

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 618 602**

51 Int. Cl.:

**C07D 237/32** (2006.01)

**C14C 3/26** (2006.01)

**C07D 237/30** (2006.01)

**C07D 237/14** (2006.01)

**C07D 241/44** (2006.01)

**C07D 241/46** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.10.2011 PCT/EP2011/005366**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.05.2012 WO2012062412**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.10.2011 E 11778524 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.02.2017 EP 2638181**

54 Título: **Curtido no metálico**

30 Prioridad:

**11.11.2010 EP 10014485**

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

**21.06.2017**

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:

**SÁEZ MAESO, Ana**

ES 2 618 602 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 calidad del cuero resultante. Entre los diferentes curtidos conocidos en la técnica, es decir, curtido mineral, vegetal y sintético, el curtido con cromo es una forma convencional y generalizada de curtido que es fácilmente viable a escala industrial en la mayoría de los tipos de cueros y pieles, y proporciona cueros curtidos con propiedades satisfactorias (tal como altas  
10 temperaturas de encogimiento Ts, flexibilidad y adaptabilidad para procesamiento subsiguiente tal como neutralización, recurtido, engrasado, tinción, acabado).

Sin embargo, los agentes de curtido a base de cromo y curtidos son considerados ambientalmente hostiles y por lo tanto se desea proporcionar otros métodos de curtido.

15 En el documento WO 02/50313 A2 se ha propuesto agregar ciertas enzimas derivadas de lacasa al baño de curtido con agentes de curtido sintéticos o vegetales y luego agregar un agente oxidante. Sin embargo, esto agrega algún paso adicional al curtido y además requiere un control preciso particular de la actividad enzimática.

20 En el documento WO el documento 94/10345 A1 se describe un curtido con metal en donde en un primer paso (a) el sustrato se pre-trata con ciertos compuestos de la Fórmula ahí definida (1) que contienen dos sustituyentes seleccionados de carboxi e hidroxí, y un grupo reactivo definido, y en un segundo paso (b) se aplica un curtido con metal. El pre-tratamiento (a) se hace para mejorar el curtido con agentes de curtido con metal en el paso (b) posterior.

25 En un artículo de Evans y otros en J.A.L.C.A. Vol. 82 (1987) páginas 88-95, mencionado en la introducción de WO 94/10345 A1 y que se refiere al pretratamiento de ciertos sustratos de colágeno con ácidos 1,2-dicarboxílicos y curtido posterior con aluminio, se describe el tratamiento de piel de borrego con 2-N-[bis-(3',4'-dicarboxifenil)metil]metilamino-4,6-dicloro-s.triazina y curtido subsiguiente con sulfato de aluminio basificado. También en este artículo el pretratamiento se realiza para mejorar el curtido con un agente de curtido con metal (sulfato de aluminio basificado) en el paso de curtido subsiguiente.

30 J. H. Bowes y C. W. Cater en el artículo "Crosslinking of Collagen" en J. Appl. Chem., 15 de julio de 1965, describe algunas pruebas de entrelazamiento llevadas a cabo en colágeno de tendón de animal desnaturalizado (tendón de cola de canguro, KTT, por sus siglas en inglés) con varios compuestos de entrelazamiento - que no necesitan actuar como materiales de curtido completo en sí mismos - en particular difluorodinitrodifenilsulfona, diisocianatos, un número de aldehídos (formaldehído, glioxal, dialdehído malónico, dialdehído succínico, glutaraldehído, dialdehído adípico, acroleína y almidón de dialdehído), cloruro cianúrico y un número de derivados de cloruro cianúrico (derivado metoxi, clorhidrato de derivado amino, sal de sodio de derivado sulfonato, sal de sodio de derivado 5-sulfonaft-1-ilamino, y sal de sodio de derivado de ácido bis-4,4'-diaminoestilben-2,2'-disulfónico) - para evaluar su potencialidad de entrelazamiento, y que podría combinarse con materiales de curtido convencionales para mejorar la resistencia al deterioro debido al calor húmedo y sudoración. De sus mediciones, finalmente, se concluye que los aldehídos (glutaraldehído) parecen ser los más prometedores debido al número de entrelazamientos y estabilidad, mientras que los derivados de cloruro cianúrico serían menos útiles como agentes de entrelazamiento en colágeno.

