

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 526 524**

51 Int. Cl.:

C14C 3/26 (2006.01)

C14C 3/28 (2006.01)

C07D 403/10 (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 11776109 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.11.2014** **EP 2638180**

54 Título: **Curtido no metálico**

30 Prioridad:

11.11.2010 EP 10014484

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

13.01.2015

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 2 526 524 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 no metálico

5 En la producción de cuero, el proceso de curtido es de importancia decisiva para las propiedades y la 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 convencional y ampliamente extendida de curtido que es fácilmente factible a escala industrial en la mayoría de diversos tipos de pieles y cueros, y proporciona cueros curtidos con propiedades satisfactorias (tales como altas temperaturas de contracción T_s , flexibilidad y aplicabilidad para el procesamiento posterior tal como neutralización, recurtido, engrase, teñido, acabado).

Sin embargo los agentes de curtido basados en cromo y los curtidos se consideran poco amigables con el medio ambiente y por lo tanto se desea proporcionar otros métodos de curtido.

15 En el documento WO 02/50313 A2 se ha propuesto añadir ciertas enzimas derivadas de lacasa al baño de curtido con agentes de curtido vegetal o sintético y después añadir un agente oxidante. Sin embargo esto añade algunas etapas adicionales en el curtido, y adicionalmente requiere un control preciso particular de la actividad de la enzima.

20 En el documento WO 94/10345 A1 se describe un curtido metálico donde en una primera etapa (a) el sustrato es pre-tratado con ciertos compuestos de la fórmula definida (1) que contiene dos sustituyentes seleccionados de carboxi e hidroxilo, 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 metálicos en etapa posterior (b).

25 En un artículo de Evans y otros en J.A.L.C.A. Vol. 82 (1987) páginas 88-95, mencionado en la introducción del documento WO 94/10345 A1 y que se refiere a un pre-tratamiento de ciertos sustratos de colágeno con ácidos 1,2-dicarboxílicos y posterior curtido 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 posterior curtido con sulfato de aluminio basificado. Además en este artículo, el pre-tratamiento se realiza con el fin de mejorar el curtido con el agente de curtido metálico (sulfato de aluminio basificado) en la etapa de curtido posterior.

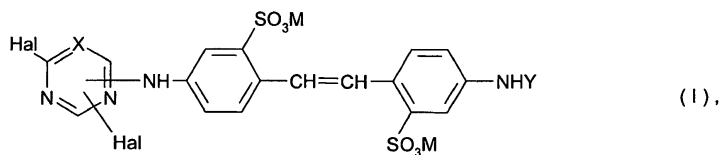
30 J. H. Bowes y C. W. Cater en el artículo "Crosslinking of Collagen" en J. Appl. Chem., 15 de julio de 1965, describen algunas pruebas de reticulación llevadas a cabo en colágeno de tendón de animales desnaturalizados (tendón de cola de canguro, KTT) con diversos compuestos de reticulación - que no tienen que actuar como curtientes completos en sí mismos - en particular difluorodinitrodifenilsulfona, diisocianatos, un número de aldehídos (formaldehído, glioxal, dialdehído malónico, dialdehído succínico, glutaraldehído, dialdehído adipico, acroleína y almidón de dialdehído), cloruro cianúrico y un número de derivados de cloruro cianúrico (derivado metoxi, clorhidrato de derivado amino, sal sódica de derivado de sulfonato, sal sódica del derivado de 5-sulfonaft-1-ilamino, y sal sódica de derivado de bis-4,4'-diaminostilbeno-2,2'-ácido disulfónico) - con el fin de evaluar su potencialidad de reticulación, y que podría combinarse con curtientes convencionales para mejorar la resistencia al deterioro debido al calor húmedo y la transpiración. Por último, a partir de sus mediciones concluyen que los aldehídos (glutaraldehído) parecen ser los más prometedores debido al número de reticulaciones y la estabilidad, mientras que los derivados del cloruro cianúrico serían menos útiles como agentes de reticulación en colágeno.

45 Sorprendentemente, ahora se ha encontrado que puede lograrse un curtido no metálico de calidad excepcional mediante el uso de los agentes de curtido definidos más abajo - particularmente, incluso como curtientes completos - y métodos de curtido, que además permiten omitir un piquelado como se lleva a cabo convencionalmente antes del curtido al cromo o curtido con aldehídos, a menos que sea necesario por otras razones, por ejemplo para desengrasar. La invención se refiere al proceso de curtido, a las composiciones definidas de agentes de curtido, al uso de los agentes de curtidos y sus composiciones, al cuero, la piel o el pellejo curtidos y su uso para un procesamiento posterior.

50 Como un proceso de curtido no metálico se entiende en la presente un curtido producido sin el uso de compuestos metálicos catiónicos que tienen actividad de curtido, es decir compuestos metálicos polibásicos, principalmente sales de cromo, aluminio, hierro, circonio o titanio, etc. Como un agente de curtido no metálico se entiende en la presente un agente de curtido que no comprende ningún compuesto metálico catiónico de actividad de curtido, es decir compuestos metálicos polibásicos, principalmente sales de cromo, aluminio, hierro, circonio o titanio, etc.

55 En lo sucesivo, alquilo significa alquilo lineal o ramificado, si no se indica de cualquier otra manera.

60 Por lo tanto la invención en primer lugar proporciona un proceso para la producción de cuero, pieles o pellejos curtidos mediante curtido no metálico, que comprende la etapa de curtir un cuero, piel o pellejo purgados, con un agente de curtido (A), el agente de curtido (A) es al menos un compuesto de la fórmula (I),



en donde

Hal significa cloro o flúor,

X significa N o CR

Y significa hidrógeno, alquilo de C₁₋₈-, alquilo carbonilo de C₁₋₄-, alquil-sulfonilo de C₁₋₄- o un radical de la fórmula (Ia),



o (Ib)

-(C₂₋₃ (Ib) alquilenoxi-O-)q-H

R significa hidrógeno o cloro,

Q es 1 a 10

y

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,

en un baño de curtido, el baño de curtido tiene un pH desde 6 a 10 al inicio de la etapa de curtido.

el agente de curtido (A) puede consistir de más de un compuesto de la fórmula (I). Si Y significa un radical de la fórmula (Ia) los dos símbolos X pueden tener el mismo significado o dos significados diferentes. Preferentemente al menos una de las dos X es nitrógeno. Hal preferentemente significa cloro.

Donde Y significa alquilo este es de preferencia alquilo de C₁₋₄-, con mayor preferencia metilo.

Donde Y significa alquil-sulfonilo de C₁₋₄ este es de preferencia metilsulfonilo.

Donde Y significa alquil-carbonilo de C₁₋₄ este es de preferencia acetilo.

En caso del agente de curtido (A) que contiene un radical de fórmula (Ib) este puede ser una mezcla de compuestos de la fórmula (I), en la que q también puede ser calcula y se expresa como un número promedio de unidades alquilenoxi en el

radical alquilenoxi de la fórmula (Ib) por compuesto de la fórmula (I), basado en todos los radicales de la fórmula (Ib) en la mezcla. En caso, que Y sea el radical de la fórmula (Ib), el agente de curtido (A) puede comprender además compuestos de la fórmula (I) con una distribución de longitudes de cadena del radical de la fórmula (Ib). En el caso que q sea de 2 a 10, el radical alquilenoxi de la fórmula (Ib) puede comprender además una mezcla de ambas unidades etilenoxi y unidades propilenoxi. Si q es de 2 a 10, entonces el radical de la fórmula (Ib) contiene preferentemente al menos dos unidades etilenoxi. En el caso de los compuestos de la fórmula (I) con $q > 5$, preferentemente al menos 40 % del número total de unidades alquilenoxi en el radical de la fórmula (Ib) son etilenoxi.

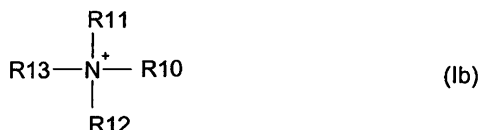
En el caso de que el agente de curtido (A) sea una mezcla de dos o más compuestos de la fórmula (I) donde Y en estos compuestos de la fórmula (I) en radicales de la fórmula (Ib), preferentemente el promedio de q de unidades alquilenoxi por compuesto de la fórmula (I) en la mezcla es de 1.0 a 10.0.

Preferentemente Y es hidrógeno, C_{1-4} -alquil-carbonilo o un radical de la fórmula (Ia). Con mayor preferencia acetilo o un radical de la fórmula (Ia).

Si Y no es un radical de la fórmula (Ia), es preferentemente acetilo.

Cuando M es un catión de metal alcalino o un catión de amonio, entonces este 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.

Preferentemente, 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 sodio. Preferentemente, el catión de amonio es un catión de la fórmula (Ib),



en donde

R10, R11, R12 y R13 son iguales o diferentes e independientemente uno del otro seleccionados del grupo que consiste en H, C_{1-4} -alquil, C_{2-3} -hidroxialquilo y bencilo, con la condición de que sólo uno de los cuatro sustituyentes R10, R11, R12 y R13 pueden ser H.

Preferentemente,

R10 es H o alquilo de C_{1-4} , y

R11, R12 y R13 son iguales o diferentes e independientemente uno del otro seleccionados del grupo que consiste en alquilo de C_{1-4} , C_{2-3} -hidroxialquilo; o

R10, R11, R12 y R13 son iguales o diferentes e independientemente uno del otro son alquilo de C_{1-4} ; o

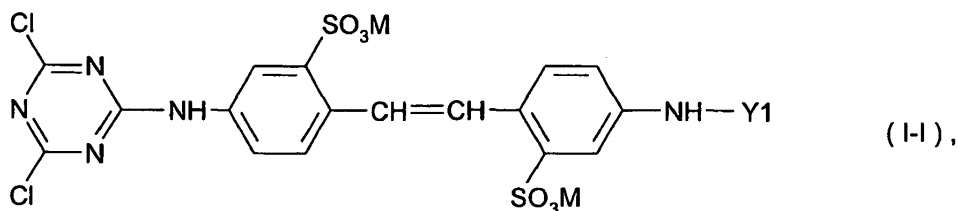
R10, R11 y R12 son iguales o diferentes e independientemente uno del otro son C_{1-4} -alquilo o C_{2-3} -hidroxialquilo, y R13 es bencilo.

con mayor preferencia, el catión de amonio se selecciona del grupo que consiste en monohidrogen-tri(C_{2-3} -alcanol)-amonio, tetra(C_{1-4} -alquil)-amonio, tri(C_{1-4} -alquil)-mono(C_{2-3} -alcanol)-amonio, di(C_{2-3} -alcanol)-di(C_{1-4} -alquil)-amonio, mono(C_{1-4} -alquil)-tri(C_{2-3} -alcanol)-amonio, monobencil-tri(C_{1-4} -alquil)-amonio y monobencil-tri(C_{2-3} -alcanol)-amonio.

