. Se obtiene una dispersión blanco-amarillenta (composición 2).

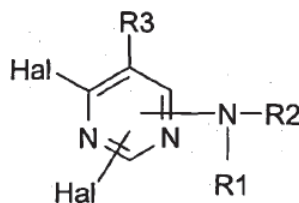
Ejemplo 3

10 Se calientan 100 g de agua a 50 a 55 °C. A esta temperatura se adicionan 4 g de hidroxietilcelulosa (que tiene una viscosidad en su solución al 2% de 5500 mPa·s a 25 °C y un pH de 7.0) y se continúa revolviendo por 1 hora. Se obtienen 104 g de solución de hidroxietilcelulosa.

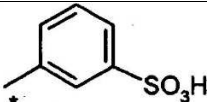
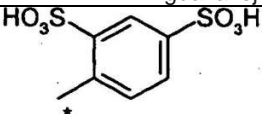
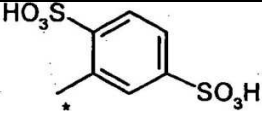
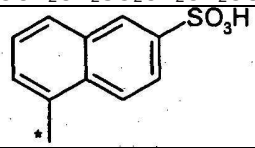
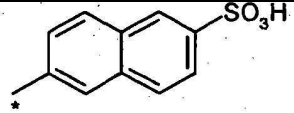
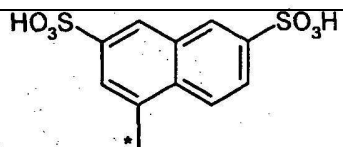
1000 g de la composición 2 obtenida en el ejemplo 2 se pre-acondicionan a 20 a 25 °C y se adicionan 103.8 g de la solución de hidroxietilcelulosa mientras se agita. Se obtiene una suspensión blanco-amarillenta (Composición 3) que tiene una viscosidad de 1250 mPa·s a 20 °C.


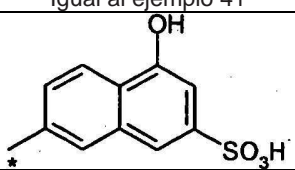
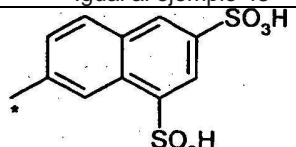
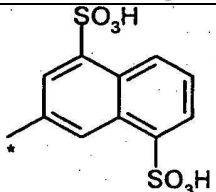
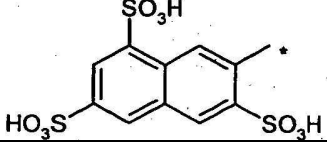
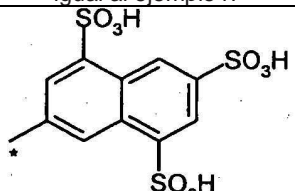
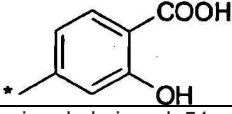
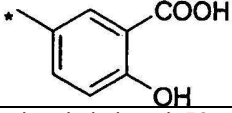
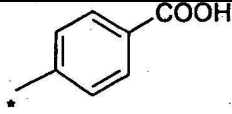
Ejemplos 4 - 69

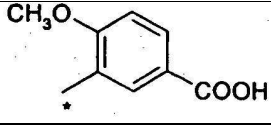
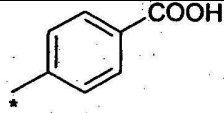
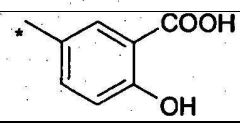
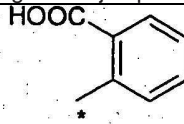
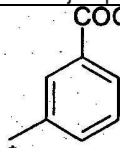
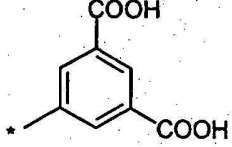
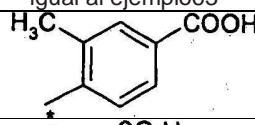
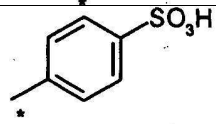
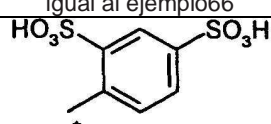
15 El cuadro que sigue contiene compuestos que pueden prepararse de modo similar al método descrito en el ejemplo 1 usando los correspondientes materiales de partida.