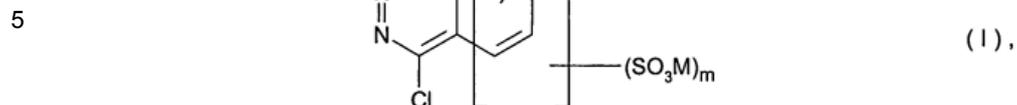
45 Ahora se ha encontrado sorprendentemente que un curtido no metálico de calidad sobresaliente puede lograrse al usar los agentes de curtido abajo definidos - en particular incluso como materiales de curtido completos - y métodos de curtido, que también permiten omitir un piquelado como se lleva a cabo convencionalmente antes del curtido con cromo o curtido con aldehído, a menos que sea necesario por otras razones, por ejemplo, para desengrasado. La invención se refiere al procedimiento de curtido, las composiciones definidas del agente de curtido, el uso de los agentes de curtido y sus composiciones, el cuero curtido, piel o pellejo y su uso para procesamiento adicional.

50 Como un proceso de curtido no metálico se entiende en la presente un curtido producido sin usar ningún compuesto de metal catiónico que tiene actividad de curtido, es decir, compuestos de metal polibásico, principalmente sales de cromo, aluminio, hierro, circonio o titanio etc. Por agente de curtido no metálico se entiende en la presente un agente de curtido que no comprende ningún compuesto de metal catiónico de actividad de curtido, es decir, compuestos de metal polibásico, principalmente sales de cromo, aluminio, hierro, circonio o titanio etc.

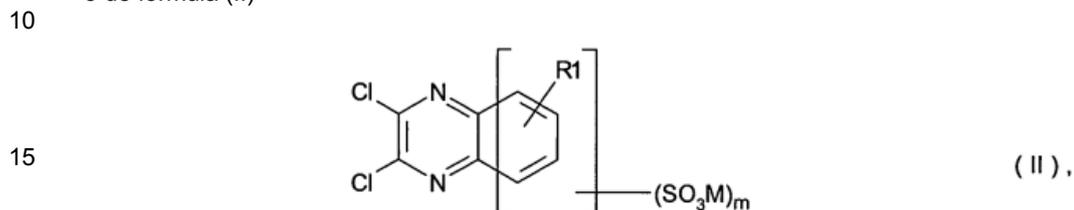
En lo siguiente, alquilo significa alquilo lineal o ramificado, si no se establece de otra forma.

60 De este modo la invención proporciona primero un producción de cuero curtido, pieles o pellejos por curtido sin metal, que comprende la etapa de curtir una piel, cueros o pellejo con maceración con un agente de curtido (A), el agente de curtido (A) es una dicloro-diazina que contiene el grupo sulfo seleccionada de los compuestos de la Fórmula (I)

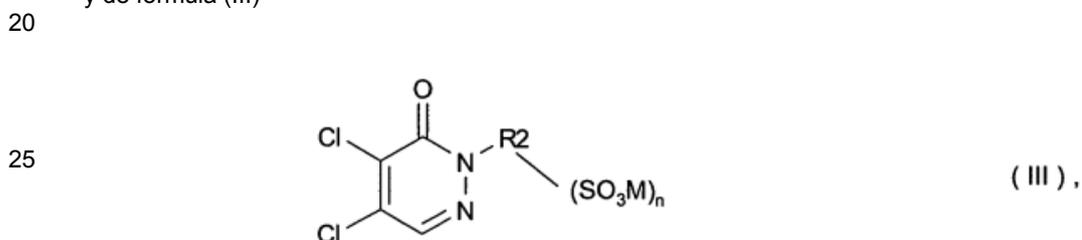
65



o de fórmula (II)



y de fórmula (III)

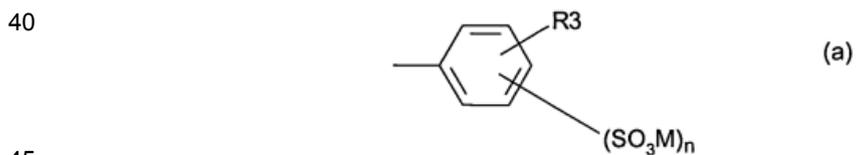


20 y mezclas de dos o más de estos,

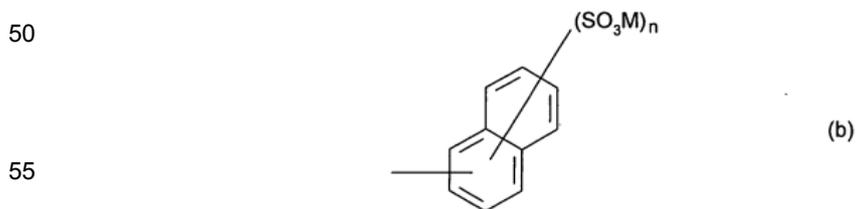
en donde

25 R1 significa hidrógeno, metilo, metoxi, benzoilo, naftoilo, mono- o di(C<sub>1-4</sub>-alquil)-aminocarbonilo, Ci-8-alcoxi-carbonilo u oxi-mono- u oligo-(C<sub>2-3</sub>-alquilenoxi)-carbonilo

30 R2-(SO<sub>3</sub>M)<sub>n</sub> significa un radical de fórmula



40 o



50 R3 significa hidrógeno, alquilo de C<sub>1-8</sub>o alcoxi de C<sub>1-8</sub>,  
 55 m es 1 o 2,  
 n es 1 o 2

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 que tiene un pH de 6 a 10 al inicio del paso de curtido.