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

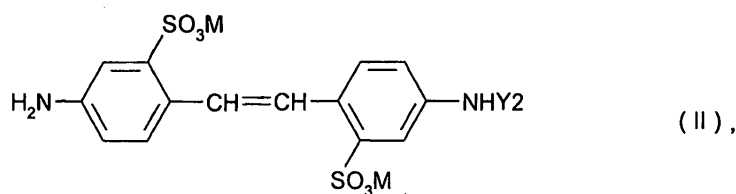
Más especialmente preferentemente, M es un catión de metales alcalinos, aun más especialmente de preferencia M es sodio.

Preferentemente, el compuesto de la fórmula (I) es un compuesto de la fórmula (I-I),



20 en donde Y1 es hidrógeno, acetilo o un radical de la fórmula (Ia) en la cual Hal es cloro, con mayor preferencia acetilo o un radical de la fórmula (Ia) en la cual Hal es cloro, y especialmente en donde el radical de la fórmula (Ia) es 4,6-dicloro-1,3,5-triazinilo-2.

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



40 en donde Y2 es hidrógeno, C₁₋₈-alquil, C₁₋₄-alquil-carbonilo, C₁₋₄-alquil-sulfonilo o un radical de la fórmula (Ia) o (Ib), con al menos un compuesto de la fórmula (III),



55 y, si Y2 es hidrógeno, opcionalmente un reactivo adecuado para introducir un radical C₁₋₈-alquilo, un radical C₁₋₄-alquil-carbonilo o C₁₋₄-alquil-sulfonilo o un radical de la fórmula (Ib), por ejemplo C₁₋₈-alquil haluro, óxidos de C₂₋₃-alquilenos (epóxidos) o el anhídrido o un haluro de un ácido C₁₋₄-alquil-carboxílico, con X, Hal y M que tienen la definición que se da anteriormente, además con todas sus modalidades preferidas.

60 Los compuestos de la fórmula (II) y (III) son conocidos o pueden ser producidos por métodos análogos a los métodos conocidos.

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

La reacción del compuesto de la fórmula (II) con el compuesto de la fórmula (III) o con alquil haluro o con un haluro de un ácido C₁₋₄-alquil-carboxílico puede llevarse a cabo en un medio acuoso, acuoso/orgánico u orgánico. Preferentemente, una solución o dispersión acuosa del compuesto de la fórmula (II) se mezcla con el alquil haluro o acilo haluro o compuesto de la fórmula (III). El haluro o el compuesto de la fórmula (III) están preferentemente en forma de un compuesto seco, una

solución o dispersión orgánica o una dispersión acuosa. Preferentemente, una solución o dispersión acuosa del compuesto de la fórmula (II) se añade a una dispersión acuosa del compuesto de la fórmula (III). En otra modalidad preferida, el alquil haluro seco, acilo haluros, anhídrido o compuesto de la fórmula (III) se agita en una solución o dispersión preferentemente acuosa del compuesto de la fórmula (III). La reacción se lleva a cabo preferentemente en presencia de una base u otro reactivo adecuado para la unión del ácido H-Hal.

El medio orgánico adecuado incluye por ejemplo etanol, isopropanol, acetona, metiletilcetona, dimetilsulfóxido, cloroformo, clorobenceno y tolueno. Preferentemente la reacción se lleva a cabo en medio acuoso.

Cuando Y es C₁₋₈-alquil, C₁₋₄-alquil-carbonilo, C₁₋₄-alquil-sulfonilo o un radical de la fórmula (Ib), la reacción con un reactivo adecuado para introducir un radical C₁₋₈-alquil, un radical C₁₋₄-alquil-carbonilo o C₁₋₄-alquil-sulfonilo o un radical de la fórmula (Ib), por ejemplo C₁₋₈-alquil haluro, óxidos de C₂₋₃-alquileo o el anhídrido o un haluro de un ácido C₁₋₄-alquil-carboxílico o un haluro de C₁₋₄-alquil-sulfonilo, puede llevarse a cabo antes o después de la reacción con un compuesto de la fórmula (III).

De acuerdo con un procedimiento preferido, un compuesto de la fórmula (II) en el cual Y₂ es hidrógeno primero se acila para introducir C₁₋₄-alquilcarbonilo o reaccionar con un compuesto de la fórmula (III) en el cual X es CR.

Preferentemente, 1.00 ± 0.05 mol del compuesto de la fórmula (III) por mol del compuesto de la fórmula (II) se usa para la introducción de un radical de la fórmula (Ia) o 2.00 ± 0.1 moles de compuesto de la fórmula (III) por mol de compuesto de la fórmula (II) se usa para la introducción de dos radicales de la fórmula (Ia). Cuando Y es C₁₋₈-alquil, C₁₋₄-alquil-carbonilo, C₁₋₄-alquil-sulfonilo o un radical de la fórmula (Ib), preferentemente se usa 1.00 ± 0.05 mol de un reactivo adecuado para introducir un radical C₁₋₈-alquil, un radical C₁₋₄-alquil-carbonilo o C₁₋₄-alquil-sulfonilo o un radical de la fórmula (Ib).

La concentración del compuesto de la fórmula (II) es por ejemplo de 2 a 70 % en peso, preferentemente 5 a 50 % en peso, el % en peso basado en el peso total de la mezcla de reacción que comprende el compuesto de la fórmula (II), (III) y el medio acuoso, acuoso/orgánico u orgánico; o respectivamente que comprende el compuesto de la fórmula (II), un reactivo adecuado para introducir un radical C₁₋₈-alquilo, un radical C₁₋₄-alquilcarbonilo o un radical de la fórmula (Ib), y el medio acuoso, acuoso/orgánico u orgánico.

Cuando el compuesto de la fórmula (II) se disuelve en un medio orgánico, su concentración es preferentemente alta, en particular cerca de la saturación para reducir al mínimo la cantidad de solvente a evaporar tras la terminación de la reacción.

La dispersión del compuesto de la fórmula (II) o del compuesto de la fórmula (III), preferentemente para la dispersión en agua, puede lograrse por agitación completa o por el uso de un surfactante (B) adecuado que actúa como un agente dispersante.

Para dispersar un compuesto de la fórmula (III) o un compuesto de la fórmula (II) en el que M es hidrógeno, preferentemente para dispersar en agua, el surfactante (B) puede emplearse en una concentración eficiente adecuada, por ejemplo en una relación en peso del surfactante (B) al compuesto de la fórmula (II) o al compuesto de la fórmula (III) preferentemente en el intervalo de 0.002:1 a 2:1, con mayor preferencia de 0.004:1 a 1:1, aun con mayor preferencia de 0.005:1 a 0.5:1.

Los compuestos de la fórmula (II) pueden usarse en forma de sal, la forma de sal es preferentemente una sal de metal alcalino del ácido sulfónico, con mayor preferencia una sal sódica. Los compuestos de la fórmula (II) en forma de sal son generalmente solubles en agua y se emplean adecuadamente en forma de una solución o dispersión acuosa (a concentraciones mayores que la correspondiente a la solución saturada), preferentemente en una cantidad de 2 a 70 % en peso, con mayor preferencia 10 a 50 % en peso, el % en peso se basa el en peso total de la solución o dispersión del compuesto de la fórmula (II). Preferentemente esta solución o dispersión contiene además un agente dispersante (B) como se mencionó anteriormente, en una concentración como se mencionó anteriormente adecuada para el compuesto dispersante de la fórmula (II) cuando este último se añade como un producto seco se agita en la solución.

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

Cuando Y es un radical de la fórmula (Ia) y q es de 2 a 10, la cantidad de surfactante (B) puede reducirse o el uso del surfactante (B) puede incluso omitirse.

