

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 526 443**

51 Int. Cl.:

C14C 3/26 (2006.01)

C07D 239/30 (2006.01)

C07D 251/44 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.10.2011** **E 11775913 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.11.2014** **EP 2638179**

54 Título: **Curtido sin metal**

30 Prioridad:

12.11.2010 EP 10014550

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

12.01.2015

73 Titular/es:

STAHL INTERNATIONAL B.V. (100.0%)
Sluisweg 10
5145 PE Waalwijk, NL

72 Inventor/es:

REINEKING, CLAUS;
GAMARINO, ROBERTA;
TRIMARCO, LICIA;
QUAGLIERINI, MAURIZIO;
GISLER, MARKUS y
NUSSER, RAINER

74 Agente/Representante:

LAZCANO GAINZA, Jesús

ES 2 526 443 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

Curtido sin metal

5 En la producción de cuero, el proceso de curtido es de importancia decisiva para las propiedades y calidad del cuero resultante. Entre los diversos curtidos conocidos en la técnica, es decir, mineral, vegetal y sintético, el curtido basado en cromo es una manera de curtido convencional y ampliamente propagada que es fácilmente realizable a escala industrial en la mayoría de los diversos tipos de pieles y cueros, y provee cueros curtidos con propiedades satisfactorias (tales como temperaturas altas de contracción T_s , flexibilidad e idoneidad para su posterior proceso, tales como la neutralización, 10 recurtido, engrase, teñido, acabado).

Sin embargo los agentes curtidores a base de cromo y taninos se consideran perjudiciales para el medioambiente y por lo tanto se desea proveer otros métodos de curtido

15 En el documento US 3 068 190 A se describe un producto de condensación de formaldehído y un derivado de triazina sulfonado para el curtido sin metales de pieles de animales en baño ácido.

En el documento WO 02/50313 A2 se ha propuesto añadir cierto derivado de enzimas lacasas para el baño de curtido con agentes de curtido sintéticos o vegetales, y luego añadir un agente oxidante. Sin embargo, esto adiciona algunas etapas más en el curtido y, además, requiere un control preciso particular de la actividad de la enzima. 20

En el documento WO 94/10345 A1 se describe un curtido metálico en el que en una primera etapa (a) el sustrato es pre-tratado con ciertos compuestos de la fórmula definida (1) que contiene dos sustituyentes seleccionados de hidroxilo y carboxilo, y un grupo reactivo definido, y en una segunda etapa (b) se aplica un curtido metálico. El pre-tratamiento (a) se realiza con el fin de mejorar el curtido con agentes de curtido de metal en la etapa posterior (b). 25

En un artículo de Evans et al. en J.A.L.C.A. Vol. 82 (1987) páginas 88-95, que se menciona en la introducción del documento WO 94/10345 A1 y que se refiere a un pre-tratamiento de ciertos sustratos de colágeno con ácidos 1,2-dicarboxílicos y posterior curtido de aluminio, se describe el tratamiento de la piel de cordero con 2-N-[bis-(3',4'-dicarboxifenil)metil]metilamino-4,6-dicloro-s-triazina y posterior curtido con sulfato de aluminio basificado. También en este artículo, el pre-tratamiento se realiza con el fin de mejorar el curtido con el agente de curtido de metal (sulfato de aluminio básico) en la etapa de curtido posterior. 30

J. H. Bowes and C. W. Cater en el artículo "Crosslinking of Collagen" in J. Appl. Chem., 15, July, 1965, describen algunas pruebas de reticulación realizadas en el colágeno desnaturalizado de tendón de animales (tendón de cola de canguro, KTT) con diversos compuestos de reticulación - que no tienen que actuar como materiales de curtido completos en sí mismos - en particular difluorodinitrodifenilsulfona, diisocianatos, una serie de aldehídos (formaldehído, glioxal, dialdehído malónico, dialdehído succínico, glutaraldehído, dialdehído adípico, acroleína y almidón dialdehído), cloruro cianúrico y un número de derivados de cloruro cianúrico (derivado metoxi, derivado clorhidrato amino, una sal de sodio derivado de sulfonato, 5-sulfonaftol-1-ilamino derivado de sal de sodio, y bis-4,4'-diaminoestilbeno-2,2'-disulfónico sal de sodio derivado de ácido) - con el fin de evaluar su potencialidad de reticulación, y que podrían ser combinados con materiales de curtido convencionales para mejorar la resistencia al deterioro debido al calor húmedo y la transpiración. A partir de sus mediciones, por último, concluyen que los aldehídos (glutaraldehído) parecen ser más prometedores debido al número de reticulaciones y la estabilidad, mientras que los derivados de cloruro cianúrico serían menos útiles como agentes de reticulación en el colágeno. 45

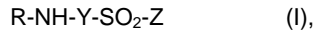
Sorprendentemente, se ha encontrado ahora que se puede lograr un curtido sin metales de calidad excepcional utilizando los agentes de curtido que se definen a continuación - en particular, incluso como materiales de curtido completos - y métodos de curtido, que también permiten omitir el descarnado convencionalmente llevado a cabo antes del curtido al cromo o curtido con aldehído, salvo que sea necesario por otras razones, por ejemplo para desengrasar. La invención se refiere al proceso de curtido, las composiciones definidas de agente de curtido, el uso de los agentes de curtido y sus composiciones, el cuero, pieles de especies pequeñas o pieles curtidos y su uso para su posterior procesamiento. 50

Se entiende en este documento como un proceso de curtido sin metales el curtido producido sin el uso de compuestos de metales catiónicos que tienen actividad de curtido, es decir, compuestos de metales polivalentes, principalmente sales de cromo, aluminio, hierro, circonio o titanio, etc. Como un agente de curtido no metálico se define en este documento a un agente de curtido que no comprende ningún compuesto catiónico de metal de la actividad de curtido, es decir, compuestos de metales polivalentes, principalmente sales de cromo, aluminio, hierro, circonio o titanio, etc. 55

60 En lo que sigue, alquilo significa alquilo lineal o ramificado, si no se indica lo contrario.

La invención en primer lugar proporciona un procedimiento para la producción de cuero, pieles de especies pequeñas y pieles curtidos, mediante un curtido sin metales, que comprende la etapa de curtido de un cuero, peletería o piel macerada con un agente de curtido (A), siendo el agente de curtido (A) al menos un compuesto de fórmula (I),

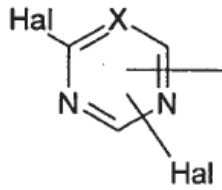
5



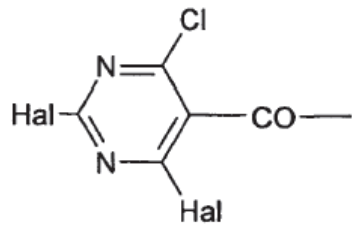
en donde

10

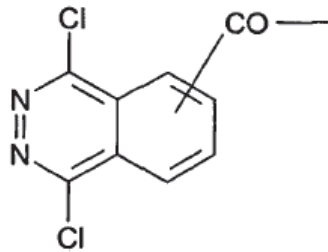
R significa un radical de fórmula



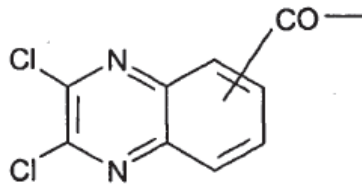
(Ia),



(Ib)



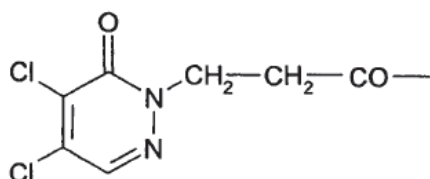
(Ic),



(Id),

15

ó



(Ie),

en donde

- 5 Hal significa flúor o cloro,
 X significa N o CR1,
 R1 significa hidrógeno o Cl,
 Y significa un puente de hidrocarbónico alifático, aralifático o aromático que puede estar opcionalmente interrumpido por un heteroátomo o grupo heteroatómico.

10 y
 Z significa vinilo, β-cloroetilo, β-fosfatoetilo o β-sulfatoetil,
 en un baño de curtido, el baño de curtido que tiene un pH de 6 a 10 en el comienzo de la etapa de curtido.

- 15 El agente de curtido (A) puede consistir en más de un compuesto de fórmula (I). Preferiblemente, sin embargo, el agente de curtido (A) es sólo un compuesto de fórmula (I).

Hal significa preferiblemente cloro.

- 20 R1 significa preferiblemente cloro

X significa preferiblemente nitrógeno o C-Cl

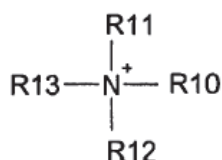
- 25 Y es, por ejemplo, etileno, propileno, butileno, fenileno, mono- o dimetoxifenileno, metoxi-metil-fenileno, bromofenileno, sulfofenileno, naftileno, sulfonaftileno, propilenoaminofenileno o propilenoamidocarbonil- fenileno, entre los cuales se prefieren el propileno-1,3, fenileno-1,4 y 2-sulfo-fenileno-1,4.

Z es un vinilo o un precursor de vinilo bajo condiciones de PH casi neutro a básico produce el radical vinilo, dicho precursor se selecciona del β-cloroetilo, β-fosfatoetilo o β-sulfatoetilo, entre los que se prefiere el β-sulfatoetilo.

- 30 Cualquier grupo sulfo presente esta convenientemente en la forma -SO₃M, cualquier grupo sulfato presente esta convenientemente en la forma -OSO₃M y cualquier grupo fosfato presente esta convenientemente en la forma -OPO₃M₂, en donde M significa hidrógeno o un catión de metal alcalino o un catión de amonio, el catión de amonio es una amina terciaria protonada o un catión de amonio cuaternario,

- 35 Donde M es un catión de metal alcalino o un catión de amonio, entonces puede ser cualquier catión de metal alcalino o un catión de amonio tal como se emplea convencionalmente para la formación de sal en los compuestos aniónicos.

- 40 Preferiblemente, el catión de metal alcalino se selecciona del grupo que consiste en litio, sodio y potasio, con mayor preferencia el catión de metal alcalino es el sodio. Preferiblemente, el catión de amonio es un catión de fórmula (Ib),



(Ib)

en donde

- 45 R10, R11, R12 y R13 son iguales o diferentes e independientemente uno del otro seleccionados del grupo que consiste de H, alquilo-C₁₋₄, hidroxialquilo C₂₋₃ y bencilo, con la condición de que sólo uno de los cuatro sustituyentes R10, R11, R12 y R13 pueda ser H.
 Preferiblemente,

R10 es H o alquilo-C₁₋₄, y

R11, R12 y R13 son iguales o diferentes e independientemente uno del otro seleccionados del grupo que consiste de alquilo C₁₋₄, hidroxialquilo C₂₋₃; o

R10, R11, R12 y R13 son iguales o diferentes y con independencia entre sí son alquilo C₁₋₄; o

5 R10, R11 y R12 son iguales o diferentes y con independencia entre sí son alquilo-C₁₋₄ o C₂₋₃-hidroxialquilo, y R13 es bencilo.