En las fórmulas (I) y (II) el corchete alrededor de la parte del lado derecho del sistema bicíclico indica que el grupo o grupos sulfónicos m se fijan a un número correspondiente de átomos de carbono del anillo benzo que se muestra dentro del corchete o/y al residuo R1.

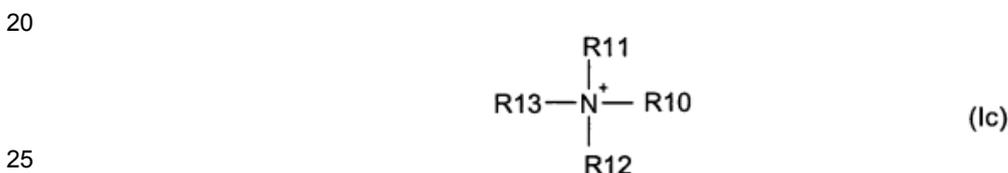
5 Los grupos alquilo de C<sub>1-8</sub> o alcoxi de C<sub>1-8</sub> preferentemente son alquilo de C<sub>1-4</sub> o alcoxi de C<sub>1-4</sub>, con mayor preferencia etilo o etoxi o con mayor preferencia metilo o metoxi. Los grupos alcoxi también pueden ser cadenas oligoalquilenoxi que contienen dos a diez unidades de alquilenoxi, preferentemente 2 a 7 unidades de alquilenoxi, las unidades de alquilenoxi tienen 2, 3 o 4 átomos de carbono.

10 El agente de curtido (A) puede consistir en más de un compuesto de la Fórmula (I) y/o (II) y/o (III).

En 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 como se emplea convencionalmente para la formación de sal en compuestos aniónicos.

15 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 fórmula (Ic),



en donde

30 R10, R11, R12 y R13 son iguales o diferentes e independientemente uno del otro se seleccionan del grupo que consiste en H, alquilo de C<sub>1-4</sub>, hidroxialquilo de C<sub>2-3</sub> y bencilo, con la condición de que, solamente uno de los cuatro sustituyentes R10, R11, R12 y R13 puede ser H.

Preferentemente,

R10 es H o alquilo de C<sub>1-4</sub>, y

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

R10, R11, R12 y R13 son iguales o diferentes e independientemente uno del otro son alquilo de C<sub>1-4</sub>; o

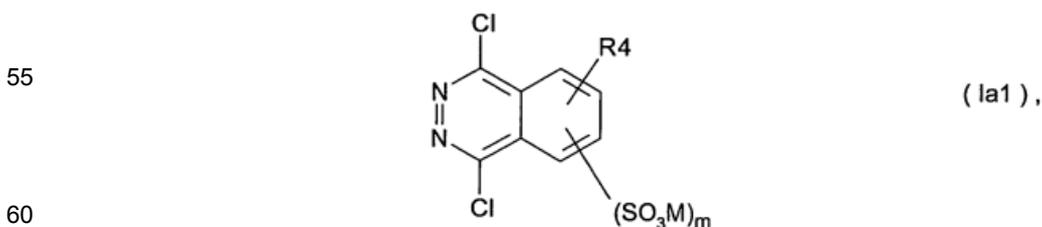
R10, R11 y R12 son iguales o diferentes e independientemente uno del otro son alquilo de C<sub>1-4</sub> o hidroxialquilo de C<sub>2-3</sub>, y R13 es bencilo.

40 Con mayor preferencia, el catión de amonio se selecciona del grupo que consiste en monohidrogen-tri(C<sub>2-3</sub>-alcanol)-amonio, tetra(C<sub>1-4</sub>-alquil)-amonio, tri(C<sub>1-4</sub>-alquil)-mono(C<sub>2-3</sub>-alcanol)-amonio, di(C<sub>2-3</sub>-alcanol)-di(C<sub>1-4</sub>-alquil)-amonio, mono(C<sub>1-4</sub>-alquil)-tri(C<sub>2-3</sub>-alcanol)-amonio, monobencil-tri(C<sub>1-4</sub>-alquil)-amonio y monobencil-tri(C<sub>2-3</sub>-alcanol)-amonio.