El surfactante (B) es preferentemente seleccionado del grupo que consiste en

- (B1) surfactante no iónico,
- (B2) surfactante aniónico,

(B3) surfactante catiónico,
(B4) surfactante anfótero y

mezclas de estos,

- 5 con la condición de que el surfactante (B) no tiene un sustituyente capaz de reaccionar con el compuesto de la fórmula (II) en las condiciones de reacción elegidas, en particular, no tiene un grupo amino primario o secundario. Las mezclas preferidas son mezclas de (B2) con (B1) y/o (B4), de (B3) con (B1) y/o (B4) o de (B1) con (B4).
- 10 Preferentemente, el surfactante no iónico (B1) se selecciona del grupo que consiste en oligo- o poliglicoléteres de alcoholes alifáticos, oligo- o poliglicolésteres de ácidos carboxílicos alifáticos, amidas de ácido graso oxialquilatadas y ésteres parciales oxialquilatados de glicerol o sorbitol con ácidos grasos.
- 15 Preferentemente, la oxialquilación de las amidas de ácido graso y la oxialquilación de los ésteres parciales de glicerol o sorbitol con ácidos grasos conduce a cadenas de oligo- o poliglicoléter.
- 20 Preferentemente cualquier cadena de oligo- o poliglicoléter contiene 2 a 60, con mayor preferencia 2 a 24 unidades oxialquilenas que son unidades de oxietileno y opcionalmente oxipropileno, y preferentemente al menos 40 % molar, con mayor preferencia al menos 50 % molar son unidades de oxietileno y preferentemente, el surfactante no iónico (B1) contiene al menos dos unidades de oxietileno.
- 25 Preferentemente, el radical alifático lipofílico en el alcohol alifático, ácidos carboxílicos alifáticos, amidas de ácido graso y ácidos grasos contiene 8 a 24 átomos de carbono. El radical alifático puede ser saturado o insaturado (preferentemente contiene solamente un enlace doble) y puede ser lineal o ramificado, el ramificado preferentemente saturado.
- 30 Como ejemplos de alcoholes alifáticos se pueden mencionar alcohol laurilo, cetílico, mirístico, estearílico u oleílico, y los C₉₋₁₅-oxalcoholes.
- 35 Como ejemplos de ácidos carboxílicos alifáticos y de amidas de ácidos grasos se pueden mencionar el ácido o amida láurico, palmítico, mirístico, esteárico, behénico, aráquico u oleico.
- 40 El oligo- o poliglicoléteres de alcoholes alifáticos puede producirse por oxietilación y, si las unidades de oxipropileno están también presentes, la oxipropilación de los alcoholes alifáticos correspondientes.
- 45 Las amidas de ácido graso oxialquilatadas pueden producirse por ejemplo por oxietilación, y si las unidades de oxipropileno están también presentes, por la oxipropilación de las amidas de ácido graso correspondientes, por ejemplo de dietanolamida o diisopropanolamida de ácidos alifáticos.
- 50 Oligo- o poliglicolésteres y monoésteres de sorbitol pueden producirse por ejemplo por esterificación de un oligo- o poli-etileno correspondiente y opcionalmente -propileno-glicoléter o sorbitol. Los monoglicéridos pueden ser productos de saponificación parcial de los triglicéridos de origen natural correspondientes.
- 55 Preferentemente, el surfactante aniónico (B2) se selecciona del grupo que consiste en policarboxilatos aniónicos, ácidos grasos alifáticos en forma de sal (jabones), metiltauridos de ácidos grasos alifáticos y derivados aniónicos de surfactantes no iónicos, preferentemente de surfactante 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 ácidos fosfóricos de surfactantes no iónicos (B1), en particular en forma de sal de metal alcalino.
- 60 Los policarboxilatos aniónicos preferidos son poliacrilatos y polimetacrilatos.
- 65 Preferentemente, el surfactante catiónico (B3) se selecciona del grupo que consiste en derivados terciarios o preferentemente cuaternarios de aminas grasas, por ejemplo con 8 a 24 átomos de carbono en la cadena de amina grasa, y en la cual los sustituyentes del grupo amino terciario o un grupo amonio cuaternario son C₁₋₄ alquil (preferentemente metil o etil) o hidroxilo-C₁₋₄-alquil (preferentemente 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 de manera análoga como se mencionó anteriormente en los surfactantes no iónicos (B1). Como ejemplos de aminas grasas pueden mencionarse lauril, cetil, miristil, estearil u oleil amina y el grupo amino puede sustituirse 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 un grupo amonio cuaternario es oxialquilado este puede contener preferentemente un total de 2 a 40, con mayor preferencia 2 a 24 grupos alquilenoxi, preferentemente al menos 40 % molar del cual son etilenoxi y el resto son propilenoxi.

Los grupos amino terciarios son preferentemente protonados por ejemplo con ácido clorhídrico, fosfórico o C₂₋₂₀-, preferentemente C₂₋₅-alcanoico.

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

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

Preferentemente - en particular si en la fórmula (I) R1 significa hidrógeno - los surfactantes no iónicos (B1) se usan, con mayor preferencia los surfactantes no iónicos (B1) son compuestos de la fórmula (IV) (poliglicoléteres),



en donde

R³ significa C₈₋₂₄-alquilo o C₈₋₂₄-alqueno,

Z es seleccionado del grupo que consiste en -CH₂-CH₂-, -CH₂-CH(CH₃)-, -CH(CH₃)-CH₂- y combinaciones de estos, preferentemente de -CH₂-CH₂-, -CH₂-CH(CH₃)- y combinaciones de estos, r significa 2 a 60,

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

La reacción del compuesto de la fórmula (II) con el compuesto de la fórmula (III) se realiza preferentemente a una temperatura por debajo de 40 °C, con mayor preferencia de -10 a 40 °C, aún con mayor preferencia de -10 a +25 °C, especialmente preferentemente de 0 a 15 °C.

Preferentemente, la reacción del compuesto de la fórmula (II) con el compuesto de la fórmula (III) se lleva a cabo bajo condiciones de pH ácido a neutro, con mayor preferencia a un pH de 2 a 7, aun con mayor preferencia bajo condiciones ácidas, especialmente preferentemente a un pH de 2.5 a 6.

La reacción con un reactivo adecuado para introducir un radical C₁₋₈-alquilo, un radical C₁₋₄-alquil-carbonilo o un radical de la fórmula (Ib) puede llevarse a cabo análogamente a métodos conocidos, por ejemplo bajo condiciones de pH y temperatura como se mencionó anteriormente para la reacción con el compuesto de la fórmula (III).

La base u otro reactivo que se puede usar para la unión del ácido H-Hal y que pueden ser utilizados para el ajuste del pH durante la reacción del compuesto de la fórmula (II) con el compuesto de la fórmula (III), son preferentemente seleccionados del grupo que consiste en base de metales alcalinos, hidróxido de amonio cuaternario y carbonato.

La base de metales alcalinos es preferentemente seleccionada del grupo que consiste en hidróxido, carbonato y bicarbonato de litio, sodio y potasio y mezclas de estos.

El hidróxido amónico cuaternario y el carbonato son preferentemente seleccionados del grupo que consiste en hidróxido y carbonato de tetrametil-amonio, tetraetil-amonio y bencil-trimetil-amonio.

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

Un agente de curtido (A) que comprende más de un compuesto de la fórmula (I) puede ser producido mediante el uso de más de un compuesto de la fórmula (III) en la reacción del compuesto de la fórmula (II) con el compuesto de la fórmula (III), o mediante el uso de un compuesto de la fórmula (III) y un reactivo adecuado para introducir un radical C₁₋₈-alquilo, un radical C₁₋₄-alquil-carbonilo o un radical de la fórmula (Ib), o mediante mezcla física de más de un compuesto de la fórmula

(I). La mezcla física puede realizarse en forma seca y/o en forma disuelta o dispersada, preferentemente en forma disuelta o dispersada en agua.

5 El agente de curtido (A) puede usarse como tal, como se produce, preferentemente en forma seca o con mayor preferencia en la forma de una solución o dispersión acuosa.

10 De acuerdo con un aspecto particular de la invención, el agente de curtido (A) está en la forma de una composición acuosa (T) que está libre de cualquier compuesto basado en metales que tenga actividad de curtido, la composición acuosa (T) comprende el agente de curtido (A) y agua, y preferentemente comprende además el surfactante (B).

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

20 Con mayor preferencia, la composición (T) comprende de 2 a 70 % en peso, especialmente 10 a 50 % en peso, el % en peso basado en el peso total de la composición (T), del agente de curtido (A).

25 Cuando el surfactante (B) está presente en la composición (T), la relación de peso del surfactante (B) al agente de curtido (A) en la composición (T) es preferentemente de 0.001 a 1, con mayor preferencia de 0.002 a 0.4, aun con mayor preferencia de 0.005 a 0.1.

30 Preferentemente, en la composición (T), el surfactante (B) es el surfactante no iónico (B1). Si un surfactante aniónico, catiónico o anfótero (B2), (B3) o (B4) se usa, su cantidad es preferentemente de 0.001 a 10 % molar, el % molar con respecto a la cantidad molar total del agente de curtido (A). Con mayor preferencia el surfactante (B) es solamente el surfactante no iónico (B1). Si el surfactante (B2) es un policarboxilato, su cantidad es preferentemente < 5 % en peso, con mayor preferencia de 0.01 a 4 % en peso, aun con mayor preferencia de 0.05 a 2 % en peso, el % en peso se basa siempre en el peso total del agente de curtido (A).

35 La composición (T) tiene preferentemente un pH ácido a neutro, con mayor preferencia tiene un pH ácido. Para el ajuste de pH puede emplearse un tampón adecuado y la composición (T) por lo tanto preferentemente comprende un tampón (C1) para mantener un pH ácido a neutro, preferentemente para mantener un pH ácido, con mayor preferencia un pH de 1 a 7, aun con mayor preferencia para mantener un pH de 1 a 5.

40 El tampón (C1) es preferentemente seleccionado 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 de potasio y mezclas de estos, preferentemente una combinación de KH_2PO_4 o NaH_2PO_4 y Na_2HPO_4 o K_2HPO_4 .

45 La cantidad del tampón (C1) en la composición (T) se elige preferentemente de manera que se alcance el pH deseado mencionado anteriormente. La cantidad de tampón (C1) es preferentemente de 0.1 a 5 % en peso, el % en peso basado en el peso total de la composición (T).

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

50 Como agente (D) pueden emplearse productos disponibles comercialmente, que pueden emplearse en pequeñas concentraciones, particularmente, de acuerdo con las recomendadas comercialmente. La cantidad de agente de (D) en la composición (T) es preferentemente de 0 a 10 % en peso, con mayor preferencia de 0.01 a 10 % en peso, aun con mayor preferencia de 0.02 a 1 % en peso, el % en peso basado en el peso total de la composición (T).

55 De acuerdo con una característica particular adicional de la invención, las composiciones acuosas (T) pueden comprender además un espesante (E) basado en polisacárido.

60 Como espesante (E) pueden emplearse productos conocidos per se, particularmente gomas, carbohidratos, derivados de carbohidratos, por ejemplo pectinas y derivados hidrófilos de celulosa, que con agua forman soluciones viscosas (soluciones coloidales o verdaderas). Pueden haber gomas como las mencionadas que se pueden obtener por fermentación y opcionalmente modificación química de la exudados de plantas naturales, por ejemplo goma xantano, goma tragacanto, goma de guar, goma de carragenina, 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 papa), e hidroxietilcelulosa. Las gomas, carbohidratos y derivados de

carbohidratos además pueden modificarse químicamente, siempre que no contengan sustituyentes capaces de reaccionar con el agente de curtido (A) bajo condiciones de almacenamiento o aplicación, particularmente no contienen ningún grupo amino básico, especialmente ningún grupo amino primario o secundario.