Ejemplo	Hal	R1	R2	R3
4	F	H		H
5	F	H		H
6	F	Me	igual al ejemplo 4	H

Ejemplo	Hal	R1	R2	R3
7	F	H		Cl
8	F	Me	igual al ejemplo 7	H
9	F	H	igual al ejemplo 7	H
10	F	H		H
11	F	H	igual al ejemplo 10	Cl
12	F	H		
13	F	H	igual al ejemplo 12	H
14	F	H	CH ₂ CH(CH ₃)OH	H
15	F	H	CH ₂ CH ₂ OH	Cl
16	F	CH ₂ CH ₂ OH	CH ₂ CH ₂ OH	Cl
17	F	CH ₃	CH ₂ CH ₂ OH	Cl
18	F	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ OH	Cl
19	F	H	CH ₂ CH ₂ OSO ₃ H	H
20	Cl	H	igual al ejemplo 19	H
21	Cl	H	igual al ejemplo 19	Cl
22	F	H	CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	Cl
23	F	H	CH ₂ CH ₂ SO ₃ H	Cl
24	F	CH ₃	CH ₂ CH ₂ SO ₃ H	Cl
25	F	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ SO ₃ H	H
26	F	H	CH ₂ CH ₂ COOH	H
27	F	CH ₃	CH ₂ CH ₂ COOH	H
28	F	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ COOH	H
29	F	H	CH ₂ COOH	H
30	F	CH ₃	CH ₂ COOH	H
31	F	CH ₂ CH ₃	CH ₂ COOH	Cl
32	F	H	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ COOH	H
33	F	H	CH ₂ CH ₂ OCH ₂ OH	Cl
34	F	H	CH ₂ CH ₂ CH ₂ OSO ₃ H	H
35	Cl	H	igual al ejemplo 34	H
36	F	H	CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ SO ₂ CH ₂ CH ₂ OSO ₃ H	H
37	F	H		H
38	F	H		H
39	F	H		H

Ejemplo	Hal	R1	R2	R3
40	F	H	Igual al ejemplo 39	Cl
41	F	H		H
42	F	Me	Igual al ejemplo 41	Cl
43	F	H		Cl
44	F	Me	Igual al ejemplo 43	H
45	F	H		H
46	F	H		H
47	F	H		H
48	F	H	Igual al ejemplo 47	Cl
49	F	Me	Igual al ejemplo 47	H
50	F	H		H
51	F	H		H
52	F	H	Igual al ejemplo 51	Cl
53	F	H		H
54	F	H	Igual al ejemplo 53	Cl
55	F	H		H

Ejemplo	Hal	R1	R2	R3
56	F	Me		H
57	F	H		Cl
58	F	Me		Cl
59	F	Me	igual al ejemplo58	H
60	F	H		Cl
61	F	Et	igual al ejemplo60	H
62	F	H		H
63	F	H		Cl
64	F	Me	igual al ejemplo63	Cl
65	F	H		H
66	F	H		Cl
67	Cl	H	igual al ejemplo66	Cl
68	Cl	H		Cl
69	Cl	H	igual al ejemplo68	H

5

En los siguientes ejemplos de aplicación, los porcentajes indicados - si no se indica algo diferente - se refieren en ejemplos de aplicación A a Ea) e 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 lb) al peso del pellejo macerado, en el ejemplo de aplicación Hc) al peso despielado del sustrato, en el ejemplo de aplicación J al peso de la piel despielada de oveja y en el ejemplo de aplicación K al peso húmedo del cuero curtido. La temperatura de encogimiento T_S se determina de acuerdo con el método estándar IUP 16 / ISO 3380-2006. Cuando se indica que un tratamiento se lleva a cabo por una noche, esto es de 10 a 12 horas. Si no se indica otra cosa, el pH se incrementa por adición de solución acuosa al 10% en peso de formiato de sodio, donde el % en peso se basa en el peso de la solución; o se reduce por adición de solución acuosa al 10% de ácido fórmico,

ES 2 519 366 T3

y el % en peso se basa en el peso de la solución. Los tintes se encuentran en forma comercial mezclada con cloruro de sodio, con un contenido de tinte alrededor de 60 %, "C.I." significa "Colour Index" o índice de color.