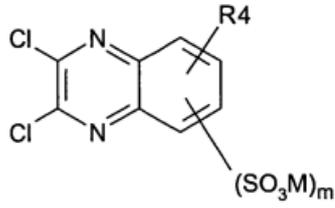
Especialmente, el catión de amonio es un catión de amonio cuaternario.

45 Más especialmente de manera preferida, M es un catión de metal alcalino, incluso más especialmente de manera preferida M es sodio.

50 Si en las fórmulas (I) o (II) R1 es hidrógeno, metilo, metoxi, C<sub>1-8</sub>-alcoxi-carbonilo o mono- o di(C<sub>1-4</sub>-alquil)-aminocarbonilo los compuestos de las fórmulas (I) y (II) más particularmente son de la Fórmula (Ia1) y (IIa1)



5



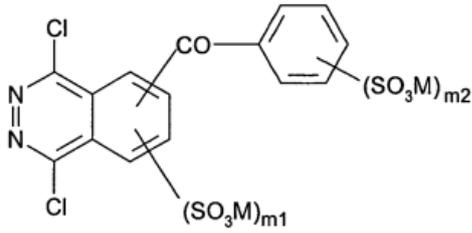
(IIa1),

10

en donde R4 es hidrógeno, metilo, metoxi, C<sub>1-8</sub>-alcoxi-carbonilo o mono- o di(C<sub>1-4</sub>-alquil-)aminocarbonilo.

Si en la fórmula (I) o (II) R1 es benzoilo o naftoilo los compuestos de fórmula (I) o (II) más particularmente son de fórmula

15

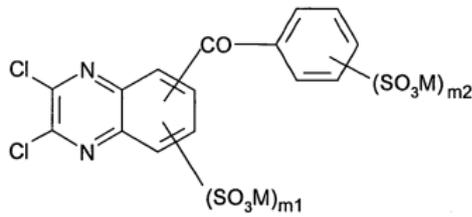


(IIa2),

20

25

o

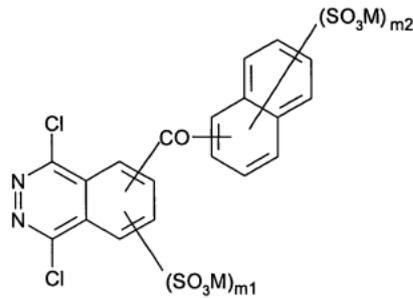


(IIa2),

30

35

o



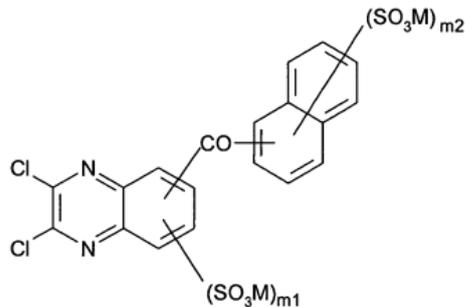
(IIa3),

40

45

50

o



(IIa3),

55

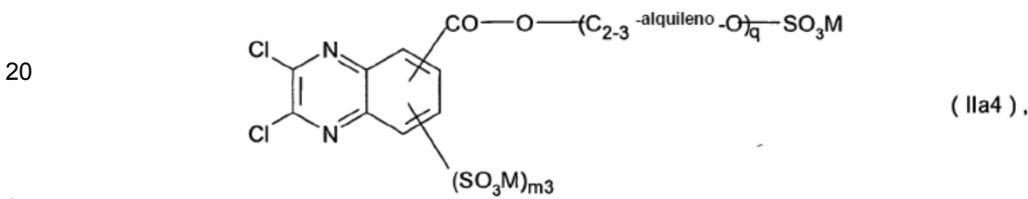
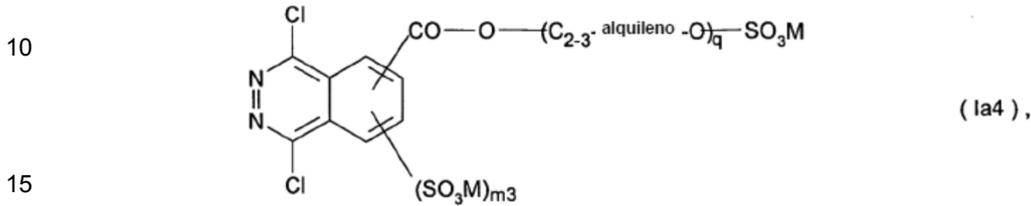
60