- 5 El espesante (E) puede emplearse en una proporción menor en la composición (T), particularmente lo suficiente para ajustar la viscosidad de (T), de manera que todavía sea capaz de fluir. Cuando se emplea el espesante (E) en la composición (T), este se añade preferentemente a una concentración tal que la viscosidad de la composición (T) a 20 °C es preferentemente $\leq 50,000$ mPa·s, con mayor preferencia de 200 a 20,000 mPa·s, aun con mayor preferencia de 300 a 15,000 mPa·s, por ejemplo de 1,000 a 10,000 mPa·s. La viscosidad es la viscosidad rotacional Brookfield, de acuerdo con ASTM D 2669.
- 10 Preferentemente la cantidad de espesante (E) en la composición (T) es de 0 a 5 % en peso. Si (E) está presente, su concentración en (T) con mayor preferencia es de 0.1 a 5 % en peso, el % en peso basado en el peso total de la composición (T).
- 15 Las composiciones preferidas (T) son composiciones (T1) que comprenden, además del agente de curtido (A), surfactante (B) y/o tampón (C1), con mayor preferencia surfactante (B) o surfactante (B) y tampón (C1); preferentemente las 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, además con todas sus modalidades preferidas, en donde la composición (T) es una composición acuosa (T1) que comprende el agente de curtido (A) y que además comprende un surfactante (B) y/o un tampón (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, además 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 un tampón (C1) y que además comprende un agente (D) para proteger contra la acción dañina de microorganismos y/o un espesante (E) basado en polisacárido.
- 30 Preferentemente, la composición (T) es una composición (T1) que comprende de 2 a 70 % en peso, preferentemente 10 - 50 % en peso, de agente de curtido (A), el % en peso basado en el peso total de la composición (T1); surfactante (B) en una relación de peso de surfactante (B) a agente de curtido (A) de 0.001 a 1, con mayor preferencia de 0.002 a 0.4, aun con mayor preferencia de 0.005 a 0.1; tampón (C1) en una cantidad tal como para alcanzar un pH en la composición (T1) de 1 a 7, con mayor preferencia pH 1 a 5, preferentemente la cantidad del tampón (C1) es de 0.1 a 5 % en peso, el % en peso basado en el peso total de la composición (T1);
- 35 de 0 a 10 % en peso, preferentemente de 0.01 a 10 % en peso, con mayor preferencia de 0.02 a 1 % en peso, de agente (D), el % en peso basado en el peso total de la composición (T1), espesante (E) en una cantidad tal que la viscosidad de la composición (T1) a 20 °C (viscosidad rotacional Brookfield medida de acuerdo con ASTM D 2669) es $\leq 50,000$ mPa·s, preferentemente de 200 a 25,000 mPa·s, con mayor preferencia de 200 a 20,000 mPa·s, aun con mayor preferencia 300 a 15,000 mPa·s, especialmente el espesante (E) se usa en una cantidad de 0 a 5 %, con mayor preferencia de 0.1 a 5 % en peso, el % en peso basado en el peso total de la composición (T1); y el contenido de sustancia seca de la composición (T1) es preferentemente de 4 a 75 % en peso, con mayor preferencia en el intervalo de 10 a 60 % en peso, el % en peso basado en el peso total de la composición (T1).
- 40
- 45 El contenido de sustancia seca de (T) o (T1) pueden evaluarse de manera convencional per se, por ejemplo mediante el cálculo basado en las sustancias reaccionantes y los componentes empleados - en su mayoría por simple adición de las cantidades de las sustancias (expresadas en forma seca) añadidas para la producción de (T) o (T1) y la resta de cualquier agua formada durante la reacción-, o, la que es la forma preferible, al restar el contenido de agua determinado de manera convencional, por ejemplo mediante valoración, por ejemplo valoración de Karl Fischer, del peso total de (T) o (T1).
- 50
- 55 Particularmente de manera preferente, la composición (T) o (T1) es una composición (T2) que contiene el espesante (E), preferentemente en una cantidad de ≥ 0.1 % en peso, con mayor preferencia de 0.1 a 5 % en peso de (E), el % en peso basado en el peso total de la composición (T2). La viscosidad de la composición (T2) a 20 °C (viscosidad rotacional Brookfield medida de acuerdo con ASTM D 2669) está preferentemente en el intervalo de 200 a 20,000 mPa·s, con mayor preferencia 300 a 15,000 mPa·s.

Esta composición (T2) es de una estabilidad satisfactoria y es adecuada para el almacenamiento y transporte y puede usarse directamente. Puede diluirse fácilmente con agua y puede dosificarse directamente en el tambor de curtido, si se desea.

- 5 Como sustrato para el tratamiento con un agente de curtido (A), particularmente para el curtido, puede usarse cualquiera de los cueros, pieles y pellejos animales convencionales como los empleados generalmente para el curtido, por ejemplo cueros de vaca, ternera o búfalo (por ejemplo también como cueros divididos), pieles de cabra, oveja o cerdo, pieles y pellejos de ante; pero además otros cueros y pieles por ejemplo de otros mamíferos (burrito, camello, lama, canguro, wallaroo (canguro grande), wallaby (canguro pequeño)), reptiles (serpientes, lagartos), peces (tiburones) o aves (avestruz), pieles con lana y pieles con pelos, pueden usarse en el proceso de la invención.
- 10 Los sustratos purgados (cueros, pieles o pellejos de animales) pueden haberse procesado en la ribera antes del curtido, es decir recortado, remojado, encalado, desencalado y purgado de manera convencional. Antes de desencalar, los cueros, pieles o pellejos encalados usualmente se descarnan y, si es necesario, se dividen y opcionalmente se eliminan los pelos, se afeitan, etc. y, si es necesario, se elimina la grasa y/o se depilan.
- 15 Los cueros, pieles y pellejos purgados para usarse como sustratos en el proceso de la invención pueden haberse producido de manera convencional, en la ribera, particularmente al desencalar los sustratos encalados y purgados, mediante el uso de agentes conocidos para cada una de las etapas de procesamiento mencionadas.
- 20 El desencalado puede haberse llevado a cabo de manera convencional con compuestos conocidos tales como ácidos, sales de amonio de ácidos carboxílicos alifáticos de bajo peso molecular, sulfato amónico o fosfato sódico. Opcionalmente la composición de desencalado puede contener una enzima por ejemplo como se menciona más abajo, de manera que, si se desea, el purgado y el desencalado pueden combinarse al menos en parte.
- 25 Para la purga pueden emplearse composiciones de purga proteolíticas conocidas, particularmente en la forma de composiciones de purga basadas en enzimas proteolíticas convencionales, principalmente proteasas bacterianas, proteasas fúngicas, y enzimas pancreáticas. Ocasionalmente pueden emplearse además otras enzimas, tales como lipasas, amilasas y también otras hidrolasas. Se prefiere una enzima pancreática sola o en mezcla con otras enzimas (por ejemplo lipasas, amilasas y también otras hidrolasas). Las formas comerciales de tales enzimas pueden formularse junto con otros componentes, especialmente con algunos portadores minerales, sacáridos o polisacáridos y/o un hidrótrofo. Para el propósito de la invención son adecuados los sustratos purgados convencionalmente con composiciones de purga basadas en enzimas pancreáticas.
- 30 Las composiciones de purga anteriores son, particularmente, de una actividad óptima en el intervalo de pH débilmente básico, más particularmente a un pH básico ≤ 11 , y por consiguiente el pH del sustrato purgado está preferentemente en el intervalo débilmente básico, particularmente un pH en el intervalo de 7.5 a 11, con mayor preferencia 7.5 a 10.
- 35 Cuando el sustrato se ha desencalado con ácidos, pueden usarse además soluciones de purga ácidas, por ejemplo pepsinas por ejemplo en la forma de una solución de 2% de pepsina en agua y a un pH en el intervalo de 3 - 4.
- 40 El proceso de curtido de la invención se basa en un curtido verdadero con el agente de curtido (A) que conduce a cueros, pieles y pellejos con propiedades características del curtido verdadero, tales como reducción o eliminación de la capacidad de hinchamiento, reducción de la deformabilidad y aumento de la firmeza, disminución de la contracción en volumen, superficie y espesor por secado, e incremento de la porosidad de la textura de la fibra, y además, aumento de la temperatura de contracción y la firmeza de la fibra de colágeno al agua caliente, y a no podrirse.
- 45 Como una "etapa" en el proceso de curtido de acuerdo con la invención, se entiende cualquier etapa de curtido en un proceso de curtido donde el agente de curtido (A) actúa sobre el sustrato no curtido o no totalmente curtido, es decir pre-curtido, curtido principal, o curtido total o completo (que incluye además un curtido combinado). Por lo tanto el agente de curtido (A) puede emplearse para el pre-curtido, el curtido principal, o el curtido total (es decir completo) o para ambos el pre-curtido y el curtido principal, y para curtidos combinados. El uso del agente de curtido (A) como un agente de curtido total o tanto como un agente de pre-curtido y un agente de curtido principal es, sin embargo, el aspecto más relevante de la invención.
- 50 El proceso de curtido de la invención - que puede ser un curtido en una etapa, es decir un curtido total, o un curtido en dos etapas, es decir un pre-curtido seguido por un curtido principal, o un curtido combinado - puede llevarse a cabo directamente después de la purga.
- 55 El proceso de curtido con el agente de curtido (A) de la invención puede llevarse a cabo en un medio acuoso, acuoso/orgánico u orgánico; el medio orgánico adecuado incluye por ejemplo etanol, isopropanol, acetona, metiletilcetona, dimetilsulfóxido, cloroformo, clorobenceno y tolueno. Preferentemente este se lleva a cabo en un baño acuoso, por ejemplo a una longitud de baño de 30 a 400 % en peso de agua, preferentemente 40 a 200 %, con la máxima preferencia 40 a 100

%, el % en peso basado en el peso de la pulpa o (si el cuero ha sido dividido) el sustrato dividido, y a temperaturas preferentemente de 10 a 50 °C, con mayor preferencia de 10 a 40 °C, aun con mayor preferencia de 15 a 40 °C. Preferentemente el curtido comienza a una temperatura de 10 a 35 °C, con mayor preferencia de 15 a 30 °C, y al final la temperatura se deja elevar preferentemente 5 a 20 grados, con mayor preferencia 8 15 grados, hasta una temperatura final de 20 a 40 °C, preferentemente de 25 a 40 °C.

Para el proceso de curtido de la invención el agente de curtido (A) se añade en el baño de curtido a una concentración eficiente, preferentemente de 0.5 a 20 % en peso, con mayor preferencia de 1 a 10 % en peso, el % en peso basado en el peso de la pulpa o el sustrato dividido. El agente de curtido (A) se puede añadir en forma seca o preferentemente en forma de una composición acuosa, preferentemente como se mencionó anteriormente como una composición (T).

Con particular preferencia un surfactante, particularmente como se menciona anteriormente un surfactante (B), preferentemente un surfactante no iónico (B1), y/o un tampón (C2) para valores de pH casi neutros a básicos, particularmente $\text{pH} \geq 6$, puede añadirse en el baño de curtido, en una relación de peso adecuada con el fin de lograr el pH deseado al inicio de la etapa de curtido.