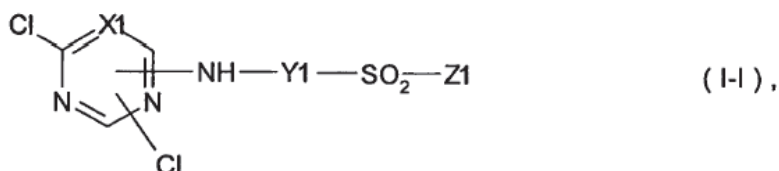
10 Con mayor preferencia, el catión de amonio se selecciona del grupo que consiste en monohidrógeno-tri (C₂₋₃-alcanol) - amonio, tetra (alquilo C₁₋₄-) -amonio, tri (alquilo C₁₋₄-) -mono (alcanol C₂₋₃-) -amonio, di (alcanol C₂₋₃-) - di (alquilo C₁₋₄-) - amonio, mono (alquilo C₁₋₄-) tri (alcanol C₂₋₃-)-amonio, monobencil-tri (alquilo C₁₋₄-) -amonio y monobencil-tri (alcanol C₂₋₃-) - amonio

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

15 Es preferible especialmente que M sea un catión de metal alcalino, incluso con mayor preferencia que M sea sodio.

Entre los radicales de fórmulas (Ia) a (Ie), se prefieren los de fórmula (Ia).

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



en donde

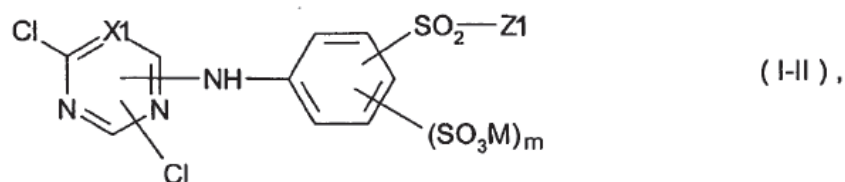
25 X1 es nitrógeno, CH o CCl,

Y1 es alquileo C₂₋₄, fenileno o sulfofenileno,

y

30 Z1 es vinilo o β-sulfatoetilo,

Con más preferencia un compuesto de fórmula (I-II).



en donde m es 0 o 1.

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

40 R-Hal (II)

en la que Hal es preferiblemente cloro,
con un compuesto de fórmula (III),

45 H₂N-Y-SO₂-Z (III),

con R, Y y Z que tiene la definición como se indica más arriba, también con todas sus modalidades preferidas.

Se conocen los compuestos de fórmulas (II) y (III).

La reacción de los compuestos de fórmula (II) con los compuestos de fórmula (III) es una reacción en la que se separa un ácido H-Hal.

5 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. Cuando R es un radical de fórmula (Ia) el medio es preferiblemente acuoso. Cuando R es un radical de cualquiera de las fórmulas (Ib) a (Ie) el medio de reacción es preferiblemente orgánico.

10 Cuando R es un radical de fórmula (Ia), preferiblemente, una solución 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 solución o dispersión orgánica o una dispersión acuosa. Se añade de preferencia una solución o dispersión acuosa del compuesto de fórmula (III) a una dispersión acuosa del compuesto de fórmula (II). En otra modalidad preferida, el compuesto seco de fórmula (II) se diluye en una solución preferiblemente acuosa o se dispersa en el compuesto de fórmula (III).

15 Cuando R es un radical de cualquiera de las fórmulas (Ib) a (Ie) una solución acuosa o dispersión 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 o una solución orgánica o en dispersión. Preferiblemente, se añade una solución o dispersión acuosa de un compuesto de fórmula (III) a una solución orgánica del compuesto de fórmula (II).

Los medios orgánicos apropiados incluyen, por ejemplo, acetona, metiletilcetona, dimetilsulfóxido, tetrahidrofurano, xileno y tolueno.

25 Preferiblemente, se usa $1,00 \pm 0,05$ mol del compuesto de fórmula (II) por mol del compuesto de fórmula (III).

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

30 Cuando se disuelve el compuesto de fórmula (II) en un medio orgánico, su concentración es preferiblemente alta, en particular cerca de la saturación, con el fin de reducir a un mínimo la cantidad de disolvente que se evapora sobre la terminación de la reacción.

35 La dispersión de compuesto de fórmula (II) o del compuesto de fórmula (III), preferiblemente la dispersión en agua, puede ser provocada por agitación simple o también mediante el uso de un agente surfactante adecuado (B) que actúa como un agente dispersante.

40 Para dispersar un compuesto de fórmula (II) o un compuesto de fórmula (III), en el que un grupo de ácido sulfónico, un grupo sulfato o un grupo fosfato de un compuesto de fórmula (III) está en forma protonada, preferiblemente para ser dispersado en agua, se puede emplear un agente surfactante adecuado (B) en una concentración eficaz, por ejemplo en una relación en peso de surfactante (B) con el compuesto de fórmula (II) o el 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.

45 Los compuestos de fórmula (III) que contienen los grupos aniónicos mencionados anteriormente se pueden usar en forma de sal, la forma de sal es preferiblemente una sal de metal alcalino del ácido sulfónico, grupo sulfato- o fosfato, más preferiblemente una sal de sodio. Los compuestos de fórmula (III) en forma de sal son en general solubles en agua y se emplean adecuadamente en forma de una solución o dispersión acuosa (a concentraciones superiores a la correspondiente con la solución saturada), preferiblemente en una cantidad de entre 2 a 70 % en peso, más preferiblemente de 10 a 50 % en peso, el % en peso basándose en el peso total de la solución o dispersión del compuesto de fórmula (III). Preferiblemente esta solución o dispersión contiene también un agente dispersante (B) como se menciona anteriormente, en una concentración como se mencionó anteriormente adecuada para dispersar el compuesto de fórmula (II) cuando éste se añade como un producto seco y se agita en la solución.

55 De acuerdo con la modalidad preferida, un compuesto de fórmula (II) o una solución orgánica de un compuesto de fórmula (II) se agita en una solución acuosa u orgánica de un compuesto de fórmula (III) que contiene un agente surfactante (B).

El agente surfactante (B) se selecciona preferiblemente del grupo que consiste de

60 (B1) agente surfactante no iónico,

(B2) agente surfactante aniónico,
 (B3) agente surfactante catiónico,
 (B4) agente surfactante anfótero y

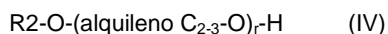
- 5 mezclas de los mismos,
 con la condición de que el surfactante (B) no tenga un sustituyente capaz de reaccionar con el compuesto de fórmula (II) en las condiciones de reacción elegidas, en particular, no tiene un grupo amino primario o secundario. Las mezclas preferibles son las mezclas de (B2) con (B1) y/o (B4), de (B3) con (B1) y/o (B4) o de (B1) con (B4).
- 10 Preferiblemente, el agente surfactante no iónico (B1) se selecciona entre el grupo que consiste en oligo o poliglicoléteres de alcoholes alifáticos, oligo- o poliglicolesteres de ácidos carboxílicos alifáticos, amidas de ácidos grasos oxialquilados y ésteres parciales oxialquilados de glicerol o sorbitol con ácidos grasos.
- 15 Preferiblemente, la oxialquilación de las amidas de ácidos grasos y de la oxialquilación de los ésteres parciales de glicerol o sorbitol con ácidos grasos conduce a cadenas de oligo o poliglicoléteres.
- 20 Preferiblemente cualquier cadena oligo o poliglicoléter contiene de 2 a 60, más preferiblemente de 2 a 24 unidades de oxialquileno que son oxietileno y opcionalmente unidades de oxipropileno, y preferiblemente al menos 40-% en moles, más preferiblemente al menos 50 % moles siendo unidades de oxietileno y preferiblemente, el surfactante no iónico (B1) contiene al menos dos unidades de oxietileno.
- 25 Preferiblemente, el radical alifático lipófilo en el alcohol alifático, ácidos carboxílicos alifáticos, amidas de ácidos grasos y ácidos grasos contiene de 8 a 24 átomos de carbono. El radical alifático puede ser saturado o insaturado (preferiblemente contiene solamente un enlace doble) y puede ser lineal o ramificado, preferiblemente el ramificado saturado.
- 30 Como ejemplos de alcoholes alifáticos se pueden mencionar alcohol laurílico, cetílico, miristílico, estearílico o oleico, y oxoalcoholes C₉₋₁₅.
- 35 ó ácido oleico o como ejemplos de ácidos carboxílicos alifáticos y amidas de ácidos grasos, se pueden citar láurico, palmítico, mirístico, esteárico, behénico, amida araquídica.
- Los oligo o poliglicoléteres de alcoholes alifáticos pueden ser producidos por oxietilación y, si las unidades de oxipropileno también están presentes, oxipropilación de los alcoholes alifáticos correspondientes.
- 40 Las amidas de ácidos grasos oxialquilados se pueden producir por ejemplo, por oxietilación, y si las unidades de oxipropileno también están presentes, por oxipropilación de las amidas de ácidos grasos correspondientes, por ejemplo, de dietanolamida de ácido alifático o diisopropanolamida.
- Los monoésteres de oligo o poliglicol esterres y sorbitol pueden, por ejemplo ser producidos por esterificación de un correspondiente oligo- o poli-etileno y, opcionalmente, propileno-glicol éter o sorbitol. Los monoglicéridos pueden ser productos de saponificación parcial de los correspondientes triglicéridos de origen natural.
- 45 Preferiblemente, el agente surfactante aniónico (B2) se selecciona entre el grupo que consiste 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 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 de metal alcalino.
- 50 Los policarboxilatos aniónicos preferidos son los poliacrilatos y polimetacrilatos
- 55 Preferiblemente, el surfactante catiónico (B3) se selecciona entre el grupo constituido por derivados terciarios o cuaternarios, preferiblemente de aminas grasas, por ejemplo, con 8 a 24 átomos de carbono en la cadena de amina grasa, y en el que los sustituyentes del grupo amino terciario o un grupo amonio cuaternario son alquilo C₁₋₄ (preferiblemente metilo o etilo) o alquilo-C₁₋₄-hidroxilo (preferiblemente etanol o isopropanol) y, opcionalmente, bencilo, y donde, si se desea, el grupo amino terciario o un grupo amonio cuaternario también pueden contener una cadena de oligo- o poliglicoléter análogamente como se ha mencionado anteriormente en los surfactantes no iónicos (B1). Como ejemplos de aminas grasas se pueden mencionar lauril, cetil, miristílico, estearílico u oleil amina 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 grupo amonio cuaternario es oxialquilado puede contener preferiblemente un total de 2 a 40, más preferiblemente de 2 a 24 grupos oxialquileno, de los cuales preferiblemente al menos 40 % en moles son oxietileno y el resto son
- 60

oxipropileno. Los grupos amino terciarios se protonan preferiblemente por ejemplo, con los ácidos clorhídrico, fosfórico o C_{2-20} , preferiblemente ácido C_{2-5} -alcanoico.

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

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

Preferiblemente se utilizan los agente surfactantes no iónicos (B1), con más preferencia los surfactantes no iónicos (B1) son compuestos de fórmula (IV) (poliglicoléteres),



15 en donde

R2 significa alquilo- C_{8-24} o alquenoilo C_{8-24} ,
 20 alquileo C_{2-3} 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 caso de que el surfactante no iónico (B1) de fórmula (IV) se componga de más de un compuesto de fórmula (IV), r puede ser también calculado y se expresa 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 de oxietileno, y con la condición de que al menos el 40 % del número total de unidades de oxialquileo en el compuesto de fórmula (IV) sean oxietilenos.