65

en donde

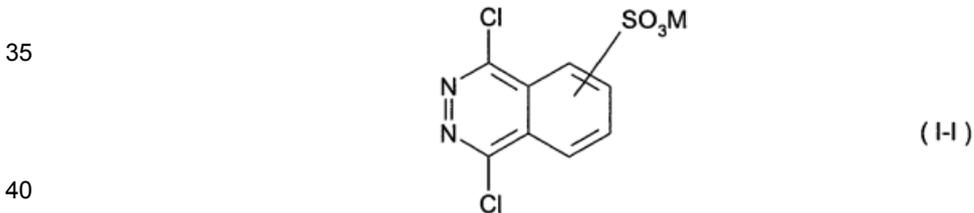
m1 es 0 o 1 y  
 m2 es 0 o 1  
 con la condición de que m1 + m2 es 1 o 2.

5 Si en la fórmula (I) o (II) R1 es oxi-mono- u oligo-(C<sub>2-3</sub>-alquilenoxi)-carbonilo los compuestos de la Fórmula (I) o (II) más particularmente son de fórmula

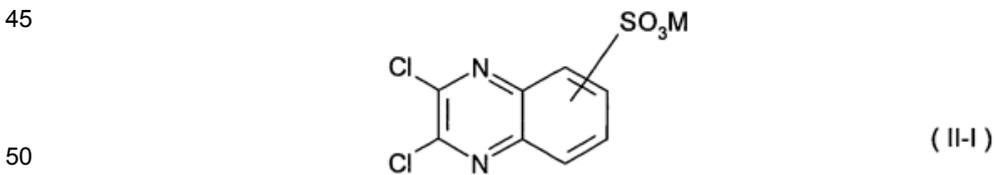


en donde  
 q es 1 a 10 y  
 m3 es 0 o 1.

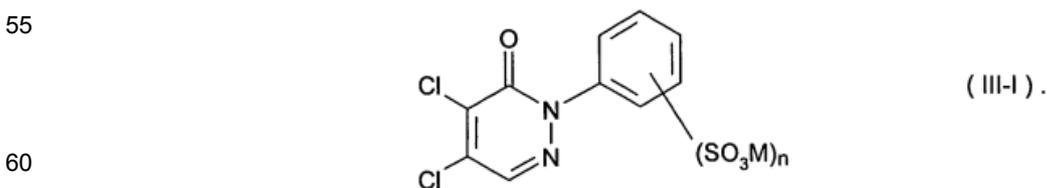
30 Preferentemente, el compuesto de la Fórmula (I) es un compuesto de la Fórmula (I-I),



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



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

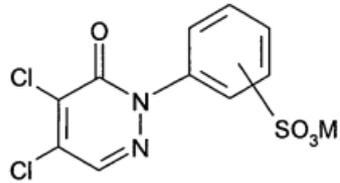


donde n es 1 o 2, con mayor preferencia 1.

65

Con mayor preferencia, el compuesto de la Fórmula (III) es un compuesto de la Fórmula (III-II)

5

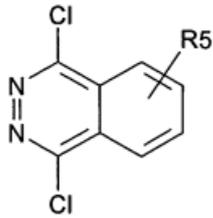


(III-II).

10

Los compuestos de fórmula (I) y (II) son conocidos o se pueden producir de acuerdo con los métodos conocidos, preferentemente por sulfonación de un compuestos de fórmula (IV),

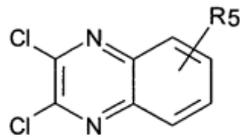
15



(IV),

20

25 o respectivamente (V)



(V),

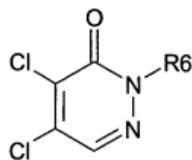
30

35 en donde

R5 significa hidrógeno, metilo, metoxi, benzoilo, naftoilo, mono- o di-(C<sub>1-4</sub>-alquil)-aminocarbonilo, C<sub>1-8</sub>-alcoxi-carbonilo o hidroxi-mono- u -oligo-(C<sub>2-3</sub>-alquilenoxi)-carbonilo

Los compuestos de fórmula (III) son conocidos o se pueden producir de acuerdo con los métodos conocidos, preferentemente por sulfonación de un compuesto de la Fórmula (VI),

40

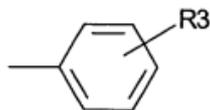


(VI),

45

50 en donde R6 significa un radical de fórmula

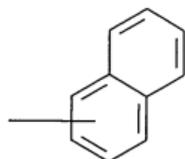
55



(c)

o

60



(d).