Ejemplo de aplicación A

Desencalado y maceración:

- 5 Pellejo bovino encalado (pellejo de toro suizo de la categoría de peso 30 kg), descarnado y dividido hasta un espesor de 2.4 a 2.6 mm, se carga a un tambor con 200 % de agua a 25 °C, 0.1 % de agente desengrasante (alcohol de C₁₂₋₁₅ etoxilado con 7 moles de óxido de etileno por mol de alcohol) y 0.2 % de un agente para desencalado a base de amonio (cloruro de amonio y sulfato de amonio) y se deja girando en el tambor durante 20 minutos.
- 10 Luego se escurre el baño, se carga en el tambor un baño fresco de 50 % de agua a 35 °C, 0.1 % del agente desengrasante mencionado antes y 0.5 % del agente para desencalado a base de amonio mencionado antes y se deja girando en el tambor durante 15 minutos. Se añaden 0.5 % más de agente para desencalado a base de amonio y 0.8% de una mezcla de 70% de ácido bórico y 30% de ácidos orgánicos mezclados (ácidos adípico, glutárico y succínico en partes iguales) y se deja girando en el tambor por 90 minutos. Se adicionan 0.6 % de Feliderm® Bate PB1 p (un macerador a base de encima de páncreas de Clariant, Suiza) se deja girando en el tambor por 30 minutos y luego se escurre el baño. Se adiciona 300 % de agua se deja girando en el tambor por 15 minutos a 35 °C, luego se escurre el baño.

b) Curtido:

- 20 Un baño fresco de 50 % agua a 20 °C y 10 % de Composición 2 de acuerdo con el ejemplo 2 se adiciona y se deja girando en el tambor por 60 minutos, luego se calienta el baño durante 120 minutos hasta 30 °C y se continúa girando en el tambor por una noche a 30 - 35 °C. Luego se escurre el baño. Se adicionan 300 % de agua a 20 °C y se continúa girando en el tambor por 30 minutos y luego se escurre el baño y se descarga y se cuelga sobre caballete el cuero.

Si se desea, se adiciona 0.2 % de Preventol® WB (un biocida de Bayer, Alemania) a los últimos 300 % de agua.

Ejemplo de aplicación B

El procedimiento descrito en el ejemplo de aplicación A se repite hasta el tratamiento de curtiembre con la composición 2 y girando en el tambor por una noche a 30 hasta 35 °C.

- 25 Curtido complementario:

Después de dejar girando en el tambor por una noche, se adiciona 1% de un producto curtiente sintético a base de dihidroxidifenilsulfona sulfometilada reaccionada con formaldehído, para curtido complementario y continúa girando en el tambor por 120 minutos y luego se escurre el baño. Se adicionan 300 % de agua a 20 °C y continúa girando en el tambor por 30 minutos y luego se escurre el baño y se descarga y se cuelga el cuero en caballete.

- 30 El cuero obtenido de esta manera luego se escurre y se rasura a 2.0 hasta 2.2 mm.

Si se desea, se adiciona 0.2 % de Preventol® WB a los últimos 300 % de agua.

Ejemplo de aplicación C

El procedimiento descrito en el ejemplo de aplicación C se repite hasta el tratamiento de curtiembre con la composición 3 y girando en el tambor por una noche.