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 $40\text{ }^\circ\text{C}$, más preferiblemente de -10 a $40\text{ }^\circ\text{C}$, incluso más preferiblemente de -10 a $25\text{ }^\circ\text{C}$, con especial preferencia de 0 a $15\text{ }^\circ\text{C}$.

35 Preferiblemente, la reacción del compuesto de fórmula (II) con el compuesto de fórmula (III) se lleva a cabo bajo condiciones ácidas a débilmente básicas de pH, más preferiblemente a un pH de 2 a 9, incluso más preferiblemente en condiciones ácidas a casi neutras, especialmente preferiblemente a un pH de 2,5 a 7, como apropiados para hacer reaccionar el halógeno especificado del compuesto de fórmula (II).

La reacción se lleva a cabo preferiblemente en presencia de una base u otro reactivo apropiado para la unión del ácido H-Hal

40 La base u otro reactante que se puede utilizar para la unión del ácido H-Hal y que pueda ser utilizado para el ajuste del pH durante y/o después de la reacción del compuesto de fórmula (II) con el compuesto de fórmula (III), es preferiblemente seleccionada del grupo que consta de base de metal alcalino, hidróxido de amonio cuaternario y carbonato.

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

El hidróxido de amonio cuaternario y carbonato se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en hidróxido y carbonato de tetrametil-amonio, tetraetil-amonio y de bencil-trimetil-amonio.

50 Si un disolvente orgánico se ha usado, este puede ser eliminado 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 acuosa del producto de reacción de una manera convencional per se, por ejemplo, por precipitación (por ejemplo, por precipitación salina) y filtración, o por evaporación bajo condiciones controladas.

55 Un agente de curtido (A) que comprende más de un compuesto de fórmula (I) se puede producir mediante el uso de más de un compuesto de fórmula (III) en la reacción del compuesto de fórmula (II) con el compuesto de fórmula (III), o con la mezcla física de los compuestos de fórmula (I). La mezcla física se puede hacer en forma seca y/o en forma disuelta o dispersa, preferiblemente en forma disuelta o dispersa en agua.

El agente de curtido (A) se puede usar tal como se produce, preferiblemente en forma seca o con más preferencia en la forma de una solución o dispersión acuosa.

5 Según un aspecto particular de la invención, el agente de curtido (A) está en forma de una composición acuosa (T) que está libre de cualquier compuesto a base de metales que tiene actividad de curtido, la composición acuosa (T) que comprende el agente de curtido (A) y el agua, y preferiblemente comprende además el agente surfactante (B).

10 Por lo tanto, otro objeto de la invención es un proceso de curtido como se describe anteriormente, también con todas sus modalidades preferidas, en donde el agente de curtido (A) se emplea en forma de una composición acuosa (T) que está libre de compuestos metálicos de la actividad de curtido.

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 de curtido (A).

15 Cuando el surfactante (B) está presente en la composición (T), la relación en peso del surfactante (B) con el agente de curtido (A) en la composición (T) es preferiblemente de 0,001 a 1, más preferiblemente de 0,002-0,4, incluso más preferiblemente de 0,005 a 0,1.

20 Preferiblemente, en la composición (T), el surfactante (B) es el surfactante no iónico (B1). Si se utiliza un surfactante aniónico, surfactante catiónico o anfótero (B2), (B3) o (B4), su cantidad es preferiblemente de 0,001 a 10 % en moles, el % en moles con respecto a la cantidad molar total del agente de curtido (A). Más preferiblemente, el surfactante (B) es sólo el surfactante no iónico (B1). Si el surfactante (B2) es un policarboxilato, su cantidad es preferiblemente de <5 % en peso, más preferiblemente de 0,01 a 4 % en peso, más preferiblemente de 0,05 a 2 % en peso, el % en peso se basa siempre en el peso total del agente de curtido (A).

25 La composición (T) preferiblemente tiene un pH entre ácido y neutro, más preferiblemente tiene un pH ácido. Para el ajuste del pH, se puede emplear una solución reguladora apropiada y la composición (T) por lo tanto comprende preferiblemente además una solución reguladora (C1) para mantener un pH ácido a neutro, preferiblemente para mantener un pH ácido, más preferiblemente para mantener un pH de 1 a 7, incluso más preferiblemente para mantener un pH de 1 a 5.

30 La solución reguladora (C1) se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en ftalato, oxalato y citrato de sodio y/o de potasio, mono- y di-hidrogenofosfato de sodio y/o de potasio, mezcla de ácido fosfórico y di-hidrogenofosfato de sodio y/o potasio y mezclas de los mismos, preferiblemente una combinación de KH_2PO_4 o NaH_2PO_4 y Na_2HPO_4 o K_2HPO_4 .

35 La cantidad de solución reguladora (C1) en la composición (T) se elige preferiblemente de modo que permita alcanzar el pH deseado mencionado anteriormente. La cantidad de solución reguladora (C1) es preferiblemente de 0,1 a 5 % en peso, el % en peso basándose en el peso total de la composición (T).

40 Las composiciones (T) ventajosamente pueden comprender además

un agente (D) para proteger contra la acción dañina de microorganismos, preferiblemente, el agente (D) es un aditivo bacteriostático y/o un microbicida, por ejemplo, un fungicida.

45 Como agente (D) se pueden emplear los productos disponibles en el mercado, que pueden ser usados en pequeñas concentraciones, en particular de acuerdo con las recomendadas comercialmente. La cantidad de agente de (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, el % en peso basándose en el peso total de la composición (T).

50 Según una característica más particular de la invención, las composiciones acuosas (T) pueden comprender además un espesante a base de polisacáridos (E).

55 Como espesantes (E) se pueden emplear productos conocidos per se, en particular, las gomas, carbohidratos, derivados de carbohidratos, por ejemplo, pectinas y derivados de celulosa hidrófilos, que con agua forman soluciones viscosas (coloidales o soluciones verdaderas). Pueden ser las gomas mencionadas que se pueden obtener por fermentación y opcionalmente modificación química de exudados naturales de plantas, por ejemplo goma de xantano, goma de tragacanto, goma guar, goma de carragenano, goma de alginato, goma de agar, goma ghatti, y derivados de carbohidratos solubles en agua en particular pectinas, por ejemplo, pectinas de frutas (por ejemplo, frutas cítricas o manzanas) y amilopectinas (por ejemplo, a partir de almidón de maíz o almidón de patata), y la hidroxietilcelulosa. Las gomas, hidratos de carbono y derivados de hidratos de carbono también se pueden modificar químicamente, siempre que no contengan sustituyentes capaces de

reaccionar con el agente de curtido (A) bajo condiciones de almacenamiento o aplicación, en particular, que no contengan ningún grupo amino básico, especialmente en cualquier grupo amino primario o secundario.

5 El espesante (E) se puede emplear en una proporción menor en la composición (T), en particular en la cantidad suficiente para ajustar la viscosidad de (T), de modo que todavía sea capaz de fluir. Cuando se emplea espesante (E) en la composición (T), se añade preferiblemente en una concentración tal que la viscosidad de la composición (T) a 20 °C es preferiblemente $\leq 50.000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$, más preferiblemente de 60 a $15.000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$, incluso más preferiblemente de 70 a $10.000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$. La viscosidad es la viscosidad rotacional Brookfield, determinada de acuerdo con el método estándar ASTM D 2669.

10 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 basándose en el peso total de la composición (T).

15 Las composiciones preferidas (T) son composiciones (T1) que comprenden, además del agente de curtido (A), el agente surfactante (B) y/o solución reguladora (C1), más preferiblemente surfactante (B) o un surfactante (B) y solución reguladora (C1); preferiblemente composiciones (T1) comprenden además un agente (D) y/o un espesante (E).

20 Por lo tanto, otra modalidad preferida de la invención es un proceso de curtido como se describe anteriormente, también con todas sus modalidades preferidas, en donde la composición (T) es una composición acuosa (T1) que comprende el agente de curtido (A) y que comprende además un agente surfactante (B) y/o una solución reguladora (C₁) para mantener un pH ácido a neutro.

25 Por lo tanto, otra modalidad preferida de la invención es un proceso de curtido como se describe anteriormente, también con todas sus modalidades preferidas, en donde la composición (T) es una composición acuosa (T1) de un agente de curtido (A) que comprende un surfactante (B) y/o una solución reguladora (C₁) y que comprende además un agente (D) para proteger contra la acción dañina de microorganismos y/o un espesante a base de polisacárido (E).

30 Preferiblemente, la composición (T) es una composición (T1) que comprende de 2 a 70 % en peso, preferiblemente 10 a 50 % en peso, de agente de curtido (A), el % en peso basándose en el peso total de la composición (T1); un agente surfactante (B) en una relación en peso del surfactante (B) con el agente de curtido (A) de 0,001 a 1, más preferiblemente de 0,002 hasta 0,4, incluso más preferiblemente de 0,005 a 0,1;

35 solución reguladora (C1) en una cantidad tal como para alcanzar un pH en la composición (T1) de 1 a 7, más preferiblemente un pH de 1 a 5, preferiblemente la cantidad de solución reguladora (C1) es de 0,1 a 5 % en peso, el % en peso basándose 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), el % en peso basándose en el peso total de la composición (T1),

40 espesante (E) en una cantidad tal que la viscosidad de la composición (T1) a 20 ° C (viscosidad rotacional Brookfield medida de acuerdo con el método estándar ASTM D 2669) es $\leq 50.000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$, preferiblemente de 60 a $15.000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$, más preferiblemente de 70 a $10.000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$, especialmente el espesante (E) se utiliza en una cantidad de 0 a 5 %, más preferiblemente de 0,1 a 5 % en peso, el % en peso basándose en el peso total de la composición (T1);

45 y el contenido de 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, el % en peso basándose 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 en el intervalo de 10 a 60 % en peso, el % en peso basándose en el peso total de la composición (T1).

50 El contenido de sustancia seca de (T) o (T1) se puede evaluar de una manera convencional por sí misma, por ejemplo, por cálculo basado en las sustancias reaccionantes y los componentes empleados en su mayoría por simple adición de las cantidades de las sustancias (expresado en forma seca) añadidas para la producción de (T) o (T1) y restando cualquier agua formada durante la reacción, o, la que es la forma preferible, mediante la resta del contenido de agua determinado de una manera convencional, por ejemplo, por valoración, por ejemplo Valoración de Karl Fischer, del peso total de (T) o (T1).

55 Se prefiere particularmente, 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 en el intervalo de 0,1 a 5 % en peso de (E), el % en peso basándose en el peso total de la composición (T2). La viscosidad de la composición (T2) a 20 ° C (viscosidad

rotacional Brookfield medida de acuerdo con el método estándar ASTM D 2669) está preferiblemente en el intervalo de 60 a 15.000 mPa • s, más preferiblemente de 70 a 10.000 mPa • s.

5 Esta composición (T2) es de una estabilidad satisfactoria, es apropiada para el almacenamiento y transporte y se puede utilizar directamente. Es fácilmente diluible con agua y se puede dosificar directamente en el tambor de curtido, si se desea.

10 Como sustrato para el tratamiento con el agente de curtido (A), en particular para el curtido, puede utilizarse cualquier tipo de cueros y pieles de animales convencionales que son, en general, las empleada para el curtido, por ejemplo, cueros de vaca, ternera o de búfalo (por ejemplo, también pieles divididas), pieles de cabra, oveja o cerdo, pieles de ante y peletería; pero también otros cueros y pieles de otros mamíferos por ejemplo (potro, camello, llama, canguro, wallaroo, wallaby), reptiles (serpiente, lagartos), peces (tiburón) o aves (avestruz), piel con lana y con pelo, puede ser utilizado en el proceso de la invención.