Por lo tanto, otro aspecto preferido de la invención es un proceso de curtido como se describe anteriormente, además con todas sus modalidades preferidas, en donde el baño de curtido comprende un tampón (C2) para lograr un pH casi neutro a básico al inicio de la etapa de curtido.

Como tampones (C2) pueden emplearse tampones conocidos, preferentemente seleccionados del grupo que consiste en bicarbonato de sodio y/o de potasio, carbonato potasio y/o de sodio, hidrógeno fosfato de potasio y/o sodio, borato sódico y trishidroximetilaminometano. Preferentemente el tampón (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 emplear composiciones (T) como se describe anteriormente, que preferentemente ya contengan un surfactante (B) y opcionalmente además un agente (D) y/o un espesante (E). El tampón (C2) puede añadirse directamente al baño de curtido. Preferentemente el tampón (C2) se añade en un curtido de dos etapas antes de la etapa de curtido principal con el fin de ajustar el pH del baño de curtido principal. Las composiciones (T), particularmente las composiciones (T1), son bien eficientes para el curtido. La composición puede contener alguna cantidad de sal que resulta como un subproducto de la síntesis del compuesto de la fórmula (I) a partir de la reacción del compuesto de la fórmula (II) con un compuesto de la fórmula (III).

El proceso de curtido de la invención comienza a un pH de 6 a 10, preferentemente de 6 a 9, con mayor preferencia de 6.5 a 8.5, en particular es adecuado para inducir la reacción del agente de curtido (A) con el sustrato.

Durante el curtido, el pH disminuye gradualmente de forma espontánea en pocas unidades de pH, en particular de 1 a 4 pH unidades, a un pH en el intervalo de pH casi neutro a débilmente ácido, en particular a un pH de 7 a 3.5, preferentemente de 6.5 a 3.5. Por lo tanto el proceso puede llevarse a cabo bajo condiciones de auto-regulación de pH. Si se desea, sin embargo, la reacción de curtido puede influenciarse 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, preferentemente 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.

En el proceso de la invención el piquelado, en principio, no es necesario y puede omitirse en la mayoría de los casos. Por lo tanto, un objeto de la invención es además un proceso de curtido como se describe anteriormente, además en todas sus modalidades preferidas, en donde el cuero o piel o pellejo purgados se someten a curtido con un agente de curtido (A) sin piquelado previo.

Sin embargo, si se desea, por ejemplo con el fin de obtener una cierta consistencia del sustrato o si el sustrato será desengrasado en condiciones ácidas antes del curtido, puede llevarse a cabo un piquelado. El sustrato piquelado puede desengrasarse de manera convencional. Algunas veces los cueros disponibles comercialmente ya se han piquelado. Si el sustrato se ha piquelado, se despiquela adecuadamente antes del curtido con el fin de lograr 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, además con todas sus modalidades preferidas, en donde un cuero, piel o pellejo purgados y piquelados se despiquela a un pH en el intervalo de 6 a 10 antes del curtido con un agente de curtido (A).

Un proceso de despiquelado puede llevarse a cabo de manera adecuada para lograr valores de pH en el intervalo de 6 a 10, preferentemente 6 a 9, mediante el empleo de una cantidad correspondiente de una base para el despiquelado. El despiquelado puede llevarse a cabo de manera convencional mediante el uso de compuestos conocidos, por ejemplo bicarbonato y/o formiato de sodio y/o de potasio, 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 basado en el peso del sustrato descarnado o (si el cuero se ha dividido) dividido, a temperaturas en el intervalo de 10 a 30 °C y rotación en el tambor durante 60 minutos a 6 horas. Si se desea, por ejemplo para asegurar el despiquelado además en el interior del sustrato, el sustrato puede mantenerse en el baño de despiquelado por ejemplo al permanecer durante la noche, opcionalmente con una rotación intermitente del tambor, por ejemplo de 5 a 15 minutos cada hora.

Si el proceso de curtido se inicia en condiciones casi neutras, particularmente a un pH en el intervalo de 6 a 7.5, - especialmente cuando se usan sustratos piquelados y despiquelados -el pH puede mantenerse inicialmente también en este intervalo o puede aumentarse, para dar un pH en el intervalo de 6 a 9, mediante la adición de una base.

Si - como se prefiere - no se lleva a cabo un proceso de piquelado y despiquelado, el precurtido o curtido total pueden llevarse a cabo directamente sobre el sustrato purgado. El pH al inicio del proceso de curtido es preferentemente casi neutro a básico, particularmente en el intervalo de 6.5 a 10, preferentemente 6.8 a 9, y durante el tratamiento disminuye gradualmente de manera espontánea en unas pocas unidades de pH, particularmente en 1 a 4 unidades de pH, a un intervalo de pH casi neutro a débilmente ácido, particularmente 7 a 4, preferentemente 6.5 a 4.5. La temperatura está preferentemente en el intervalo de 10 a 40 °C, con mayor preferencia 15 a 35 °C. Más particularmente el curtido comienza preferentemente a 10 a 30 °C con mayor preferencia 15 a 25 °C, y al final de temperatura se deja elevar 5 a 20 grados, preferentemente 8 a 15 grados, a 20 a 40 °C, preferentemente 25 a 40 °C.

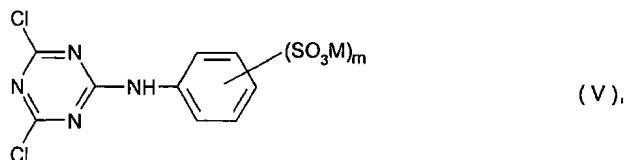
El proceso de curtido de la invención es muy simple y puede llevarse a cabo en un tiempo relativamente corto, particularmente, dentro de aproximadamente 5 a 24 horas, preferentemente 6 a 12 horas.

Después del curtido el baño de curtido agotado puede drenarse y el cuero, la piel o el pellejo curtidos pueden enjuagarse o lavarse por ejemplo de una a tres veces con agua (por ejemplo 100 a 600 % en peso de agua, preferentemente 250 a 400% en peso de agua, el % en peso basado en el peso del sustrato descarnado o (si la piel se ha dividido) dividido, al que, si se desea pueden añadirse algunos surfactantes convencionales, con el fin de favorecer el deslizamiento de la flor. Si se desea puede añadirse además un biocida, por ejemplo como se menciona anteriormente para (D), durante el proceso por ejemplo en el último baño de lavado, como un agente conservante para el cuero, o la piel o el pellejo curtidos resultantes.

Si se desea otro agente de curtido no mineral (F), que es diferente de (A), de carácter aniónico y/o etilénicamente insaturado y/o que contiene grupos de carácter básico puede aplicarse antes, después o junto con el agente de curtido (A) en el pre-curtido, en el curtido principal o en el curtido total, preferentemente para el pre-curtido antes de un curtido principal con (A), o en combinación con (A) en un proceso de curtido principal o total, y/o preferentemente para un curtido complementario después de un curtido principal o total con (A), o incluso para un recurtido.

(F) preferentemente se selecciona del grupo que consiste en

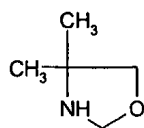
- (F1) un agente de curtido vegetal,
- (F2) un sintano,
- (F3) una resina o polímero sintético, semisintético o natural,
- (F4) un aceite natural de curtido o aceite modificado,
- (F5) un compuesto de la fórmula



en donde m es 1 o 2

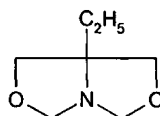
y M es como se definió anteriormente,

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



(VI)

y



(VII)

y
mezclas de dos o más de estos.

Como agentes de curtido vegetales (F1) pueden emplearse agentes de curtido vegetales conocidos, particularmente taninos basados en pirogalol o pirocatequina, por ejemplo valonea, mimosa, teri, tara, roble, pino, zumaque, quebracho y castaño.

Como sintanos (F2) pueden emplearse agentes de curtido sintéticos conocidos, particularmente los sintanos derivados de naftoles y/o fenoles sulfonados, y/o sulfonas o polímeros de sulfonas y/o fenoles sulfonados y/o naftoles sulfonados con formaldehído o acetaldehído y opcionalmente urea, entre los cuales se prefieren los productos basados en sulfona.

Como resinas o polímeros sintéticos o semisintéticos o naturales (F3) pueden emplearse por ejemplo poliácridatos, polimetacrilatos conocidos, copolímeros de anhídrido maleico y estireno, productos de la condensación de formaldehído con melamina o diciandiamida, ligninas y harinas naturales. Entre las resinas o polímeros sintéticos o semisintéticos o naturales (F3), aquellos de carácter aniónico (por ejemplo poliácridatos, polimetacrilatos, sulfonatos de lignina y copolímeros de anhídrido maleico y estireno) y que están libres de grupos amino básicos se designan en la presente como (F3-I).

Como aceites naturales o modificados (F4) pueden emplearse triglicéridos naturales conocidos, por ejemplo aceite de semillas de colza, aceites de pescado o sus derivados oxidados aceites de pescado sulfatados, sulfonados u oxi-sulfitados, o sus derivados oxidados, o sustitutos de estos.

Como compuestos (F5) pueden emplearse compuestos en los que m es 1 o 2, o mezclas de compuestos en los que m es 1 y m es 2.

El proceso de curtido con (A) puede llevarse a cabo como un curtido total, o como un pre-curtido antes de un curtido principal no metálico, que puede llevarse a cabo con un agente de curtido vegetal o con un agente de curtido sintético diferente de (A) - por ejemplo como se mencionó anteriormente como (F) - o también con un agente de curtido (A) de acuerdo con 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 llevado a cabo con (F) mencionado anteriormente. Cuando el curtido con (A) de la invención se lleva a cabo como un proceso de curtido principal posteriormente a un pre-curtido vegetal o a un pre-curtido sintético con sintanos, en caso necesario el pH puede ajustarse al valor deseado entre 6 y 10, por ejemplo mediante adición de un carbonato, bicarbonato o formiato metálico alcalino para el método de curtido de la invención.

De acuerdo con una característica particular de la invención, el agente de curtido (A) puede usarse en combinación con otro agente de curtido no mineral (F), preferentemente (F-I), donde (F-I) se selecciona del grupo que consiste en (F1), (F2) y (F3-I), por ejemplo en una relación de peso de (A) con respecto a (F-I) en el intervalo de 0.05:1 a 20:1, más particularmente de 2:1 a 10:1. La concentración de los agentes de curtido combinados puede ser como se desee para lograr un curtido definido, por ejemplo de 0.5 a 20 % en peso, preferentemente 1 a 10 % en peso, el % en peso basado en el peso del sustrato descarnado.