65

5 La sulfonación se puede llevar a cabo bajo condiciones convencionales per se, por ejemplo con ácido sulfúrico concentrado (preferentemente con concentración del 98% p/p) u óleo a temperaturas por arriba de 120 °C, preferentemente en el intervalo de 130 - 240 °C, como sea 10 adecuado para lograr el grado deseado de sulfonación. Tras la terminación de la reacción de sulfonación, los ácidos sulfónicos producidos pueden hacerse reaccionar con una base para la formación de sal.

10 La base que se puede usar para la formación de sal y ajuste de pH después de la terminación de la reacción de sulfonación, se selecciona preferentemente del grupo que consiste en base de metal alcalino, carbonato e hidróxido de amonio cuaternario.

15 La base de metal alcalino se selecciona preferentemente del grupo que consiste en hidróxido, carbonato y bicarbonato de litio, sodio y potasio y mezclas de estos.

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

20 Los compuestos de las Fórmulas (I) y/o (II) pueden usarse en forma de sal, la forma de sal es preferentemente una sal de metal alcalino de ácido sulfónico, con mayor preferencia una sal de sodio. Los compuestos de las Fórmulas (I) y/o (II) en forma de sal son generalmente solubles en agua y se emplean convenientemente en forma de una solución o dispersión acuosa (en 5 concentraciones superiores a las correspondientes 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 en el peso total de la solución o dispersión del compuesto de las fórmulas (I) y/o (II). Preferentemente esta solución o dispersión contiene también un agente de dispersión (B) como se 10 mencionó anteriormente, en una concentración como se mencionó anteriormente adecuada para dispersar compuestos de las fórmulas (I) y/o (II) cuando los últimos se agregan como un producto seco y se agitan en la solución.

30 El agente tensoactivo (B) se selecciona preferentemente del grupo que consiste en (B1) agente tensoactivo no iónico, (B2) agente tensoactivo aniónico, (B3) agente tensoactivo anfotérico y mezclas de dos o más de estos, con la condición de que el agente tensoactivo (B) no tenga un sustituyente capaz de reaccionar con el compuesto de la Fórmula (II) bajo las condiciones de reacción elegidas, en particular que no tenga un grupo amino primario o secundario. Las mezclas preferidas son las mezclas de (B2) con (B1) y/o (B3), o de (B1) con (B3).

40 Preferentemente, el agente tensoactivo 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 5 ácido graso oxialquilado y ésteres parciales oxialquilados de glicerol o sorbitol con ácidos grasos. 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 las cadenas de oligo- o poliglicoléter.

45 Preferentemente cualquier cadena de oligo- o poliglicoléter contiene 2 a 60, con mayor preferencia 2 a 24 unidades de oxialquileo que son unidas de oxietileno y opcionalmente oxipropileno, y preferentemente por lo menos 40 % molar, con mayor preferencia por lo menos 50 % molar siendo las unidades de oxietileno y preferentemente, el agente tensoactivo no iónico (B1) contiene por lo menos dos unidades de oxietileno.

50 Preferentemente, el radical alifático lipófilo en el alcohol alifático, ácidos carboxílicos alifáticos, amidas de ácido graso y ácidos grasos contienen 8 a 24 átomos de carbono. El radical alifático puede ser saturado o insaturado (preferentemente contiene sólo un doble enlace) y puede ser lineal o ramificado, el ramificado preferentemente saturado.

55 Como ejemplos de alcoholes alifáticos pueden mencionarse alcohol laurílico, cetílico, mirístico, estearílico u oleílico, y -oxoalcoholes de C<sub>9-15</sub>.

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

60 Los oligo- o poliglicoléteres de alcoholes alifáticos pueden 5 producirse por oxietilación y, si las unidades de oxipropileno también están presentes, la oxipropilación de los correspondientes alcoholes alifáticos.

Las amidas de ácido graso oxialquilado se pueden producir, por ejemplo, por oxietilación, y si las unidades de oxipropileno también están presentes, por oxipropilación de las amidas de ácido graso correspondientes, por ejemplo, de dietanolamida o diisopropilamida de ácido alifático.

65 Los oligo- o poliglicolésteres y monoésteres de sorbitol pueden producirse por ejemplo mediante la esterificación de un

oligo- o poli-etileno correspondiente y opcionalmente -propilen-glicoléter o sorbitol. Los monoglicéridos pueden ser productos de saponificación parcial de triglicéridos presentes de forma natural correspondientes.