15 Los sustratos macerados (pellejos, pieles de especies pequeñas y pieles) pueden haber sido procesados en la ribera antes de ser curtidos, es decir, arregladas, humedecidas, encaladas, desencaladas y maceradas en forma convencional. Antes de la desencalado de las pieles grandes y pequeñas ya encaladas, se suele remover los tejidos adheridos y, si es necesario, dividir y opcionalmente remover pelos o suciedad, etc. afeitado y, si es necesario, desgrasar y/o depilar.

20 Estas pieles de especies grandes y pequeñas maceradas a ser utilizadas como sustratos en el proceso de la invención pueden haber sido producidos en forma convencional, en la ribera, en particular, por el desencalado de los sustratos de cal y el macerado, usando agentes conocidos para cada uno de los pasos de procesamiento mencionados.

25 El desencalado puede haber sido llevado a cabo en forma 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 para el desencalado puede contener una enzima, por ejemplo como se menciona a continuación, de modo que, si se desea, el macerado y desencalado se pueden combinar al menos en parte.

30 Para el macerado puede emplearse el conocido como macerado proteolítico, en particular en forma de composiciones de maceramiento a base de enzimas proteolíticas convencionales, proteasas principalmente bacterianas, proteasas fúngicas y enzimas del páncreas. Ocasionalmente también otras enzimas pueden emplearse, tales como lipasas, amilasas y también otras hidrolasas. Se prefiere enzimas Pancreáticas solas o en mezcla con otras enzimas (por ejemplo, lipasas, amilasas y también otras hidrolasas). Las formas comerciales de tales enzimas se pueden formular junto con otros componentes, especialmente con algunos minerales portadores, sacáridos o polisacáridos y/o un hidrótripo. Para el propósito de la invención los sustratos convencionalmente contenidos en composiciones para el macerado basados en la enzima de páncreas son muy apropiados.

40 Las composiciones de macerado anteriores son, en particular, de una actividad óptima en el intervalo de pH débilmente básico, más particularmente a un pH básico ≤ 11 , y en consecuencia el pH del sustrato contenido está preferiblemente en el rango débilmente básico, en particular, un pH en el intervalo de 7,5 a 11, más preferiblemente de 7,5 a 10.

45 Cuando el sustrato se ha desencalado con ácidos, también se puede utilizar maceración ácida, por ejemplo, pepsinas en forma de una solución de 2 % de pepsina en agua y a un pH en el intervalo de 3 - 4.

50 El proceso de curtido de la invención se basa en un verdadero curtido con el agente curtidor (A) que conduce a que las pieles grandes o pequeñas van a tener las verdaderas características y propiedades del curtido, tales como una reducción o eliminación de la capacidad de hinchamiento, la reducción de deformabilidad y de aumento de la firmeza, disminución de la contracción en el volumen, superficie y espesor por el secado, y el incremento de la porosidad de la textura de la fibra y, además el aumento de temperatura de contracción y la solidez de la fibra de colágeno al agua caliente, y de no entrar en descomposición.

55 Como una "etapa" en el proceso de curtido de acuerdo con la invención, se entiende cualquier etapa de curtido en un proceso de curtido en la que el agente de curtido (A) actúa sobre el sustrato sin curtir o no totalmente curtido, es decir, pre-curtido, curtido principal o curtido total o completo (incluyendo también un curtido combinado). El agente de curtido (A) por tanto se puede emplear para el precurtido, para el curtido principal, o para todo (es decir, completo) el curtido o para ambos pre-curtido y curtido principal, y para curtidos combinados. El uso del agente de curtido (A) como un agente de curtido completo tanto como un agente de pre-curtido como de un agente de curtido principal es, sin embargo, el aspecto más relevante de la invención.

El proceso de curtido de la invención - que puede ser un curtido de una etapa, es decir, un curtido completo, o una de curtido en dos etapas, es decir, un pre-curtido, seguido por un proceso de curtido principal, o una combinación de curtidos - puede llevarse a cabo directamente después del macerado.

5 El proceso de curtido con el agente de curtido (A) de la invención puede llevarse a cabo en una solución acuosa, medio acuoso/orgánico u orgánica; medios orgánicos apropiados incluyen, por ejemplo, etanol, isopropanol, acetona, metiletilcetona, dimetilsulfóxido, cloroformo, clorobenceno y tolueno. Preferiblemente se lleva a cabo en un baño acuoso, por ejemplo, a una longitud de baño de 30 a 400 % en peso de agua, preferiblemente de 40 a 200 %, y con más preferencia de 40 a 100 %, el % en peso basado en el peso de la piel sin descarnar o (si la piel ha sido dividida) el sustrato que ha quedado, y preferiblemente a temperaturas de 10 a 50 ° C, más preferiblemente de 10 a 40 ° C, incluso con más preferencia de 15 a 40 ° C. Preferiblemente el curtido se inicia a una temperatura de 10 a 35 ° C, más preferiblemente de 15 a 30 ° C, y al final se deja que la temperatura ascienda preferiblemente de 5 a 20 grados, más preferiblemente en 8 a 15 grados, a una temperatura final de 20 a 40 ° C, preferiblemente de 25 a 40 ° C.

15 Para el proceso de curtido de la invención, el agente de curtido (A) se añade en el baño de curtido en una concentración eficaz, preferiblemente de 0,5 a 20 % en peso, más preferiblemente de 1 a 10 % en peso, el % en peso se ha basado en el peso sin descarnar o el sustrato después de dividida. El agente de curtido (A) se puede añadir en forma seca o, preferiblemente, en forma de una composición acuosa, preferiblemente como se ha mencionado anteriormente como una composición (T).

20 Con particular preferencia un agente surfactante, en particular, como se mencionó anteriormente un surfactante (B), preferiblemente un surfactante no iónico (B1), y/o una solución reguladora (C2) para valores de pH casi neutros a básicos, en particular, $\text{pH} \geq 6$, se puede añadir en el baño de curtido, en una relación en peso apropiada para lograr el pH deseado en el inicio de la etapa de curtido.

25 Por lo tanto, otro aspecto preferido de la invención es un proceso de curtido como se describe anteriormente, también con todas sus modalidades preferidas, en donde el baño de curtido contiene una solución reguladora (C2) para lograr un pH casi neutro a básico al comienzo de la etapa de curtido.

30 Como soluciones reguladoras (C2) se pueden emplear soluciones reguladoras conocidas, preferiblemente seleccionadas del grupo que consiste en bicarbonato de sodio y/o de potasio, carbonato de sodio y/o de potasio, fosfato de sodio y/o de hidrógeno de potasio, borato de sodio y trishidroximetilaminometano. Preferiblemente una solución reguladora (C2) es una combinación de KH_2PO_4 o NaH_2PO_4 y K_2HPO_4 o Na_2HPO_4 . Para el proceso de curtido de la invención es de particular ventaja el emplear composiciones (t) como se describe anteriormente, que ya contienen preferiblemente un surfactante (B) y opcionalmente también agente (D) y/o espesante (E). La solución reguladora (C2) se puede añadir directamente en el baño de curtido. Preferiblemente, la solución reguladora (C2) se añade, cuando es un curtido de dos etapas, antes de la etapa de curtido principal con el fin de establecer el pH del baño principal de curtido. Las composiciones (t), en particular composiciones (T1), son eficientes fácilmente para el curtido. La composición puede contener algo de sal como subproducto resultante de la síntesis del compuesto de fórmula (I) a partir de la reacción del compuesto de fórmula (II) con el compuesto de fórmula (III).

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

45 Durante el curtido, el pH disminuye gradualmente espontáneamente por unas pocas unidades de pH, en particular de 1 a 4 unidades de pH, en el intervalo de un pH casi neutro a uno débilmente ácido, en particular a un pH de 7 a 3,5, preferiblemente de 6,5 a 3,5. El proceso puede por lo tanto llevarse a cabo bajo condiciones de auto-regulación de pH. Si se desea, sin embargo, la reacción de curtido puede estar influenciada por la adición de una proporción menor de ácido (por ejemplo un ácido mineral, por ejemplo ácido sulfúrico o fosfórico, o un ácido carboxílico de bajo peso molecular por ejemplo con 1 a 4, preferiblemente 1 o 2, átomos de carbono, por ejemplo, ácido fórmico o acético), o por la adición de una proporción menor de base (álcali), por ejemplo, con el fin de acelerar o desacelerar la reacción y/o para cambiar el pH ligeramente hacia valores más neutros

55 De acuerdo con una característica preferida, en la que Z contiene un precursor de vinilo, es decir, un grupo sulfatoetilo, fosfatoetilo o cloroetilo, al final de la etapa de curtido se incrementa el pH a valores alcalinos, por ejemplo, a pH 8-10, mediante la adición de una base, preferiblemente carbonato de sodio, con el fin de favorecer la finalización de la reacción del grupo sulfato- o fosfato o de la del cloro, por ejemplo, durante 1 - 5 horas, preferiblemente de 1,5 a 3 horas, y después se aumenta el pH a valores ácidos, por ejemplo pH 2-5, preferiblemente 3,5 a 4,5, para su posterior conclusión del curtido, por ejemplo, durante 6-12 horas.

60

En el proceso de la invención el descarnado en principio, no es necesario y puede ser omitido en su mayoría. Por lo tanto, el objeto de la invención es también un proceso de curtido como se describió anteriormente, también en todas sus modalidades preferidas, en donde pieles de especies grandes y pequeñas son sometidas a curtido con un agente de curtido (A) sin ser descarnadas con anterioridad.

5

Si se desea, sin embargo, por ejemplo, con el fin de obtener una cierta consistencia del sustrato o si el sustrato ha de ser desgrasado en condiciones ácidas antes del curtido, un escabechado puede llevarse a cabo. El sustrato tratado con baño ácido puede ser desgrasado en forma convencional. A veces cueros disponibles en el mercado ya se han conservado en baño ácido. Si el sustrato se ha conservado en baño ácido, se retirará el baño ácido adecuadamente antes del curtido 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 curtido como se describe anteriormente, también con todas sus modalidades preferidas, en el que pieles de especies grandes y pequeñas fueron maceradas y tratadas con baño ácido, se les retira el baño ácido para mantener un pH en el intervalo de 6 a 10 antes del curtido con un agente de curtido (A).

10

15

Se lleva a cabo la retirada del baño ácido como un método apropiado para lograr valores de pH en el rango de 6 a 10, preferiblemente de 6 a 9, mediante el empleo de una cantidad correspondiente de base para desacidificar. Este proceso puede llevarse a cabo de manera convencional usando compuestos conocidos, por ejemplo bicarbonato de sodio y/o potasio y/o formiato, y bajo condiciones convencionales per se, por ejemplo, a longitudes de baño en el intervalo de 50 a 400 % en peso de agua, el % en peso basándose en el peso de la piel sin descarnar o (si la piel ha sido dividida) el sustrato de la división, a temperaturas en el intervalo de 10 a 30 ° C y la rotación en el tambor durante 60 minutos a 6 horas. Si se desea, por ejemplo, para asegurar la desacidificación también en el interior del sustrato, el sustrato se puede mantener inmerso en el baño por ejemplo, en esa situación durante la noche, opcionalmente con la rotación del tambor intermitente de 5 a 15 minutos cada hora, por ejemplo.