- 35 Curtido complementario:

Después de permanecer en el tambor por una noche, se adiciona 1% de curtiente sintético a base de dihidroxidifenilsulfona sulfometilada reaccionada con formaldehído, para curtido complementario y continúa girando en el tambor por 120 minutos y luego se escurre el baño. Se adicionan 300 % de agua a 20 °C y continúa girando en el tambor por 30 minutos y luego se escurre el baño se descarga y se cuelga el cuero en caballete.

- 40 El cuero obtenido de esta manera se escurre y se rasura a 2.0 hasta 2.2 mm.

Ejemplo de aplicación D

a) Desencalado y maceración:

5 Pellejo bovino encalado (pellejo de toro español de la categoría de peso 30 kg), descarnado y no dividido se carga a un tambor con 200 % de agua a 25 °C, 0.1 % de agente desengrasante (alcohol de C₁₂₋₁₅ etoxilado con 7 moles de óxido de etileno por mol de alcohol) y 0.2 % de un agente para desencalado a base de amonio (cloruro de amonio y sulfato de amonio) y se deja girando en el tambor por 20 minutos. Luego se escurre el baño, se carga un baño fresco de 50 % de agua a 35 °C, se cargan en el tambor 0.1 % del agente desengrasante mencionado antes y 0.5 % del agente para desencalado a base de amonio mencionado antes y continúa girando en el tambor por 15 minutos. Se adicionan 0.5 % más de agente para desencalado a base de amonio y 0.8 % de una mezcla de 70% de ácido bórico y 30% de ácidos orgánicos mezclados (ácidos adípico, glutárico y succínico en partes iguales) y continúa girando en el tambor durante 90 minutos. El pH es de 7.8 y la sección transversal del pellejo es incolora a la solución indicadora de fenoltaleína. Se adiciona 0.6 % de Feliderm® Bate PB1 p y continúa girando en el tambor durante 30 minutos y luego se escurre el baño. Se adicionan 300 % de agua y continúa girando en el tambor por 15 minutos a 35 °C, luego se escurre el baño.

b) Curtido:

15 Se adiciona un baño fresco de 50 % agua a 20 °C. El pH se mide y se ajusta a 8. Se adicionan 15% de la composición 68 de acuerdo con el ejemplo 68 y continúa girando en el tambor por 60 minutos, luego el baño se calienta a 30 °C y continúa girando en el tambor por una noche a 30 - 35 °C. Luego se escurre el baño. Se adicionan 300 % de agua a 20 °C y continúa girando en el tambor por 20 minutos.

Si se desea, se adiciona 0.2 % de Preventol® WB a los últimos 300 % de agua.

Luego se escurre el baño, se descarga y se cuelga el cuero en caballetes.

20 El cuero obtenido de esta manera se escurre y se rasura luego a 1.4 hasta 1.6 mm.

Ejemplo de aplicación E

a) Desencalado y maceración:

25 Pellejo bovino encalado (pellejo de toro español de la categoría de peso 30 kg), descarnado y no dividido se carga a un tambor con 200 % de agua a 25 °C, se adicionan 0.1 % de agente desengrasante (Alcohol de C₁₂₋₁₅ etoxilado con 7 moles de óxido de etileno por mol de alcohol) y 0.2 % de un agente para desencalado a base de amonio (cloruro de amonio y sulfato de amonio) y se deja girando en el tambor por 20 minutos. Luego se escurre el baño, en el tambor se carga un baño fresco de 50 % de agua a 35 °C, 0.1 % del agente desengrasante mencionado antes y 0.5% del agente para desencalado a base de amonio mencionado antes y se deja girando en el tambor de manera continua por 15 minutos. Se adicionan otros 0.5 % de agente para desencalado a base de amonio y 0.8 % de una mezcla de 70% de ácido bórico y 30% de ácidos mezclados (ácidos adípico, glutárico y succínico en partes iguales) y continúa girando en el tambor por 90 minutos. El pH es de 7.8 y la sección transversal es incolora a la solución indicadora de fenoltaleína. Se adiciona 0.6 % de Feliderm® Bate PB1 p y continúa girando en el tambor por 30 minutos y luego se escurre el baño. Se adicionan 300 % de agua se deja girando en el tambor por 15 minutos a 35 °C, luego el baño se escurre.