5 Preferentemente, el agente tensoactivo aniónico (B2) se selecciona del grupo que consiste en policarboxilatos amónicos, ácidos grasos alifáticos en forma de sal (jabones), metiltauridas de ácidos grasos alifáticos y derivados amónicos de agentes tensoactivos no iónicos, preferentemente de agentes tensoactivos no iónicos (B1), en particular productos de carboximetilación o productos de carboxietilación de agentes tensoactivos no iónicos (B1) o monoésteres de ácido sulfúrico o monoésteres de ácidos fosfóricos de agentes tensoactivos no iónicos (B1), en particular en forma de sal de metal alcalino.

10 Los policarboxilatos amónicos preferidos son poliacrilatos y polimetacrilatos.

15 Preferentemente, los agentes tensoactivos anfotéricos (B3) son betaínas o sulfobetaínas o derivados aniónicos de agentes tensoactivos catiónicos que se pueden seleccionar 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 donde los sustituyentes del grupo amino terciario o grupo de amonio cuaternario son alquilo de C<sub>1-4</sub> (preferentemente metilo o etilo) o hidroxil-C<sub>1-4</sub>-alquilo (preferentemente etanol o isopropanol) y opcionalmente bencilo, y en donde, si se desea, el grupo amino terciario o grupo de amonio cuaternario también pueden contener una cadena de oligo- o poliglicoléter análogamente como se mencionó anteriormente en los agentes tensoactivos no iónicos (B1).  
20 Como ejemplos de aminas grasas se pueden mencionar lauril, cetil, miristil, estearil u oleil amina y el grupo amino se puede sustituir 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 de amonio cuaternario es oxialquilado puede contener preferentemente un total de 2 a 40, con mayor preferencia 2 a 24 grupos alquilenoxi, preferentemente por lo menos 40 % molar de los cuales son etilenoxi y el resto son propilenoxi. Los grupos amino terciarios se protonan preferentemente, por ejemplo, con ácido clorhídrico, fosfórico o alcanoico de C<sub>2-20</sub><sup>-</sup>, preferentemente de C<sub>2-5</sub><sup>-</sup>. Estos derivados aniónicos de agentes tensoactivos catiónicos son, por ejemplo productos de carboximetilación o carboxietilación, monoésteres de ácido sulfúrico o sulfámico o mono- o diésteres de ácido fosfórico de aquellos agentes tensoactivos catiónicos que contienen un grupo hidroxilo.

30 Preferentemente, el agente tensoactivo (B) es un agente tensoactivo no iónico (B1).

Preferentemente se utilizan los agentes tensoactivos no iónicos (B1), con mayor preferencia los agentes tensoactivos no iónicos (B1) son compuestos de fórmula (VII) (poliglicoléteres),

35 
$$R7-O-(C_{2-3}\text{-alquilen-O})_r-H \quad (VII)$$

en donde

R7 significa -alquilo de C<sub>8-24</sub> o -alqueno de C<sub>8-24</sub>,

40 El alquilen de C<sub>2-3</sub> se selecciona del grupo que consiste en -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-, -CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>- y combinaciones de estos, preferentemente de -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)- y combinaciones de estos, r significa 2 a 60,

45 en caso de que el agente tensoactivo no iónico (B1) de fórmula (VII) consista en más de un compuesto de la Fórmula (VII), r también puede calcularse y expresarse como el número promedio de radicales de la Fórmula (VII) en la mezcla, con la condición de que el compuesto de la Fórmula (VII) contenga por lo menos dos unidades etilenoxi, y con la condición de que por lo menos 40 % del número total de unidades de alquilenoxi en el compuesto de la Fórmula (VII) sea etilenoxi.

50 Si se desea, el producto puede disolverse o dispersarse en agua. Si se desea un producto seco, éste se puede obtener de una solución o dispersión acuosa del producto de reacción en una manera convencional per se, por ejemplo por precipitación (por ejemplo, por remoción de sales) y filtración, o por evaporación bajo condiciones controladas.

55 Un agente de curtido (A) que comprende más de un compuesto de las fórmulas (I) y/o (II) y/o (III) se puede producir por mezclado físico de más de un compuesto de la Fórmula (I) y/o (II) y/o (III). El mezclado físico se puede realizar en forma seca y/o en forma disuelta o dispersa, preferentemente en forma disuelta o dispersa en agua.

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

60 De acuerdo con un aspecto particular de la invención, el agente de curtido (A) está en forma de una composición acuosa (T) que está libre de cualesquiera compuestos a base de metal que tienen actividad de curtido, composición acuosa (T) que comprende el agente de curtido (A) y agua, y comprende preferentemente además el agente tensoactivo (B).

65 Por lo tanto, otra cuestión de la invención es un proceso de curtido como se describió 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 actividad de curtido.