20

25

Si el proceso de curtido se inicia en condiciones casi neutras, en particular a un pH en el intervalo de 6 a 7,5, - especialmente cuando se utiliza el baño ácido y sustratos antiácidos, el pH puede inicialmente ser mantenido también en este rango o incrementado, para dar un pH en el rango de 6 a 9, mediante la adición de una base.

30

Si se prefiere no llevar a cabo el proceso tratamiento con baño ácido y su retirada, el precurtido o curtido total pueden llevarse a cabo directamente sobre el sustrato macerado. El pH al comienzo del proceso de curtido es preferiblemente casi neutro a básico, en particular en el intervalo de 6,5 a 10, preferiblemente de 6,8 a 9, y durante el tratamiento disminuye gradualmente espontáneamente unas pocas unidades de pH, en particular entre 1 a 4 unidades de pH, hasta un intervalo de pH casi neutro a débilmente ácido, en particular 7 a 4, preferiblemente 6.5 a 4.5. La temperatura está preferiblemente en el intervalo de 10 a 40 ° C, con mayor preferencia entre 15 a 35 ° C. Particularmente el curtido se inicia preferiblemente entre 10 a 30 ° C más preferiblemente de 15 a 25 ° C, y al final se deja que la temperatura suba entre 5 a 20 grados, preferiblemente de 8 a 15 grados, a 20 a 40 ° C, preferiblemente de 25 a 40 ° C.

35

El proceso de curtido de la invención es muy simple y puede llevarse a cabo en un tiempo relativamente corto, en particular entre aproximadamente 5 a 24 horas, por ejemplo, 6 a 12 horas.

40

Después del curtido el líquido de curtido utilizado puede drenarse y los cueros curtidos pieles de especies o pieles, pueden ser enjuagadas o lavadas por ejemplo una a tres veces con agua (por ejemplo, 100 a 600 % en peso de agua, preferiblemente de 250 a 400 % en peso de agua, el % en peso basándose en el peso la piel sin descarnar o (si la piel ha sido dividida) el sustrato de la división), a la que si se desea se pueden añadir algunos surfactantes convencionales, a fin de favorecer el deslizamiento del grano. Si se desea también un biocida, por ejemplo, como se ha mencionado anteriormente para (D), puede añadirse durante el proceso, por ejemplo, en el último baño de lavado, como un agente conservante para pieles de especies grandes o pequeñas que se han curtidas.

45

Si se desea un agente de curtido no mineral adicional (F), que es diferente de (A), de surfactantes aniónicos y/o carácter etilénicamente insaturado y/o que contienen grupos de carácter básico se puede aplicar antes, después o junto con el agente de curtido (A) en la etapa de pre-curtido, en el curtido principal o en el curtido completo, preferiblemente para precurtido antes de un curtido principal con (A), o en combinación con (A) en un proceso de curtido principal o completo, y/o preferiblemente durante un curtido complementario después de un proceso de curtido principal o completo con (A), o incluso para el recurtido.

50

(F) se selecciona preferiblemente del grupo que consiste de

(F1) un agente de curtido vegetal,

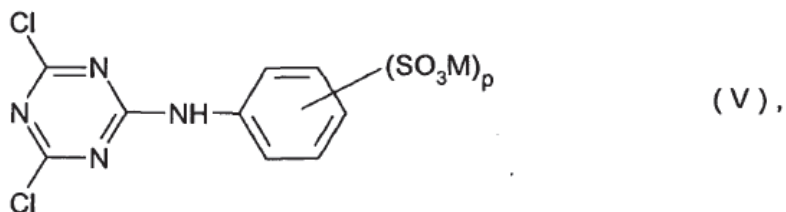
(F2) un sintano,

(F3) una resina o polímero sintético, semisintético o natural,

60

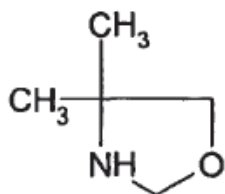
(F3) una resina o polímero sintético, semisintético o natural,
 (F4) un aceite natural de curtido o del aceite modificado,
 (F5) un compuesto de fórmula (V)

5



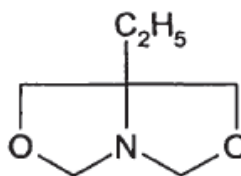
en donde p es 1 o 2
 y M es como se define anteriormente,

10 (F6) una oxazolidina de curtido, en particular de fórmula (VI) o (VII)



(VI)

y



(VII)

15

y
 mezclas de dos o más de los mismos.
 mezclas de los mismos.

20 Como agentes curtientes vegetales (F1) se pueden emplear agentes curtientes vegetales conocidos, en particular pirogalol-
 o taninos basada en pirocatequina, por ejemplo, valonea, mimosa, teri, tara, roble, pino, zumaque, quebracho y castaño.

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

30 Como resinas sintéticas o semisintéticas o naturales, o polímeros (F3) se pueden emplear por ejemplo, poliacrilatos
 conocidos, polimetacrilatos, copolímeros de anhídrido maleico y estireno, productos de condensación de formaldehído con
 melamina o diciandiamida, ligninas y harinas naturales. Entre las resinas sintéticas o semisintéticas o naturales, o polímeros
 (F3), los de carácter aniónico (por ejemplo, poliacrilatos, polimetacrilatos, sulfonatos de lignina y copolímeros de anhídrido
 maleico y estireno) y que están libres de grupos amino básicos se designan en este documento como (F3-l).

35 Como aceites naturales o modificados (F4) se puede emplear triglicéridos naturales conocidos, por ejemplo aceite de
 semillas de colza, aceites de pescado o sus derivados oxidados, sulfatadas, sulfonados o aceites de pescado oxi-sulfitado, o
 sus derivados oxidados, o sustitutos de los mismos.

Como compuestos (F5) se pueden emplear compuestos en los que p es 1 ó 2, o mezclas de compuestos en los que p es 1 y
 p es 2.

40 El curtido con (A) puede llevarse a cabo como un curtido completo, o como un pre-curtido antes de un curtido principal sin
 metales, que puede llevarse a cabo con un agente de curtido vegetal o con un agente curtiente sintético distinto de (A) - por
 ejemplo, como se mencionó anteriormente con (F) - o también con un agente de curtido (A) según la invención, o como un
 proceso de curtido principal después de un pre-curtido no metálico o incluso no mineral (que puede ser vegetal o sintético)
 por ejemplo, llevada a cabo con (F) mencionado. Cuando el curtido con (A) de la invención se lleva a cabo como un proceso

de curtido principal posteriormente a un precurtido vegetal o sintético a un pre-curtido con sintanos, el pH puede ser ajustado en caso necesario al valor deseado entre 6 y 10, por ejemplo, por adición de un carbonato de metal alcalino, bicarbonato o formiato para el método de curtido de la invención.

5 Según una característica particular de la invención, el agente de curtido (A) se puede usar en combinación con otro agente de curtido no mineral (F), preferiblemente (F-I), (F-I) está seleccionado del grupo que consiste en (F1), (F2) y (F3-I), por ejemplo, la relación en peso de (A) a (F-I) es de 0,05 a 20, más particularmente de 2 a 10. La concentración de los agentes de curtido combinados puede ser como se desee para conseguir un curtido definido, por ejemplo desde 0,5 a 20 % en peso, preferiblemente de 1 a 10 % en peso, el % en peso basado en el peso del sustrato descarnado.

10 De acuerdo con una característica adicional particularmente preferida de la invención, los sustratos se curten primero en una o dos etapas con (A) y luego se someten a un proceso de curtido complementaria con un agente de curtido no mineral (F), que preferiblemente es (F- II), (F-II) se selecciona del grupo que consiste en (F1), (F2), (F3) y (F5). Como curtido complementaria que se haya previsto aquí una etapa de curtido adicional lleva a cabo después del curtido o principal completo con (A), y que sustancialmente no modifica el tipo característico de las propiedades de los cueros pieles de especies pequeñas o pieles curtidas con (A), pero puede mejorar algunas de las propiedades típicas del curtido. Normalmente se lleva a cabo con una cantidad menor del agente de curtido complementario (F) en comparación con la cantidad de agente empleado principal o total de curtido (A), preferiblemente de 5 a 80 % en peso, preferiblemente de 10 a 60 % en peso de (F), el % en peso basado en el peso de la cantidad empleada de (A). De manera ventajosa, este curtido complementario puede llevarse a cabo secuencialmente para el curtido con (A) en las condiciones de temperatura que se han mencionado anteriormente, por ejemplo 10 a 40 ° C, a longitudes de baño utilizadas preferiblemente como en el curtido con (A), por ejemplo, en el intervalo de 40 a 200 % en peso de agua, el % en peso basándose en el peso de la piel no descarnada o (si la piel ha sido dividida) el sustrato de la división, y bajo condiciones de pH como resultado del curtido con (A), preferiblemente después de enjuagar con agua, por lo general este pH puede variar en el alcance de 4 a 7.

25 Un curtido complementario con (F), preferiblemente con (F-II), puede llevarse a cabo en la curtiembre directamente después del curtido, o incluso después de haber sido enjuagado, secado y opcionalmente tratado mecánicamente en cueros curtidos, pieles especies pequeñas o pieles.

30 Al final del proceso de curtido, después de drenar el líquido usado para el curtido o para el baño complementario, los cueros, las pieles de especies pequeñas o pieles curtidos pueden - si se desea - ser tratadas con uno o más aditivos convencionales, por ejemplo uno o más surfactantes, preferiblemente los mencionados anteriormente como (B), principalmente (B1) o (B3), para proteger el grano del daño por fricción, y/o con un agente conservante, preferiblemente (D) como se mencionó anteriormente.

35 Los cueros, pieles de especies pequeñas o pieles curtidos producidos de acuerdo con la invención, como se describe anteriormente, pueden tratarse adicionalmente de manera convencional, es decir, pueden ser escurridos, secados y tratados mecánicamente como de costumbre para el almacenamiento y/o envío.

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

45 El recurtido con (F) se puede llevar a cabo en cuero, pieles de especies pequeñas o pieles curtidas después de haber sido enjuagados, secados y opcionalmente tratados mecánicamente, por ejemplo el teñido en casa.

El proceso de la invención puede llevarse a cabo en una forma sencilla y muy económica, pueden omitirse el baño ácido y el retiro del baño ácido, y además el curtido en sí puede llevarse a cabo con una cantidad mínima de agua, y también la neutralización – que es llevada a cabo convencionalmente por ejemplo, después del curtido metálico- no se hace necesaria.

50 Mediante el proceso de la invención, se puede lograr curtidos no metálicos de cueros, pieles pequeñas y pieles (en particular "blanco húmedo" en cueros libres de metales). Son cueros de propiedades sobresalientes, particularmente en cuanto a temperaturas de contracción, suavidad y consistencia, por ejemplo, textura de grano firme con solidez satisfactoria, especialmente cuando (A) o respectivamente (T) se emplea para un curtido principal o total. Si no se utilizan agentes curtientes vegetales en absoluto o si solo se utilizan agentes curtientes vegetales blanco amarillentos, puede conseguirse de acuerdo con la invención cueros, pieles pequeñas y pieles de "curtido blanco sin metal", en particular, cueros "blanco húmedo", sin metal, de alta calidad y el propio color muy claro, es decir, casi blanco. Donde también se utilizan agentes de curtido vegetales de color marrón rojizo, el sombreado de los curtidos resultantes de cueros, pieles pequeñas y pieles será proporcionalmente un poco más de color marrón o rojizo. Donde (A) se emplea para el curtido pleno o para pre-curtido y curtido principal y es seguido por (F), en particular (F-II), para el curtido complementario, se puede lograr más aumento de T_s temperaturas de contracción.