De acuerdo con una característica adicional particularmente preferida de la invención, los sustratos se curten primero en una o dos etapas con (A) y después se someten a un proceso de curtido complementario con un agente de curtido no-mineral (F), que preferentemente es (F-II), donde (F-II) se selecciona del grupo que consiste en (F1), (F2), (F3) y (F5). Como curtido complementario aquí se entiende una etapa de curtido adicional que se lleva a cabo después del curtido principal o total con (A), y que sustancialmente no modifica el tipo de propiedades características del cuero, la piel o el pellejo curtidos con (A), pero puede mejorar algunas de las propiedades del curtido típico. Típicamente se lleva a cabo con una cantidad más pequeña del agente de curtido complementario (F) en comparación con la cantidad del agente de curtido principal o total empleado (A), preferentemente 5 a 80 % en peso, preferentemente 10 a 60 % en peso de (F), el % en peso basado en el peso de la cantidad empleada de (A). Este curtido complementario favorablemente puede llevarse a cabo de manera secuencial al curtido con (A) bajo condiciones de temperatura como se mencionan anteriormente, por ejemplo 10 a 40 °C, en longitudes del baño preferentemente como se usaron para el curtido con (A), por ejemplo en el intervalo de 40 a 200 %

en peso de agua, el % en peso basado en el peso del sustrato descarnado o (si la piel se ha dividido) dividido, y bajo condiciones de pH como resultado del curtido con (A), preferentemente después de enjuagar con agua, usualmente este pH puede variar en el alcance de 4 a 7.

5 El curtido complementario con (F), preferentemente 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, piel o pellejo curtidos.

10 Al final del proceso de curtido, después de drenar el baño de curtido agotado o el baño de curtido complementario, el cuero, la piel o el pellejo curtidos pueden - si se desea - tratarse con uno o más aditivos convencionales, por ejemplo uno o más surfactantes, preferentemente como se mencionó anteriormente como (B), principalmente (B1) o (B3), para proteger la flor de daño por fricción, y/o con un agente conservante, preferentemente como se mencionó anteriormente como (D).

15 El cuero, las pieles o pellejos curtidos producidos de acuerdo con la invención, como se describe anteriormente, pueden tratarse adicionalmente de manera convencional, es decir pueden drenarse, secarse y tratarse mecánicamente como de costumbre para el almacenamiento y/o transportación.

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

El recurtido con (F) puede llevarse a cabo después de enjuagar, secar y opcionalmente tratar mecánicamente el cuero, la piel o el pellejo curtidos por ejemplo en el lugar donde se lleva a cabo el teñido.

25 El proceso de la invención puede llevarse a cabo en una forma sencilla y muy económica, ya que el piquelado y despiquelado pueden omitirse, y además el propio curtido puede llevarse a cabo con una cantidad mínima de agua, y además no es necesaria una etapa de neutralización - como de otra manera se lleva a cabo convencionalmente por ejemplo después del curtido metálico.

30 Mediante el proceso de la invención pueden lograrse cueros, pieles o pellejos curtidos libres de metales (particularmente cueros libres de metales "blancos húmedos") de propiedades sobresalientes, particularmente temperaturas de contracción, suavidad y consistencia, por ejemplo textura firme de la flor, y con firmeza satisfactoria, especialmente donde (A) o (T) respectivamente se emplean para un proceso de curtido principal o total. Si no se usan agentes de curtido vegetales en absoluto o si sólo se usan además agentes de curtido vegetales blancos a ligeramente amarillos, de acuerdo con la invención pueden lograrse cueros, pieles y pellejos "curtidos blancos no metálicos" particularmente, cueros "blancos húmedos" no metálicos, de alta calidad y de color propio muy ligero, es decir casi blanco. Donde además se usan agentes de curtido vegetales de color pardusco a rojizo, el tono de los cueros, pieles y pellejos curtidos resultantes será ligeramente más pardusco o rojizo de manera correspondiente. Donde (A) se emplea para curtido total o para pre-curtido y curtido principal y es seguida por (F), particularmente (F-II), para un curtido complementario, pueden lograrse aumentos adicionales de las temperaturas de contracción T_s .

40 Los cueros, pieles y pellejos curtidos producidos como se describe son adecuados para un tratamiento adicional de manera convencional, principalmente por recurtido y/o engrase y opcionalmente teñido y/o acabado. El engrase puede llevarse a cabo con agentes engrasantes conocidos. El recurtido se lleva a cabo preferentemente con (F). Al recurtirlos con (F) y engrasarlos, tras el secado pueden haberse producido cueros semiterminados de alta calidad. Para el teñido pueden emplearse tintes para cuero conocidos (por ejemplo como se define y, particularmente se enumeran en el "Índice de Colores editado por la Sociedad de Tintoreros y Coloristas y la Asociación Americana de Químicos y Coloristas Textiles") y pueden obtenerse teñidos con propiedades satisfactorias, principalmente penetración del color, rendimiento del color y firmeza. Con esos cueros, pieles o pellejos que son de un color propio muy claro, es decir casi blancos, como se mencionó anteriormente, pueden lograrse además teñidos de tonos delicados (tonos pastel) de muy agradable tono. Si se desea además para el acabado pueden emplearse agentes convencionales para el acabado del cuero.

55 Por lo tanto, otro objeto de la invención es el uso de los cueros, pieles o pellejos curtidos producidos de acuerdo con el proceso como se describe anteriormente, además con todas sus modalidades preferidas, para su posterior procesamiento mediante al menos un tratamiento adicional seleccionado del grupo que consiste en

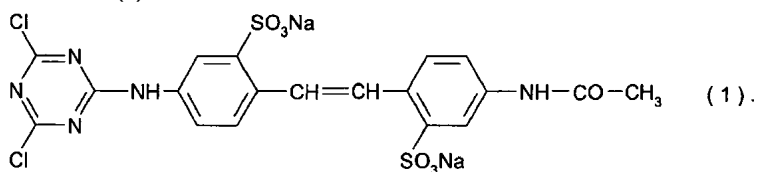
- (a) recurtido con un más agente de curtido no mineral (F), que es diferente del agente de curtido (A),
 - (b) engrase,
 - (c) teñido, y
 - (d) acabado.
- 60 preferentemente a y b y opcionalmente c y/o d.

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

5 EJEMPLOS

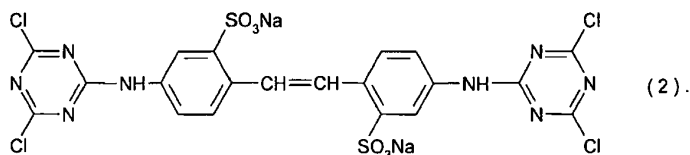
Ejemplo 1

En un reactor se cargan 500 ml de tetrahidrofurano y 50 g de ácido 4,4'-diaminoestilbeno-2,2'-disulfónico y se añaden 28 g de trietilamina lentamente, con agitación y manteniendo la temperatura por debajo de 50 °C. Se añaden 13.7 g de anhídrido acético durante 30 min manteniendo la temperatura por debajo de 50 °C. La agitación se continúa durante 2 horas a 30 - 40 °C y después se añade una solución de 34 g de bicarbonato sódico en 200 g de agua y se continúa con agitación vigorosa durante 30 min. Después la trietilamina y el tetrahidrofurano se evaporan al vacío (40 mmHg de presión residual) a 35 °C. Se cargan 150 ml de agua y 50 g de hielo en un reactor separado. Se añaden 24.8 g de cloruro cianúrico y 1 g de emulsionante (alcohol laurílico etoxilado/propoxilado) a 1 - 3 °C y la agitación se continúa a esta temperatura durante 15 minutos. En este punto, 50 g de hielo y la suspensión producida se añaden durante 40 - 50 minutos en el primer reactor manteniendo la temperatura por debajo de 4 °C y el pH a 2.5 - 3.5. 18 g de una solución acuosa de hidróxido sódico al 30% se añaden durante 2 - 3 horas manteniendo la temperatura por debajo de 10 °C y el pH a 2.5 - 3.5, y cerca del final de la adición del hidróxido sódico se deja que la temperatura suba a 14°C. Después se añade 1 g de bicarbonato sódico y se continúa la agitación durante 30 minutos. Se obtiene una dispersión de color blanco amarillento (Composición 1) que contiene el compuesto de la fórmula (1).



Ejemplo 2

3,000 g de agua se cargan en un reactor con agitación y enfriamiento a 1 a 3°C. A esta temperatura se añaden 854 g de ácido 4,4'-diaminoestilbeno-2,2'-disulfónico y 10 g del producto de la adición de 4 mol de óxido de propileno y 5 moles de óxido de etileno a 1 mol de alcohol laurílico y la agitación se continúa a 1 a 2 °C durante 10 minutos. Se añaden 500 g de hielo picado y 850 g de cloruro cianúrico y la agitación se continúa durante 10 a 15 minutos. En este punto 1,200 g de una solución acuosa al 30% en peso de hidróxido sódico, el % en peso basado en el peso de la solución, se añaden en el transcurso de 3 a 4 horas manteniendo la temperatura por debajo de 10 °C y el pH en el intervalo de 2.5 a 3.0. Cerca del final de la adición de la solución de hidróxido sódico se deja que la temperatura suba a 14 °C. Cuando se completa la adición de la solución de hidróxido sódico, se añaden 25 g de bicarbonato sódico y la agitación se continúa durante 30 minutos. Se obtiene una dispersión de color blanco amarillento (Composición 2) que contiene el compuesto de la fórmula (2).

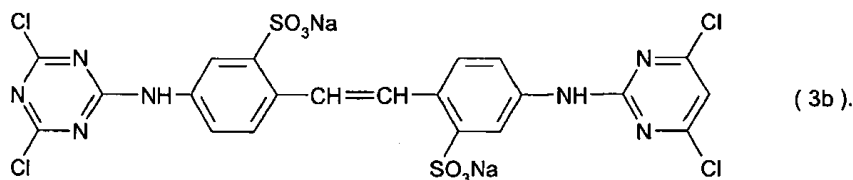
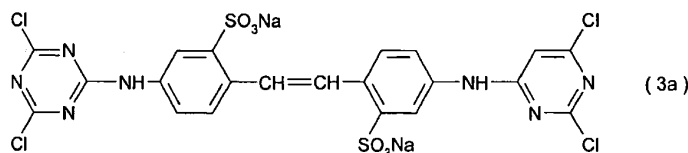


Ejemplo 3

2,000 g de agua, 854 g de ácido 4,4'-diaminostilbeno-2,2'-disulfónico, 10 g del producto de adición de 4 moles de óxido de propileno y 5 moles de óxido de etileno para 1 mol de alcohol laurílico y 422 g de 2,4,6-tricloro-1,3-pirimidina se cargaron en un reactor con agitación y la agitación continuó durante 10-15 minutos. 900 g de una solución de hidróxido sódico acuosa al 30 % en peso, el % en peso basado en el peso de la solución, se añaden en el transcurso de 7 horas manteniendo la temperatura entre 25 y 35 °C y el pH en el intervalo de 6.0 a 7.0.