b) Piquelado y despiquelado:

35 Se adicionan 70 % de agua a 20 °C y 7 % de cloruro de sodio y se deja girando en el tambor por 10 minutos. Se adiciona 0.8 % de ácido fórmico diluido 1:3 con agua y continúa girando en el tambor por 30 minutos, luego se adicionan 1.5 % de ácido sulfúrico diluido 1:10 con agua y continúa girando en el tambor por 3 horas, luego se deja que el baño de piquelado con el pellejo permanezcan por una noche girando en el tambor de modo intermitente por 5 minutos cada hora. Después de este tratamiento, el pH es de 2.7 a 2.9. El baño se escurre, el pellejo se descarga y se escurre. El tambor se carga con 100 % de agua a 20 °C y 10 % de cloruro de sodio, se enciende el tambor y la rotación del tambor continúa por 10 minutos, luego el pellejo se carga en el tambor y continúa girando en el tambor por 30 minutos, luego se adiciona 1% de bicarbonato de sodio y continúa girando en el tambor por 120 minutos, luego se detiene el tambor y se deja que el baño de despiquelado permanezca con el pellejo por una noche. El pH es de alrededor de 8. Luego se escurre el baño y el pellejo se enjuaga con 200 % de agua a 20 °C por 15 minutos y luego se escurre el baño.

45 c) Curtido

Se adiciona 50 % de agua y el pH se ajusta a 8 hora adición de 0.5% de bicarbonato de sodio y 0.5% de formiato de sodio. El pH de la sección transversal del pellejo es de 8 (determinado con indicador de fenoltaleína). Se adiciona 15 % de la composición 11 de acuerdo con el ejemplo 11 y se hace girar por 1 hora, luego el baño se calienta a 35 °C y continúa

girando en el tambor por una noche a 35 °C. Luego se escurre el baño. Se adicionan 300% de agua a 20 °C y continúa girando en el tambor por 20 minutos.

Si se desea, se adicionan 0.2 % de Preventol® WB a los últimos 300 % de agua.

5 Luego se escurre el baño, se descarga y se cuelga el cuero en caballete. El cuero obtenido de esta forma se escurre luego se rasura 1.4 a 1.6 mm.

Ejemplo de aplicación F

a) Desencalado y maceración:

10 Pellejo bovino encalado (pellejo de toro español de la categoría de peso 30 kg), descarnado y dividido a 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 de C₁₂₋₁₅ etoxilado con 7 moles de óxido de etileno por mol de alcohol) y 0.2 % de un agente para desencalado a base de amonio (cloruro de amonio y sulfato de amonio) y se deja girando por 20 minutos en el tambor. Luego se escurre el baño, se carga en el tambor un baño fresco de 50 % de agua a 35 °C, 0.1 % del agente desengrasante mencionado antes y 0.5% del agente de descalado a base de amonio mencionado antes y se continúa girando en el tambor por 15 minutos. Se adicionan otros 0.5% de agente de descalado a base de amonio y 0.8% de una mezcla de 70% de ácido bórico y 30% de ácidos orgánicos
15 mezclados (ácidos adípico, glutárico y succínico en partes iguales) y se continúa girando en el tambor por 90 minutos. El pH es de 7.8 y la sección transversal el pellejo es incolora a la solución indicadora de fenolftaleína. Se adicionan 0.6% de Feliderm® Bate PB1 p (un producto de maceración a base de encima de páncreas de Clariant, Suiza) y continúa girando en el tambor por 30 minutos y luego se escurre el baño. Se adicionan 300 % de agua y continúa girando en el tambor por 15 minutos a 35 °C, luego se escurre el baño.