Los cueros, pieles de especies pequeñas y pieles curtidos producidos como se describe, son apropiados para su posterior tratamiento en forma convencional, principalmente por recurtido y/o engrasado y, opcionalmente, el teñido y/o acabado. El engrase puede llevarse a cabo con agentes engrasantes conocidos. El recurtido se lleva a cabo preferiblemente con (F). Por el recurtido con (F) y engrase puede ser producido al secar la corteza de cueros alta calidad. Para el teñido se pueden emplear tintes de cuero conocidos (por ejemplo, como se ha definido y, en particular, figuran en el "Colour Index editado por la Society of Dyers and Colourists and American Association of Textile Chemists and Colorists") y se pueden obtener tinturas de propiedades satisfactorias, principalmente en penetración de color, rendimiento de color y solidez. Con esos cueros, pieles pequeñas o pieles que son de propio color muy claro, es decir, son casi blancos, como se ha mencionado anteriormente, también se puede lograr teñidos de tonos delicados (tonos pastel) de muy agradable sombra. También se pueden emplear agentes de acabado del cuero convencionales para el acabado si se desea.

Por lo tanto, otro objeto de la invención es el uso de cueros, pieles de especies pequeñas y pieles curtidas o producidas de acuerdo con el proceso como se describe anteriormente, también con todos sus modalidades preferidas, para su posterior procesamiento por al menos un tratamiento adicional seleccionado del grupo que consiste de

- (a) recurtido con un agente de curtido no mineral adicional (F), que es diferente del agente de curtido (A),
- (b) engrase,
- (c) el teñido, y
- (d) de acabado.

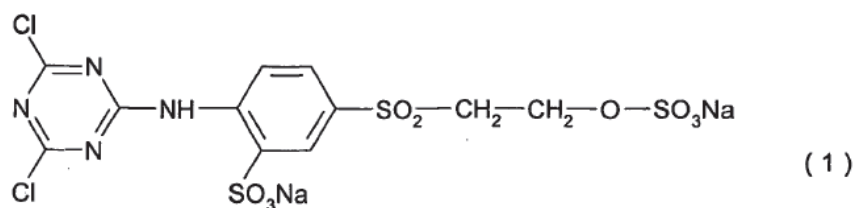
Preferiblemente a y b y opcionalmente c y/o d.

En los siguientes ejemplos los porcentajes indicados son en peso; las viscosidades según el sistema Brookfield de viscosidad rotacional determinada según la norma ASTM D 2669.

Ejemplos

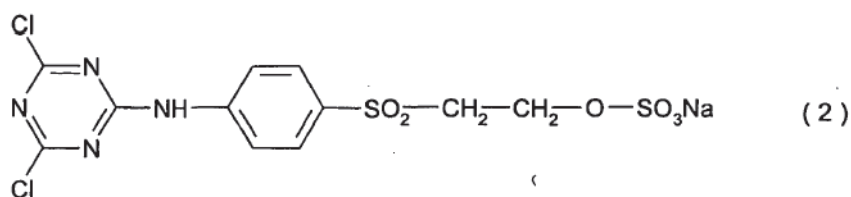
Ejemplo 1

200 g de agua se cargan en un reactor con agitación y se enfriaron entre 1-3 ° C. A esta temperatura se añadieron 69 g de 2 [(ácido sulfónico 4- amino-3-fenil) sulfonil] sulfato de hidrógeno etílico de concentración 72 % y la agitación se continuó entre 1 a 2 ° C, durante 10 minutos. Se añaden 35 g de una solución acuosa al 30% en peso de solución de hidróxido de sodio, el % en peso basado en el peso de la solución, manteniendo la temperatura entre 3 y 8 ° C y el pH por debajo de 3. Se añadieron 100 g de hielo y 25,4 g de cloruro cianúrico y la agitación se continuó durante 10 - 15 minutos. En este punto, se añaden 19 g de una solución acuosa al 30 % en peso de solución de hidróxido de sodio, el % en peso está basado en el peso de la solución, después de 7 - 8 horas, manteniendo la temperatura por debajo de 10 ° C y el pH en el intervalo de 2,5 a 3,0, y la agitación se continuó durante 30 minutos. Se obtiene una dispersión de color blanco amarillento (Composición 1) que contiene el compuesto de fórmula (1).



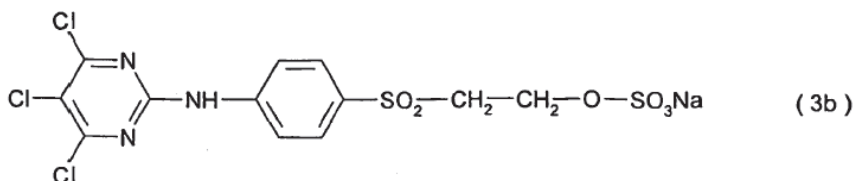
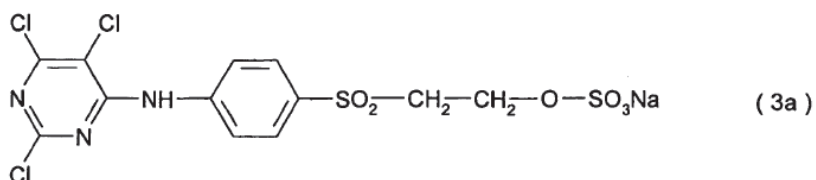
Se cargan 100 g de agua en un reactor con agitación y se enfría a 1-3 ° C. A esta temperatura se añaden 19,7 g de cloruro cianúrico y se agita continuamente a 1 a 2 ° C durante 10 minutos. Se añaden 150 g de hielo y 30 g de 2 [(4- aminofenil) sulfonil] sulfato de hidrógeno de etilo y se continúa agitando durante 10 - 15 minutos. 28,4 g de una solución acuosa al 30 % en peso de solución de hidróxido de sodio, el % en peso está basado en el peso de la solución, se adiciona durante 3-4 horas manteniendo la temperatura por debajo de 10 ° C y el pH a 2,5-3,0. Cerca del final de la solución de hidróxido de sodio se deja que la temperatura suba a 14 ° C. Después de la terminación de la agitación la adición de hidróxido de sodio se continúa durante 30 minutos

Se obtiene una dispersión de color blanco amarillento (Composición 2) que contiene el compuesto de fórmula (2).



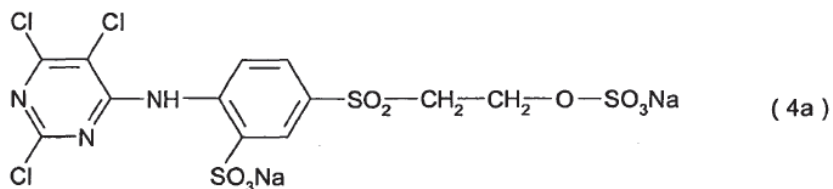
Ejemplo 3

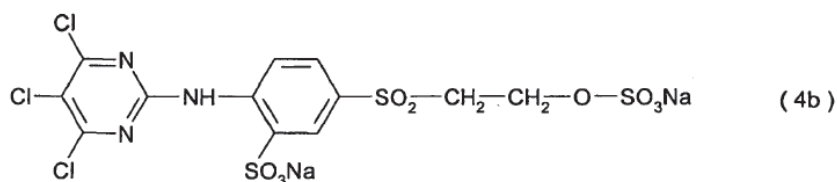
Se cargan 180 g de agua en un reactor a 20 - 25 ° C, se añaden 39 g de 2 [(4-amino-fenil) sulfonil] sulfato de hidrógeno de etilo y se continúa agitando a de 10 - 15 ° C durante 10 minutos. Se añaden 30 g de tetracloropirimidina y la agitación se continuó durante 10 - 15 minutos. En este punto, se añaden 37 g de una solución acuosa al 30 % en peso de solución de hidróxido de sodio, el % en peso basado en el peso de la solución, después de 7 - 8 horas, manteniendo la temperatura por debajo de 40 ° C y el pH en el intervalo de 6,0 a 7,0, y la agitación se continuó durante 30 minutos. Se obtiene una dispersión de color blanco amarillento (Composición 3) que contiene los compuestos de fórmulas (3a) y (3b).



Ejemplo 4

Se cargan 180 g de agua en un reactor a 20 - 25 ° C, se añaden 69 g de 2 [(ácido sulfónico 4-amino-3-fenil) sulfonil] sulfato de hidrógeno etílico de concentración 72 % y la agitación se continuó a 10 - 15 ° C durante 10 minutos. Se añaden 30 g de tetracloropirimidina y la agitación se continuó durante 10 - 15 minutos. En este punto, 37 g de una solución acuosa al 30 % en peso de solución de hidróxido de sodio, el % en peso basado en el peso de la solución, se añaden por encima de 7 - 8 horas, manteniendo la temperatura por debajo de 40 ° C y el pH en el intervalo de 6,0 a 7,0, y la agitación se continuó durante 30 minutos. Se obtiene una dispersión de color blanco amarillento (Composición 4) que contiene los compuestos de fórmulas (4a) y (4b).





Ejemplo 5

5 1,000 g de la Composición 1 obtenida según el ejemplo 1 es pre-fijada en 20 a 25 ° C y 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, se añaden 2-benzothiazolin-3-uno de Clariant, Suiza) con agitación. Se obtiene una dispersión de color blanco amarillento (Composición 5).

10 Ejemplo 6

Se calentaron 100 g de agua a 50 a 55 ° C. A esta temperatura se añaden 4 g de hidroxietilcelulosa (que tiene una viscosidad de su solución de 2 % de 5.500 mPa • s a 25 ° C y un pH de 7,0) y la agitación se continuó durante 1 hora. Se obtienen 104 g de solución de hidroxietilcelulosa.

15

1000 g de la Composición 5 obtenido en el Ejemplo 5 son pre-fijado en 20 a 25 ° C y 103,8 g de la solución de hidroxietilcelulosa se añade con agitación. Se obtiene una suspensión de color blanco amarillento (Composición 6) que tiene una viscosidad (viscosidad rotacional Brookfield, husillo nr. 3, 100 rpm) de 83 mPa•s a 20 ° C.

20 Ejemplo 7

El ejemplo 5 se repite, con la diferencia de que, en lugar de la Composición 1 del Ejemplo 1, se emplea la misma cantidad de composición 2 del Ejemplo 2. Se obtiene una dispersión de color blanco amarillento (Composición 7)

25 Ejemplo 8

El ejemplo 6 se repite, con la diferencia de que, en lugar de la Composición 5 del Ejemplo 5, se emplea la misma cantidad de Composición 7 del ejemplo 7. Se obtiene una suspensión de color blanco amarillento (Composición 8) que tiene una viscosidad de 2.010 mPa•s a 20 ° C (viscosidad rotacional Brookfield, eje nr. 3, 20 rpm).