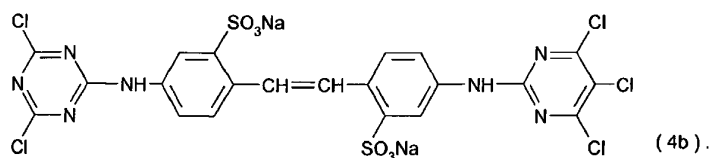
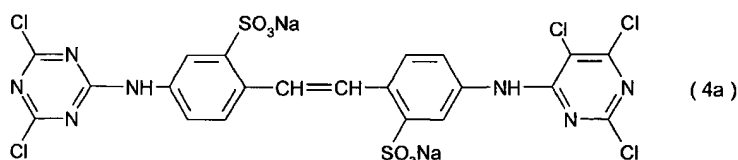
En un reactor separado se cargan 1000 g de agua y se enfrían a 1 - 3 °C. Se añaden 425 g de cloruro cianúrico y la

agitación se continúa a 1 - 2 °C durante 10 minutos. Se añaden 500 g de hielo y la mezcla producida en el primer reactor se añade durante 40 - 50 minutos manteniendo la temperatura por debajo de 4 °C y el pH en el intervalo de 2.5 - 3.5. Al final de la adición, 300 g de una solución acuosa al 30 % en peso de hidróxido de sodio, el % en peso basado en el peso de la solución, se añaden en el transcurso de 2 a 3 horas manteniendo la temperatura por debajo de 10 °C y el pH en el intervalo de 2.5 a 3.5. Cerca del final de la adición de la solución de hidróxido sódico se deja que la temperatura suba a 14 °C. Cuando se completa la adición de la solución de hidróxido sódico, se añaden 25 g de bicarbonato sódico y la agitación se continúa durante 30 minutos. Se obtiene una dispersión de color blanco amarillento (Composición 3) que contiene los compuestos de las fórmulas (3a) y (3b).



Ejemplo 4

Ejemplo 3 se repite con la diferencia de que en lugar de 422 g de 2,4,6-tricloro-1,3-pirimidina se emplea la cantidad equivalente de 2,4,5,6-tetracloro-1,3-pirimidina. Se obtiene una dispersión de color blanco amarillento (Composición 4) que contiene los compuestos de las fórmulas (4a) y (4b).



Ejemplo 5

1,000 g de la composición 1 obtenida de acuerdo con el Ejemplo 1 se prefijan a 20 a 25 °C y 10.2 g de hidrógeno fosfato disódico, 8.7 g de hidrógeno fosfato monosódico y 2.0 g de NIPACIDE® BIT 20 (un biocida comercial basado en 1,2-benzotiazolin-3-ona de Clariant, Suiza) se añaden con agitación. Se obtiene una dispersión de color blanco amarillento (Composición 5).

Ejemplo 6

100 g de agua se calientan a 50 a 55 °C. A esta temperatura se añaden 4 g de hidroxietilcelulosa (que tiene una viscosidad de su solución al 2 % de 5,500 mPa s a 25 °C y un pH de 7.0) y la agitación se continúa durante 1 hora. Se obtienen 104 g de solución de hidroxietilcelulosa.

1,000 g de la Composición 5 obtenida en el Ejemplo 5 se pre-ajustan a 20 a 25°C y se añaden 103.8 g de la solución de hidroxietilcelulosa con agitación. Se obtiene una suspensión de color blanco amarillento (Composición 6).

Ejemplos 7-9

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 2, 3 o 4 de los Ejemplos 2 - 4. Se obtienen dispersiones de color blanco amarillento (Composiciones 7, 8 y 9).

Ejemplo 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 7 del Ejemplo 7 como dispersiones de color blanco amarillento. Se obtiene una suspensión de color blanco amarillento (Composición 10). La composición 10 tiene una viscosidad de 8,640 mPa·s a 20 °C (viscosidad rotacional Brookfield, husillo 4, 20 rpm)

Ejemplos 11 - 12

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 8 o 9 de los Ejemplos 8 - 9 como dispersiones de color blanco amarillento. Se obtienen suspensiones de color blanco amarillento (Composición 11 y 12) con una viscosidad de 6,000 - 12,000 mPa·s a 20 °C (viscosidad rotacional Brookfield).

En los siguientes Ejemplos de la solicitud los porcentajes indicados - si no se indica de otra manera - se refieren en los Ejemplos Aa) y Ca) de la solicitud al peso del cuero descarnado, en el Ejemplo B de la solicitud al peso del cuero dividido, en los Ejemplos Ab) y Cb) de la solicitud al peso del cuero purgado, en el Ejemplo D de la solicitud al peso húmedo del cuero curtido. La temperatura de contracción T_S se determina de acuerdo con el método estándar IUP 16 / ISO 3380-2006. Cuando se indica que un tratamiento debe llevarse a cabo durante la noche, esto es de 10 a 12 horas. Si no se indica de otra manera, el pH se aumenta mediante la adición de solución acuosa al 10% en peso de formiato sódico, el % en peso está basado en el peso de la solución o se disminuye mediante la adición de solución acuosa de ácido fórmico al 10%, el % en peso está basado en el peso de la solución. Los tintes están en forma comercial mezclados con cloruro sódico, con un contenido de tinte de alrededor de 60%, "C.I." representa el "Índice de Color".

Ejemplo A de la solicitud

a) Desencalado y purga:

Cuero bovino encalado (cuero Francés de la categoría de peso 8 - 12 kg), descarnado y no dividido se carga en un tambor con 200% de agua a 25 °C, 0.1 % de agente desengrasante (C_{12-15} alanol etoxilado con 7 moles de óxido de etileno por mol de alanol) y 0.2 % de un agente de desencalado basado en amonio (cloruro amónico y sulfato amónico) y se acciona el tambor durante 20 minutos. Después que se drena el baño, un baño fresco de 50 % de agua a 35 °C, 0.1 % del agente desengrasante mencionado anteriormente y 0.5 % del agente de desencalado basado en amonio mencionado anteriormente se carga en el tambor y la acción del tambor se continúa durante 15 minutos. Se añade un 0.5 % adicional de un agente de desencalado basado en amonio y 0.8 % de una mezcla de 70% ácido bórico y 30% ácidos orgánicos mezclados (ácidos adípico, glutárico y succínico en partes iguales) y la acción del tambor se lleva a cabo durante 90 minutos. El pH es 7.8 y la sección transversal del cuero es incolora a la fenoltaleína. Se añade 0.6 % de Feliderm® Bate PB1 p (una purga basada en enzimas pancreáticas, de Clariant, Suiza) y la acción del tambor se continúa durante 30 minutos y después el baño se drena. Se añade 300 % de agua y la acción del tambor se lleva a cabo durante 15 minutos a 35 °C y después el baño se drena. $T_S = 55$ °C.

b) Curtido:

Un baño fresco de 50% de agua a 20 °C se añade y el pH se mide y ajusta a 8. Se añade 20% de la Composición 2 de acuerdo con el Ejemplo 2 y la acción del tambor se lleva a cabo durante 60 minutos, después el baño se calienta durante

120 minutos a 30 °C y la acción del tambor continúa durante la noche a 30 - 35 °C. Después el baño se drena. Se añade 300 % de agua a 20 °C y la acción del tambor se continúa durante 20 minutos y después el baño se drena y el cuero se descarga y se coloca sobre un caballete. La temperatura de contracción T_S es 76 °C.

- 5 Si se desea se añade 0.2% de Preventol® WB (un biocida de Bayer, Alemania) al último 300% de agua.

El cuero así obtenido se escurre y se rebaja a 1.4 a 1.6 mm.

Ejemplo B de la solicitud

10

a) Desencalado y purga:

15

Cuero bovino encalado (cuero Francés de la categoría de peso 8-12 kg), descarnado y dividido a un espesor de 2.4 - 2.5 mm se carga en un tambor con 200 % de agua a 25 °C, 0.1 % de agente desengrasante (C_{12-15} alcohol etoxilado con 7 moles de óxido de etileno por mol de alcohol) y 0.2 % de un agente de desencalado basado en amonio (cloruro amónico y sulfato amónico) y se acciona el tambor durante 20 minutos. Después que se drena el baño, un baño fresco de 50 % de agua a 35 °C, 0.1 % del agente desengrasante mencionado anteriormente y 0.5 % del agente de desencalado basado en amonio mencionado anteriormente se carga en el tambor y la acción del tambor se continúa durante 15 minutos. Se añade un 0.5 % adicional de agente de desencalado basado en amonio y 0.8 % de una mezcla de 70% ácido bórico y 30% ácidos orgánicos mezclados (ácidos adípico, glutárico y succínico en partes iguales) y la acción del tambor se lleva a cabo durante 90 minutos. El pH es 7.8 y la sección transversal del cuero es incolora a la fenoltaleína. Se añade 0.6 % de Feliderm® Bate PB1 p (una purga basada en enzimas pancreáticas, de Clariant, Suiza) y la acción del tambor se continúa durante 30 minutos y después el baño se drena. Se añade 300 % de agua y la acción del tambor se lleva a cabo durante 15 minutos a 35 °C y después el baño se drena. $T_S = 54$ °C.

25

b) Curtido:

30

Un baño fresco de 50% de agua a 20 °C se añade y el pH es 8. Se añade 10 % de la Composición 2 de acuerdo con el Ejemplo 2 y la acción del tambor se lleva a cabo durante 60 minutos, después el baño se calienta durante 120 minutos a 30 °C y la acción del tambor continúa durante la noche a 30 - 35 °C. La temperatura de contracción T_S es 75 °C.

Si se desea se añade 0.2% de Preventol® WB (un biocida de Bayer, Alemania) al último 300% de agua.