20 b) Curtido:

Se adiciona un baño fresco de 50 % agua a 20 °C. El pH es de 8. Se adicionan 10% de la composición 66 de acuerdo con el ejemplo 66 y continúa girando en el tambor por 60 minutos, luego el baño se calienta durante 120 minutos hasta 30 °C y continúa girando en el tambor por una noche a 30 hasta 35 °C.

c) Curtido complementario:

25 Después de girar en el tambor por una noche se adicionan 2% de Tara (agente curtiente vegetal comercial, el cual es una composición acuosa de concentración de 50% en peso, con base en el peso de la composición, de un extracto de las vainas de Caesalpinia Spinosa) y continúa girando en el tambor por 3 horas a 35 °C. Luego se escurre el baño. Se adicionan 300 % de agua a 20 C y continúa girando en el tambor durante 30 minutos. Luego se escurre el baño, el cuero se descarga y se cuelga en caballete. El cuero obtenido de esta manera luego se escurre y se rasura a 2.0 hasta 2.2 mm.

30 Ejemplo de aplicación G

a) Despiqueado:

35 Pieles de oveja maceradas y piqueladas se ponen en un tambor con 100 % de agua a 20 °C y 10 % de cloruro de sodio y se hace girar el tambor por 10 minutos. Se adicionan 1% de bicarbonato de sodio y 1% de carbonato de sodio y continúa girando en el tambor por 10 minutos, luego se escurre el baño. Se adiciona un baño fresco de 150 % de agua y 2 % de agente desengrasante (alcohol de C₁₂₋₁₅ etoxilado con 7 moles de óxido de etileno por mol de alcohol) y continúa girando en el tambor por 1 hora, luego se escurre el baño y se adiciona un baño fresco de 150 % de agua y 2 % del agente desengrasante y continúa girando en el tambor por 1 hora más, luego se escurre el baño. Las pieles se la van dos veces cada vez con 300% de agua a 20 °C, luego se escurre el baño. El pH es de 8.

b) Curtido:

40 Se adicionan 50 % de agua a 20 °C y 20 % de la composición 43 y continúa girando en el tambor por 2 horas, luego la temperatura se eleva lentamente hasta 35 °C y continúa girando en el tambor a 35 °C por una noche. El pH es de 5.5. Se adiciona un baño fresco de 300 % de agua a 20 °C y después de girar en el tambor por 30 minutos se escurre el baño, se descarga y se cuelga el cuero en caballete y se escurre.

Ejemplo de aplicación H

45 El cuero obtenido en el ejemplo de aplicación D es recurtido, impregnado con grasa y tinturado tal como sigue:

El cuero se carga en el tambor, se adicionan 200 % de agua a 25 °C y luego 0.3 % de agente desengrasante (alcohol de C₁₂₋₁₅ etoxilado con 7 moles de óxido de etileno por mol de alcohol), se enciende el tambor y continúa girando en el tambor por 20 minutos. Se adiciona 0.5% de ácido acético, diluido 1:10 y continúa girando en el tambor por 20 minutos. El pH es de 4.5 y la sección transversal del cuero se vuelve verde al ensayar con indicador verde de Bromocresol. Se escurre el baño. 5 Se adicionan 100 % de agua a 25 °C y luego 1.6 % de agente de impregnación de grasa (aceite de pescado oxi-sulfitado) y continúa girando en el tambor por 20 minutos. Se adicionan 5% de un curtiente sintético a base de dihidroxidifenilsulfona sulfometilada reaccionada con formaldehído y 5% de un curtiente sintético fenólico (producto de reacción de fenol sulfonado con formaldehído y urea) y continúa girando en el tambor por 2 horas. Se permite que el baño permanezca por una noche con el tambor girando de modo intermitente por 5 minutos cada hora, luego se adicionan 0.5% de ácido fórmico diluido 1:10 10 y continúa girando en el tambor por 20 minutos, luego se escurre el baño y el cuero se lava con 200% de agua. Se escurre el baño. Se añaden 100% de agua a 50 °C seguido de 5% de agentes de impregnación de grasa (3.5 % de alquilsulfosuccinato y 1.5 % de aceite de pescado oxi-sulfitado) y continúa girando en el tambor por 1 hora. Después de la adición de 0.5% de ácido fórmico continúa girando en el tambor por 20 minutos y luego se escurre el baño. El cuero se enjuaga por 5 minutos con 200 % de agua a 20 °C. Luego se escurre el baño. Se adicionan 50 % de agua a 20 °C y 5 % del tinte negro C.I. Acid Black 210 y continúa girando en el tambor por 1 hora, luego se adicionan 200 % de agua a 50°C y 1 % 15 de ácido fórmico y continúa girando en el tambor 10 minutos, luego se adiciona 1% más de ácido fórmico y continúa girando en el tambor por 20 minutos, luego se escurre el baño. Se adicionan 200 % de agua a 20 °C y 1.5 % de un surfactante catiónico cloruro de 2-(8-heptadecenil)-4,5-dihidro-1,3-bis(2-hidroxi-etil)-1 H-imidazolío y continúa girando en el tambor por 15 minutos luego se escurre el baño y se descarga el cuero. Después de 24 horas se saca, se seca al vacío a 60 °C durante 2 20 minutos, se seca colgando y se estaca. Se obtiene un cuero tinturado de negro con propiedades satisfactorias.