30

Ejemplos 9 - 10

El ejemplo 5 se repite, con la diferencia de que, en lugar de la Composición 1 del Ejemplo 1, se emplea la misma cantidad de cada una de las Composiciones 3 o 4 de los Ejemplos 3 y 4. Se obtienen dispersiones de color blanco amarillento (composiciones 9 y 10).

35

Ejemplos 9 - 10

El ejemplo 6 se repite, con la diferencia de que, en lugar de la Composición 5 del Ejemplo 5 se emplea la misma cantidad de cada una de las composiciones 9 o 10 de los Ejemplos 9 y 10. Se obtienen dispersiones de color blanco amarillento (Composiciones 11 y 12).

40

En los siguientes Ejemplos de Aplicación los porcentajes indicados - si no se indica lo contrario - se refieren en los Ejemplos de Aplicación Aa) y Ca) al peso de la piel sin descarnar, en los ejemplos de aplicación B y D para el peso de la piel dividida, en los ejemplos de aplicación Ab) y Cb) al peso de la piel macerada, en el Ejemplo de Aplicación E para el peso húmedo del cuero curtido. La temperatura de contracción T_s se determina según el método estándar de IUP 16 / ISO 3380-2006. Cuando se indica un tratamiento para ser llevado a cabo durante la noche, esto es, de 10 a 12 horas. Si no se indica lo contrario, el pH se incrementó por adición de solución acuosa al 10 % en peso de una solución de formiato de sodio, el % en peso basándose en el peso de la solución, o se baja mediante la adición de solución de ácido fórmico acuoso al 10 %, el % en peso está basado en el peso de la solución. Los colorantes están en forma comercial mezclados con cloruro de sodio, con un contenido de colorante de alrededor de 60 %, "C.I." significa "Colour Index".

50

Ejemplo de Aplicación A

a) Desencalado y maceración:

5 Una piel bovina encalada (piel francesa de la categoría de peso 8-12 kg), sin descarnar y sin dividir se carga en un tambor con 200 % de agua a 25 ° C, con un agente desengrasante al 0,1 % (alcanol C₁₂₋₁₅ etoxilado con 7 moles de óxido de etileno por mol de alcanol) y 0,2 % de un agente desencalante con base en amonio (cloruro de amonio y sulfato de amonio) y es agitada durante 20 minutos. A continuación, el baño se drena, y se carga nuevamente el tambor con un baño fresco de 50 % de agua a 35 ° C, 0,1 % del desengrasante mencionado anteriormente y 0,5 % del agente desencalante antes mencionado, el agitado continúa durante 15 minutos. Se añadieron otros 0,5 % de agente desencalante basado en amonio y 0,8 % de una mezcla de 70 % de ácido bórico y 30 % de ácidos orgánicos mixtos (adípico, glutárico y succínico en partes iguales) y el agitado se lleva a cabo durante 90 minutos. El pH es 7,8 y la sección transversal de la piel es incolora a la solución de indicadora de fenoltaleína. Se añade 0,6 % de Feliderm® Bate PB1 p (un baño basado en enzimas del páncreas de Clariant, Suiza) y se continúa la agitación durante 30 minutos y luego el baño se drena. Se añade agua al 300 % y se continúa la agitación, durante 15 minutos a 35 °C, después el baño se drena. T_S = 55 ° C.

15 b) curtido

20 Se añade un baño fresco de 50 % de agua a 20 ° C y se mide el pH y se ajusta a 8. Se añade 20 % de la Composición 2 de acuerdo con el Ejemplo 2 y la agitación se lleva a cabo durante 60 minutos, a continuación, el baño se calienta a 30 ° C y se continúa agitando durante la noche a 30 - 35 ° C. Luego el baño se drena. Se añade 300 % de agua a 20 ° C y se sigue agitando durante 20 minutos y luego el baño se drena y el cuero se descarga y extiende. La temperatura de contracción T_S es de 75 ° C.

25 A continuación, el baño se ajusta a un pH de 8,5 - 10,0 con carbonato de sodio y se agita durante 2 horas. Luego, el pH se ajusta a 3,5-4,0 con ácido fórmico y la agitación se lleva a cabo durante 7-8 horas a 40 - 45 °C
Luego del baño se drena. T_S = 77 ° C

c) Curtido Complementario

30 Se añade 300 % de agua y se continúa la agitación durante 20 minutos. Se añade 1 % de sintano basado en dihidroxidifenilsulfona sulfometilado, para el curtido complementario, se hace reaccionar con formaldehído y el agitado continúa durante 120 minutos, luego el baño se drena. Se añade 300 % de agua a 20 ° C y se sigue agitando durante 30 minutos y luego el baño se drena, el cuero se descarga y se extiende,

35 El cuero obtenido de esta manera luego escurrido, se divide y se depila a 1,0 o 1,1 mm.

Ejemplo de aplicación B

a) Desencalado y maceración:

40 Una piel bovina encalada (piel francesa de la categoría de peso 8-12 kg), descarnada y dividida a un espesor de 2.4 -2.5 mm, se introduce en un tambor con 200 % de agua a 25 ° C, con 0,1 % de agente de desengrasante (C₁₂₋₁₅ alcanol etoxilado con 7 moles de óxido de etileno por mol de alcanol) y 0,2 % de un agente de desencalante con base en amonio (cloruro de amonio y sulfato de amonio) y se agita durante 20 minutos.

45 A continuación, el baño se drena, se carga en el tambor un baño fresco de 50 % de agua a 35 °C, con 0,1 % del agente de eliminación de grasa mencionada anteriormente y 0,5 % del agente desencalador mencionado anteriormente con base en amonio y se agita durante 15 minutos. Se añadieron otros 0,5 % de amonio basado en un agente de desencalante y 0,8% de una mezcla de 70 % de ácido bórico y 30 % de ácidos orgánicos mixtos (adípico, glutárico y succínico a partes iguales) y se lleva a cabo la agitación, durante 90 minutos. El pH es 7,8 y la sección transversal de la piel es incolora a la solución indicadora de fenoltaleína. Se añade 0,6 % de Feliderm® Bate PB1 p (un baño basado en enzimas del páncreas de Clariant, Suiza) y se continúa la agitación durante 30 minutos y luego el baño se drena. Se añade agua al 300 % y se continúa la agitación, durante 15 minutos a 35 °C, después el baño se drena. T_S = 54 °C.

55 b) Curtido

60 Se añade un baño fresco de 50 % de agua a 20 ° C; el pH es 8. Se añade el 20 % de la composición 2 según el ejemplo 2 y la agitación se lleva a cabo durante 60 minutos, a continuación, el baño se calienta durante 120 minutos a 30 ° C y se continúa la agitación durante la noche a 30 - 35 ° C. El baño se ajusta entonces a un pH entre 9,0 a 10,0 con carbonato de sodio y se agita durante dos horas. A continuación, el pH se ajusta a 3,5 con ácido fórmico y la agitación se continúa durante 7 - 8 horas a 40 - 45 ° C, a continuación, el baño se drena.

La temperatura de contracción T_S es de 76 ° C.

c) Curtido complementario:

- 5 Se añade el 300 % del agua y la agitación se lleva a cabo durante 15 minutos. A continuación se añade 2 % de Tara (agente comercial de curtido vegetal, que es una composición acuosa de 50% en la concentración de peso, basado en el peso de la composición, de un extracto de las vainas de *Caesalpinia spinosa*) y la agitación se continúa durante 3 horas a 35 ° C. Luego el baño se drena. Se añade 300 % de agua a 20 ° C y la agitación se continúa durante 30 minutos. Luego del baño se drena, el cuero se descarga y se extiende. El cuero así obtenido se escurrido, dividió y afeitó a 1,0 a 1,1 mm.

10 Ejemplo de aplicación C

a) Desencalado y maceración:

- 15 Una piel bovina encalada (piel de toro español de la categoría de peso de 30 kg), sin descarnar ni dividir se carga en un tambor con 200 % de agua a 25 ° C, con 0,1 % de agente desengrasante (C_{12-15} alcohol etoxilado con 7 moles de etileno óxido por mol de alcohol) y 0,2 % de un agente desencalado basado en amonio (cloruro de amonio y sulfato de amonio) y agente agitador y 0,5 % del agente desencalante basado amonio antes mencionado se carga en el tambor y se agita continuamente durante 15 minutos. Se añadieron otros 0,5% de amonio basado en el agente desencalante y 0,8 % de una mezcla de 70% de ácido bórico y 30 % de ácidos orgánicos mixtos (adípico, glutárico y succínico en partes iguales) y la agitación se lleva a cabo durante 90 minutos. El pH es 7,8 y la sección transversal de la piel es incolora a la solución de indicador de fenoltaleína. Se añade 0,6 % de Feliderm® Bate PB1 p y se continúa la agitación durante 30 minutos, luego el baño se drena. Se añade el 300 % del agua y la agitación se lleva a cabo durante 15 minutos a 35 ° C, después del baño se drena. $T_S = 55$ ° C.

25 b) Curtido

- 30 Se añade un nuevo baño de 50 % de agua a 20 ° C. El pH se mide y se ajusta a 8. Se añade 20 % de la Composición 3 de acuerdo con el Ejemplo 3 y la agitación se lleva a cabo durante 60 minutos, a continuación, el baño se calienta a 30 ° C y el agitado continuó durante la noche a 30 - 35 ° C. Luego el baño se drena. Se añade 300 % de agua a 20 ° C y se agita continuamente durante 20 minutos.

35 Si se desea se añade 0,2 % de Preventol® WB en los últimos 300 % de agua. Luego el baño se drena, el cuero se descarga y extiende. La temperatura de contracción T_S es de 68 ° C.

c) Curtido complementario

- 40 Se añade 300% de agua y se agita durante 20 minutos. 1% de sintano basado en dihidrohidifenilsulfona sulfonametilado sometido a reacción con formaldehído se añade para el curtido complementario y se continúa agitando durante 120 minutos y luego el baño se drena. Se añade 300 % de agua a 20 ° C y se continúa la agitación durante 30 minutos, luego el baño se drena, el cuero se descarga y se extiende. $T_S = 70$ ° C

El cuero así obtenido es escurrido y afeita a 2.0 a 2.2.1 mm.

45 Ejemplo de aplicación D

a) Desencalado y maceración:

- 50 Una piel bovina encalada (piel de toro español de la categoría de peso de 30 kg), encarnado y sin dividir se carga en un tambor con 200 % de agua a 25 ° C, con 0,1 % de agente desengrasante (C_{12-15} alcohol etoxilado con 7 moles de etileno óxido por mol de alcohol) y 0,2% de un agente desencalante en base de amonio (cloruro de amonio y sulfato de amonio) y se agita durante 20 minutos. A continuación, el baño se drena, se prepara un baño fresco con 50 % de agua a 35 ° C, 0,1 % del agente de desengrasante mencionado anteriormente y 0,5% del agente desencalante anteriormente mencionado en base de amonio se carga en el tambor y se agita durante 15 minutos. Se añadieron otros 0,5 % de agente desencalante basado en amonio y 0,8 % de una mezcla de 70 % de ácido bórico y 30 % de ácidos orgánicos mixtos (adípico, glutárico y succínico a partes iguales) y la agitación se lleva a cabo durante 90 minutos. El pH es 7,8 y la sección transversal de la piel es incolora a la solución de indicadora de fenoltaleína. Se añade 0,6 % de Feliderm® Bate PB1 p y la agitación se continúa durante 30 minutos y luego el baño se drena. Se añade el 300 % del agua y la agitación se lleva a cabo durante 15 minutos a 35 ° C después del baño se drena. $T_S = 55$ ° C.