35

c) Curtido Complementario:

40

Después se añade 2% de Tara (agente de curtido vegetal comercial, que es una composición acuosa de concentración 50% en peso, basado en el peso de la composición, de un extracto de las vainas de Caesalpinia Spinosa) y la acción del tambor se continúa durante 3 horas a 35 °C. Después el baño se drena. Se añade 300% de agua a 20 °C y la acción del tambor se continúa durante 30 minutos. Después el baño se drena, el cuero se descarga y se coloca sobre un caballete. La temperatura de contracción T_S es 77 °C. El cuero así obtenido se escurre y se rebaja de 2.0 a 2.2 mm.

Si se desea se añade 0.2% de Preventol® WB al último 300% de agua.

45

Ejemplo C de la solicitud

a) Desencalado y purga:

50

Cuero bovino encalado (cuero de toro Español de la categoría de peso 30 kg), descarnado y no dividido se carga en un tambor con 200 % de agua a 25 °C, 0.1 % de agente desengrasante (C_{12-15} alcohol etoxilado con 7 moles de óxido de etileno por mol de alcohol) y 0.2 % de un agente de desencalado basado en amonio (cloruro amónico y sulfato amónico) y se acciona el tambor durante 20 minutos. Después que se drena el baño, un baño fresco de 50 % de agua a 35 °C, 0.1 % del agente desengrasante mencionado anteriormente y 0.5 % del agente de desencalado basado en amonio mencionado anteriormente se carga en el tambor y la acción del tambor se continúa durante 15 minutos. Se añade un 0.5 % adicional de agente de desencalado basado en amonio y 0.8 % de una mezcla de 70% ácido bórico y 30% ácidos orgánicos mezclados (ácidos adípico, glutárico y succínico en partes iguales) y la acción del tambor se lleva a cabo durante 90 minutos. El pH es 7.8 y la sección transversal del cuero es incolora a una solución indicadora de fenoltaleína. Se añade 0.6 % de Feliderm® Bate PB1 p y la acción del tambor se continúa durante 30 minutos y después el baño se drena. Se añade 300 % de agua y la acción del tambor se lleva a cabo durante 15 minutos a 35 °C y después el baño se drena. $T_S = 55$ °C.

60

b) Curtido:

Un baño fresco de 50% de agua a 20 °C se añade. El pH se mide y se ajusta a 8. Se añade 15 % de la Composición 3 de acuerdo con el Ejemplo 3 y la acción del tambor se lleva a cabo durante 60 minutos, después el baño se calienta a 30 °C y la acción del tambor se continúa durante la noche a 30 - 35 °C. Después el baño se drena. Se añade 300% de agua a 20 °C y la acción del tambor se continúa durante 20 minutos.

Si se desea se añade 0.2% de Preventol® WB al último 300% de agua.

Después el baño se drena, el cuero se descarga y se coloca sobre un caballete. La temperatura de contracción T_s es 74 °C.

El cuero así obtenido se escurre y se divide y se rebaja a 1.4 a 1.6 mm.

Ejemplo D de la solicitud

El cuero obtenido en el Ejemplo C de la solicitud es recurtido, engrasado y teñido de la siguiente manera:

El cuero se carga en el tambor, se añaden 200% de agua a 25 °C y después 0.3 % de agente desengrasante (C_{12-15} alcohol etoxilado con 7 moles de óxido de etileno por mol de alcohol), el tambor se enciende y la acción del tambor se lleva a cabo durante 20 minutos. Se añade 0.5% ácido acético, diluido 1:10 y la acción del tambor se continúa durante 20 minutos. El pH es 4.5 y la sección transversal del cuero se vuelve verde al probarla con el indicador Verde de bromocresol. El baño se drena. Se añaden 100% de agua a 25 °C y después 1.6 % de agente engrasante (aceite de pescado oxi-sulfitado) y la acción del tambor se continúa durante 20 minutos. Se añaden 5% de un sintano de recurtido basado en dihidroxi-difenilsulfona sulfometilada que reaccionó con formaldehído y 5% de un sintano fenólico (producto de reacción de un fenol sulfonado con formaldehído y urea) y la acción del tambor se lleva a cabo durante 2 horas. Se permite que el baño permanezca durante la noche con acción intermitente del tambor durante 5 minutos cada hora, después se añade 0.5% de ácido fórmico diluido 1:10 y la acción del tambor se lleva a cabo durante 20 minutos, después el baño se drena y el cuero se lava con 200 % de agua. El baño se drena. Se añade 100% de agua a 50 °C seguido por 5 % de agentes engrasantes (3.5 % de alquilsulfosuccinato y 1.5 % de aceite de pescado oxi-sulfitado) y la acción del tambor se continúa durante 1 hora. Después de la adición de 0.5 % de ácido fórmico la acción del tambor se lleva a cabo durante 20 minutos y después el baño se drena. El cuero se enjuaga durante 5 minutos con 200 % de agua a 20 °C. Después el baño se drena. Se añade 50 % de agua a 20 °C y 5 % del colorante negro C.I. Acid Black 210 y la acción del tambor se continúa durante 1 hora, después se añaden 200 % de agua a 50 °C y 1 % de ácido fórmico y la acción del tambor se continúa durante 10 minutos, después un 1 % adicional de ácido fórmico se añade y la acción del tambor se lleva a cabo durante 20 minutos, después el baño se drena. Se añaden 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-hidroxietil)-1H-imidazol y la acción del tambor se lleva a cabo durante 15 minutos, después el baño se drena y el cuero se descarga. Después de 24 horas, se realizó un secado al vacío a 60 °C durante 2 minutos, colgante para secado y sujeción con estacas. Se obtiene un cuero teñido de negro con propiedades satisfactorias.

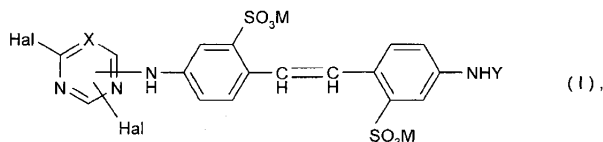
Al emplear 2 % del tinte marrón C.I. Acid Brown 237 en lugar del 5 % del tinte negro C.I. Acid Black 210, se obtiene un cuero teñido de color marrón con propiedades satisfactorias.

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

En los Ejemplos anteriores de la solicitud, se obtienen cueros de grado comercial satisfactorio, particularmente con satisfactoria estrechez de la flor, consistencia de la textura (por ejemplo como resultado de algunas propiedades típicas como la resistencia a la tracción, la carga para rotura y la resistencia al desgarramiento por puntadas), suavidad, firmeza y aspecto general. En los ejemplos de teñido se obtienen además cueros teñidos con propiedades satisfactorias, particularmente el tono, la penetración del tinte y el rendimiento del color, así como la firmeza del teñido.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la producción de cuero, pieles o pellejos curtidos mediante curtido no metálico, que comprende la etapa de curtir un cuero, piel o pellejo purgados, con un agente de curtido (A), el agente de curtido (A) es al menos un compuesto de la fórmula (I),



en donde

Hal significa cloro o flúor,

X significa N o CR

Y significa hidrógeno, alquilo de C₁₋₈-, alquilo carbonilo de C₁₋₄-, alquil-sulfonilo de C₁₋₄- o un radical de la fórmula (Ia),



o (Ib)



R significa hidrógeno o cloro,

q es 1 a 10

y

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,

en un baño de curtido, el baño de curtido tiene un pH desde 6 a 10 al inicio de la etapa de curtido.

2. Un proceso de curtido de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el cuero o la piel o el pellejo purgados se someten a curtido con (A) sin piquelado previo.
3. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde un cuero, piel o pellejo purgados y piquelados se despiquelan a un pH en el intervalo de 6 a 10 antes del curtido con (A).
4. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el agente de curtido (A) se emplea en forma de una composición acuosa (T) libre de compuestos metálicos con actividad de curtido.
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 un tampón (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 basado en polisacárido (E).

7. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 6, en donde la composición acuosa (T₁) comprende (E).
- 5 8. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde el baño de curtido comprende un tampón (C2) para lograr un pH casi neutro a básico al inicio de la etapa de curtido.
9. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 para la producción de cuero, piel o pellejo curtidos no metálicos, en donde la etapa de curtido con el agente de curtido (A) es un pre-curtido, un curtido principal o un curtido total o un precurtido y un curtido principal.
- 10 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) como se define en la reivindicación 1, se usa antes, después o junto con el agente de curtido (A) en un pre-curtido, en un curtido principal o en un curtido total, o en combinación con el agente de curtido (A) en un curtido total.
- 15 11. Un proceso de acuerdo con la reivindicación-10 en donde el agente de curtido no mineral (F) se selecciona del grupo que consiste en
 - (F1) un agente de curtido vegetal,
 - (F2) un sintano,
 - (F3) una resina o polímero sintético, semisintético o natural,
 - (F4) un aceite natural de curtido o aceite modificado,
 - (F5) una sal del ácido 4,6-dicloro-1,3,5-triazin-2-il-aminobenceno-mono- o di-sulfónico.
 - (F6) una oxazolidina de curtido,
- 20 12. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 9, en donde los sustratos se curten con un agente de curtido (A) en un proceso de curtido principal o total y después 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.
- 30 13. Un proceso de acuerdo con las reivindicaciones 10, 11, o 12 en donde el agente de curtido no mineral (F) se emplea en una cantidad menor en comparación con la cantidad del agente de curtido (A).
- 35 14. El uso de la composición de curtido (T1) como se define en las reivindicaciones 5, 6 o 7 como agente de curtido (A) en un proceso de curtido como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.
15. El uso de los cueros, pieles o pellejos curtidos producidos de acuerdo con un proceso como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 para su posterior procesamiento mediante al menos un tratamiento adicional seleccionado del grupo que consiste en
 - 40 (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) como se define en la reivindicación 1,
 - (b) engrase,
 - (c) teñido, y
 - 45 (d) acabado.
16. El uso de los cueros, pieles o pellejos 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 adicional que comprende recurrir con un agente de curtido no mineral (F) como se define en las reivindicaciones 10 u 11.
- 50 17. El uso de los cueros, pieles o pellejos 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 adicional que comprende recurrir con un agente de curtido no mineral (F) como se define en las reivindicaciones 10 u 11, engrase y opcionalmente teñido y/o acabado.
- 55 18. Cueros, pieles o pellejos curtidos obtenibles mediante un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.