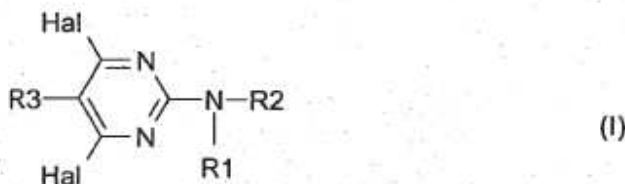
Empleando 2% de la tintura marrón C.I. Acid Brown 237 en lugar del 5% del tinte negro C.I. Acid Black 210, se obtiene un cuero tinturado de marrón con propiedades satisfactorias.

De manera análoga al cuero del ejemplo de aplicación D, los cueros obtenidos según cada uno de los ejemplos de aplicación A a C, E a G también son recurtidos, impregnados con grasa y tinturados de acuerdo con el procedimiento descrito en el ejemplo de aplicación H. 25

En los ejemplos de aplicación anteriores se obtienen cueros de grado comercial satisfactorio, en particular con flor irme, consistencia de textura (por ejemplo, como resultado de algunas propiedades típicas tales como resistencia a la tracción, carga de desgarro y resistencia a desgarro por pinchazos), suavidad, estabilidad y apariencia general. En los ejemplos de tinturado se obtienen además cueros tinturados con propiedades satisfactorias, en particular matriz, penetración de tinte y 30 rendimiento de color y estabilidad del tinturado.

Reivindicaciones

1. Un proceso para la producción de cuero, pieles o pelambres curtidos mediante curtido sin metal, que comprende el paso de curtir un pellejo, piel o pelambre macerados con un agente curtiente (A), y el agente curtiente (A) es al menos una mezcla de los compuestos de fórmula (I) y fórmula (II),



5

en las cuales

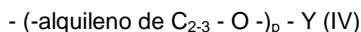
Hal significa flúor o cloro,
 R1 significa hidrógeno, alquilo de C₁₋₈ o un radical alquilenoxi de fórmula (III),



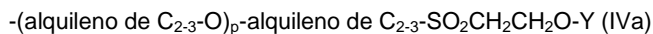
10

R2 significa
 a) fenilo, mono- o di-sustituido con SO₃M o COOM y opcionalmente sustituido también con hidroxilo o alquilo de C₁₋₄ o alcoxi de C₁₋₄, o
 b) naftilo, mono- o di- o tri-sustituido con SO₃M y opcionalmente sustituido también con hidroxilo, o
 c) alquileo de C₁₋₈, sustituido con (SO₃M) o (COOM), o
 d) un radical de fórmula (IV),

15



e) o un radical de fórmula (IVa),



20

m significa 1 o 2,
 p significa 0 o 1,
 Y significa hidrógeno o -SO₃M,
 q es de 1 a 10,
 M significa hidrógeno o un catión de metal alcalino o un catión amonio, y el catión amonio es una amina terciaria protonizada o un catión de amonio cuaternario,

25

R3 significa hidrógeno o cloro,

en un baño de curtido, el baño de curtido tiene un pH de 6 a 10 al inicio del paso de curtiembre.