60

b) Curtido

5 Se añade un nuevo baño de 50 % de agua a 20 °C. El pH se mide y se ajusta a 8. Se añade 20 % de la Composición 2 de acuerdo con el Ejemplo 2 y la agitación se lleva a cabo durante 60 minutos, a continuación, el baño se calienta a 30 ° C, se añade 1 % de resina de poliácridatos y se continúa la agitación durante la noche a 30 - 35 ° C. Luego el baño se drena. Se añade 300 % de agua a 20 ° C y se continúa agitando durante 20 minutos.

Si se desea se añade 0,2% de Preventol® WB en el último 300% de agua

10 El baño se ajusta entonces a pH 9.0-10.0 con carbonato de sodio y se agita durante 2 horas. A continuación, el pH se ajusta a 4,0 con ácido fórmico y se continúa la agitación, durante 7 - 8 horas a 40 - 45 °C.

Luego del baño se drena, el cuero se descarga y se extiende. La temperatura de contracción T_S es de 77 ° C.

15 Ejemplo de aplicación E

El cuero obtenido en el Ejemplo de aplicación C es recurtido, teñido y engrasado como sigue: El cuero se carga en el tambor, 200 % de agua a 25 ° C y luego 0,3% de agente desgrasante (C₁₂₋₁₅ alcanol etoxilado con 7 moles de etileno se añadió óxido por mol de alcanol), el tambor está encendido y la agitación se lleva a cabo durante 20 minutos. Se añade ácido acético 0,5 %, diluido 1:10 y se continúa la agitación durante 20 minutos. El pH es 4,5 y la sección transversal de la piel se vuelve verde mediante el ensayo con indicador verde de bromocresol. El baño se drena. Se prepara otro con 100 % de agua a 25 ° C y luego se añaden 1,6 % de agente de impregnación con grasa (aceite de pescado sulfitado-oxi) y se continúa la agitación durante 20 minutos. 5% de un sintano recurtido basado en dihidroxidifenilsulfona sulfometilado se hace reaccionar con formaldehído y 5% de un sintano fenólico (producto de reacción de fenol sulfonado con formaldehído y urea) se añaden y la agitación se lleva a cabo durante 2 horas. Se permite en el baño hincharse durante la noche con agitación intermitente durante 5 minutos cada hora, a continuación, 0,5% de ácido fórmico diluido se añade 1:10 y se realiza la agitación, durante 20 minutos, a continuación, el baño se drena y el cuero se lava con 200 % de agua. El baño se drena. Se añadió 100 % de agua a 50 ° C seguido por 5 % de agentes engrasantes (3,5 % alquilsulfosucinato y se continúa 1,5 % oxisulfitado aceite de pescado) y se agita durante 1 hora. Después de la adición de 0,5% de ácido fórmico la agitación se lleva a cabo durante 20 minutos y luego el baño se drena. El cuero se enjuaga durante 5 minutos con 200 % de agua a 20 ° C. El baño se drena. Se añade 50 % de agua a 20 ° C y 5 % del colorante negro CI ácido Negro 210 y la agitación se continúa durante 1 hora, a continuación, en 200 % de agua a 50 ° C se añade 1 % de ácido fórmico y se continúa agitando durante 10 minutos, luego se añade un 1 % de ácido fórmico y la agitación se lleva a cabo durante 20 minutos, a continuación, el baño se drena. 200 % de agua a 20 ° C y se añadió 1,5 % de un surfactante catiónico 2-(8-heptadecenilo)4,5- dihidro-1,3-bis (2-hidroxietyl) cloruro de -1H-imidazolio, la agitación se lleva a cabo durante 15 minutos, a continuación, el baño se drena y el cuero se descarga. Después de 24 horas, está disponible, se seca al vacío a 60 ° C durante 2 minutos, se cuelga seco y se estaca. Se obtiene un cuero teñido de negro de propiedades satisfactorias.

40 Mediante el empleo de 2 % del colorante marrón C.I. Marrón Ácido 237 en lugar del 5 % del colorante negro CI Negro Ácido 210, se obtiene un cuero teñido de color marrón de propiedades satisfactorias.

Análogamente como el cuero del Ejemplo de aplicación C también los cueros obtenidos de acuerdo con cada uno de los Ejemplos de Aplicación A, B y D son recurtidos, engrasados y teñidos de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo de aplicación E.

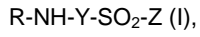
45 En los Ejemplos de aplicación anteriores se obtienen cueros de calidad comercial satisfactoria, en particular, con firmeza de flor satisfactoria, textura y consistencia (por ejemplo, como resultado de algunas propiedades típicas como la resistencia a la tracción, la carga de rotura y resistencia al desgarrar por costura), la suavidad, la solidez y la apariencia general. En los ejemplos de teñido se obtienen además cueros teñidos de propiedades satisfactorias, en particular, la sombra, la penetración de tinte, rendimiento del color y solidez de la tintura.

50

Reivindicaciones

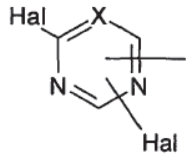
1. Un proceso de curtido sin metales para la producción de cuero, pieles de especies pequeñas o pieles curtidos, que comprende la etapa de curtido de cuero, pieles de especies pequeñas o pieles macerados, con un agente de curtido (A), siendo el agente de curtido (A) al menos un compuesto de fórmula (I),

5

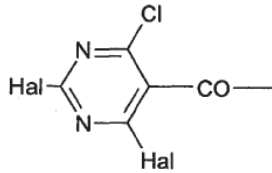


en donde

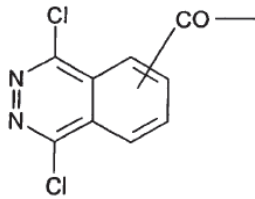
10 R significa un radical de fórmula



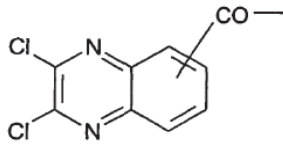
(Ia),



(Ib)



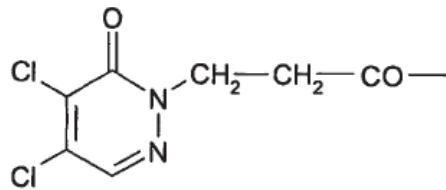
(Ic),



(Id),

15

o



(Ie),

20

en donde

Hal significa flúor o cloro,

X significa N o CR1,

Y significa un puente de hidrocarbónico alifático, aralifático o aromático que puede estar opcionalmente interrumpido por un heteroátomo o grupo heteroatómico,

5 Z significa vinilo, β -cloroetilo, β -fosfatoetilo o β -sulfatoetilo

R1 significa hidrógeno o Cl,

en un baño de curtido, el baño de curtido que tiene un pH de 6 a 10 en el comienzo de la etapa de curtido.

10 **2.** Un proceso de curtido de acuerdo con la Reivindicación 1, en donde los cueros o pieles de especies pequeñas o pieles macerados se someten a curtido con (A) sin descarnado previo.

3. Un proceso de acuerdo con la Reivindicación 1, en donde a los cueros, pieles de especies pequeñas o pieles macerados que han sido tratadas con baño ácido, se les retira el baño ácido a un pH entre 6 a 10 antes del curtido con (A).

15 **4.** Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 3, en el que el agente de curtido (A) se emplea en forma de una composición acuosa (T) libre de compuestos de metal con actividad de curtido.

20 **5.** Un proceso de acuerdo con la reivindicación 4, en donde la composición (T) es una composición (T1), la composición (T1) comprende además un surfactante (B) y/o una solución reguladora (C₁) para mantener un pH ácido a neutro.

6. Un proceso de acuerdo con la Reivindicación 5, en donde la composición (T1) comprende además un agente (D) para proteger contra la acción dañina de microorganismos y/o un espesante a base de polisacárido (E).

25 **7.** Un proceso de acuerdo con la Reivindicación 6, en donde la composición acuosa (T1) comprende (E).

8. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 7, en donde el baño de curtido comprende una solución reguladora (C2) para lograr un pH casi neutro a básico al comienzo de la etapa de curtido.

30 **9.** Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 8 para la producción de cuero, peletería o piel curtido sin metales, en el que la etapa de curtido con el agente de curtido (A) es un precurtido, un curtido principal o un curtido completo o un precurtido y un curtido principal.

35 **10.** Un proceso de acuerdo con la Reivindicación 9, en donde un agente de curtido no mineral (F), que es diferente del agente de curtido (A) tal como se define en la reivindicación 1, se utiliza antes, después o junto con el agente de curtido (A) en precurtido, en el curtido principal o en la totalidad del curtido, o en combinación con el agente de curtido (A) en la totalidad de curtido.

40 **11.** Un proceso de acuerdo con la reivindicación 10, en donde el agente de curtido no mineral (F) se selecciona del grupo que consiste de

(F1) un agente de curtido vegetal,

(F2) un sintano,

(F3) una resina o polímero sintético, semisintético o natural,

(F4) un aceite natural del curtido o del aceite modificado,

45 (F5) una sal de ácido 4,6-dicloro-1,3,5-triazin-2-il-aminobenceno-mono- o di-sulfónico.

(F6) una oxazolidina de curtido,

y

mezclas de dos o más de los mismos.

50 **12.** Un proceso de acuerdo con la Reivindicación 9, en donde los sustratos se curten con el agente de curtido (A) en un proceso de curtido principal o completo y luego se someten a un proceso de curtido complementario con un agente de curtido no mineral (F) como se define en la reivindicación 10 u 11.

55 **13.** Un procedimiento según las reivindicaciones 10, 11, o 12 en donde el agente de curtido no mineral (F) se emplea en una cantidad más pequeña en comparación con la cantidad del agente de curtido (A).

14. Uso de la composición de curtido (T1) tal como se define en las reivindicaciones 5, 6 o 7 como agente de curtido (A) en un proceso de curtido tal como se define en una cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 13.

- 15.** Uso de los cueros, pieles de especies pequeñas o pieles curtidos producidos de acuerdo con un proceso como se define en cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 13 para su posterior procesamiento por al menos un tratamiento adicional seleccionado del grupo que consiste de
- 5 (a) recurtido con un agente de curtido no mineral (F) como se define en las reivindicaciones 10 u 11, que es diferente del agente de curtido (A) tal como se define en la reivindicación 1,
(b) engrase,
(c) el teñido, y
(d) de acabado
- 10 **16.** Uso de los cueros, pieles de especies pequeñas y pieles curtidos producidos de acuerdo con un proceso como se define en cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 13 para su posterior procesamiento, mediante un tratamiento que comprende además el recurtido con un agente de curtido no mineral (F) como se define en las reivindicaciones 10 u 11.
- 15 **17.** Uso de los cueros, pieles de especies pequeñas o pieles curtidos producidos de acuerdo con un proceso como se define en cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 13, para su posterior procesamiento por un tratamiento que comprende además el recurtido con el agente de curtido no mineral (F) como se define en las reivindicaciones 10 u 11, engrase y opcionalmente teñido y/o acabado.
- 20 **18.** Cuero, pieles de especies pequeñas o pieles curtidos obtenibles por un proceso de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones de 1 a 13.