2. Un proceso de curtiembre de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual el pellejo o la piel o la pelambre, macerados, se someten a curtido con (A) sin piquelado previo.

3. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual un pellejo, piel o pelambre, macerados y piquelados, son despiquelados a un pH en el rango de 6 a 10 antes de curtir con (A).

30

4. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el cual el agente curtiente (A) se emplea en forma de una composición acuosa (T) libre de compuestos metálicos con actividad curtiente.
5. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 4, en el cual la composición (T) es una composición (T1), y la composición (T1) además comprende un surfactante (B) y/o un amortiguador de pH (C1) para mantener el pH ácido a neutral.
- 5 6. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 5, en el cual la composición (T1) además comprende un agente (D) para proteger contra la acción dañina de microorganismos y/o un espesante a base de polisacárido (E).
7. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 6, en el cual la composición acuosa (T1) comprende (E).
8. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el cual el baño de curtido comprende un amortiguador (C2) para alcanzar un pH casi neutral a básico al inicio del paso de cultivo.
- 10 9. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 para la producción de cuero, piel o pelambre, curtidos sin metal, en cuyo caso el paso de curtir con el agente curtiente (A) es un pre-curtido, un curtido principal o un curtido completo o un pre curtido y un curtido principal.
10. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 9 en el cual se usa un agente curtiente no mineral (F), el cual es diferente del agente curtiente (A) tal como se definió en la reivindicación 1, antes, después o conjuntamente con el agente curtiente (A) en el pre-curtido, en el curtido principal o en el curtido completo o en combinación con el agente curtiente (A) en el curtido completo.
- 15 11. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 10 en el cual el agente curtiente no mineral (F) se selecciona del grupo consistente en
- 20 (F1) un agente curtiente vegetal,
(F2) un agente curtiente sintético,
(F3) una resina o polímero sintética, semisintética o natural,
(F4) un aceite natural o aceite modificado, curtientes, y
mezclas de los mismos.
- 25 12. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 9, en el cual los sustratos se curten con agente curtiente (A) en un curtido principal o completo y luego se someten a un curtido complementario con un agente curtiente no mineral (F) tal como se define en las reivindicaciones 10 u 11.
13. Un proceso de acuerdo con las reivindicaciones 10, 11, o 12 en el cual el agente curtiente no mineral (F) se emplea en una cantidad más pequeña en comparación con la cantidad del agente curtiente (A).
- 30 14. Uso de la composición curtiente (T1) tal como se definió en las reivindicaciones 5, 6 o 7 como agente curtiente (A) en un proceso de curtiembre tal como se definió en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.
15. Uso del cuero, pieles o pelambres curtidos, producidos de acuerdo con un proceso tal como se definió en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 para seguir procesándose mediante al menos otro tratamiento seleccionado del grupo que consiste en
- 35 (a) recurtido con un agente curtiente no mineral (F) tal como se definió en las reivindicaciones 10 u 11, el cual es diferente del agente curtiente (A) como se definió en la reivindicación 1,
(b) engrasado,
(c) tinturado, y
(d) acabado.
- 40 16. Uso del cuero, pieles o pelambres curtidos, producidos de acuerdo con un proceso tal como se definió en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 para seguir procesándose mediante otro tratamiento que comprende recurtido con un agente curtiente no mineral (F), tal como se definió en las reivindicaciones 10 u 11.
17. Uso del cuero, pieles o pelambres curtidos, producidos de acuerdo con un proceso como se definió en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 para seguir procesándose mediante otro tratamiento que comprende recurtido con agente curtiente no mineral (F) como se definió en las reivindicaciones 10 u 11, engrasado y opcionalmente tinturado y/o acabado.

18. Cuero, pieles o pelambres curtidos que pueden obtenerse mediante un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.