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

5 En donde el agente tensoactivo (B) está presente en la composición (T), la relación en peso del agente tensoactivo (B) al agente de curtido (A) en la composición (T) preferentemente es de 0,001 a 1, con mayor preferencia de 0,002 a 0,4, incluso con mayor preferencia de 0,005 a 0,1.

10 Preferentemente, en la composición (T), el agente tensoactivo (B) es un agente tensoactivo no iónico (B1). Si se usa un agente tensoactivo aniónico o anfotérico (B2) o (B3), su cantidad preferentemente es de 0,001 a 10 % molar, el % molar con respecto a la cantidad molar total del agente de curtido (A). Con mayor preferencia el agente tensoactivo (B) solamente es el agente tensoactivo no iónico (B1). Si el agente tensoactivo (B2) es un policarboxilato, su cantidad es preferentemente < 5 % en peso, con mayor preferencia de 0,01 a 4% en peso, incluso con mayor preferencia de 0.05 a 2 % en peso, el % en peso siempre con base en el peso total del agente de curtido (A).

15 La composición (T) tiene preferentemente un pH ácido a neutro, con mayor preferencia tiene un pH ácido. Para el ajuste de pH, se puede emplear un tampón adecuado y la composición (T) de este modo comprende con mayor preferencia un tampón (C1) para mantener un pH ácido a neutro, para mantener preferentemente un pH ácido, con mayor preferencia para mantener un pH de 1 a 7, incluso con mayor preferencia para mantener un pH de 1 a 5.

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

25 La cantidad de tampón (C1) en la composición (T) se elige preferentemente para lograr el pH deseado mencionado anteriormente. La cantidad del tampón (C1) preferentemente es de 0,1 a 5 % en peso, el % en peso con base en el peso total de la composición (T).

30 Las composiciones (T) de manera ventajosa pueden además comprender 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.

35 Como el agente (D) se pueden emplear productos comercialmente disponibles, que pueden emplearse en pequeñas concentraciones, en particular de acuerdo con las comercialmente recomendadas. La cantidad de agente (D) en la composición (T) preferentemente es de 0 a 10 % en peso, con mayor preferencia de 0,01 a 10 % en peso, incluso con mayor preferencia de 0,02 a 1% en peso, el % en peso con base en el peso total de la composición (T).

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

45 Como el espesante (E) se pueden emplear productos conocidos per se, en particular gomas, carbohidratos, derivados de carbohidratos, por ejemplo pectinas y derivados de celulosa hidrófila, que con agua forman soluciones viscosas (soluciones coloidales o verdaderas). Se pueden mencionar gomas como se obtienen por fermentación y opcionalmente modificación química de exudados de plantas naturales, 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 de almidón de maíz o almidón de papa), e hidroxietilcelulosa. Las gomas, carbohidratos y derivados de carbohidratos también pueden modificarse químicamente, siempre que no contengan algún sustituyente capaz de reaccionar con un agente de curtido (A) bajo condiciones de almacenamiento o aplicación, en particular que no contengan algún grupo amino básico, especialmente algún grupo amino primario o secundario.

50 El espesante (E) puede ser empleado en una proporción menor en la composición (T), en particular como sea suficiente para ajustar la viscosidad de (T) de manera que todavía sea capaz de fluir. En donde el espesante (E) se emplea en la composición (T), se añade preferentemente en una concentración de manera que la viscosidad de la composición (T) a 20 °C sea preferentemente  $\leq 50,000$  mPa-s, con mayor preferencia de 200 a 10000 mPa-s, incluso con mayor preferencia de 300 a 2500 mPa-s, especialmente de manera preferida de 600 a 1500 mPa-s. La viscosidad es la viscosidad en rotación de Brookfield, huso núm. 3, 20 rpm.

55 Preferentemente la cantidad de espesante (E) en la composición (T) es de 0 a 5 % en peso, con mayor preferencia de 0,1 a 5 % en peso, el % en peso con base en el peso total de la composición (T).

60 Las composiciones preferidas (T) son composiciones (T1) que comprenden, además del agente de curtido (A), un agente tensoactivo (B) y/o tampón (C1), con mayor preferencia agente tensoactivo (B) o agente tensoactivo (B) y el tampón (C1); preferentemente las composiciones (T1) comprenden además un agente (D) y/o un espesante (E).

65

Por lo tanto, otra modalidad preferida de la invención es un proceso de curtido como se describió 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 además comprende un agente tensoactivo (B) y/o un tampón (C<sub>1</sub>) para mantener un pH ácido a neutro.

Por lo tanto, otra modalidad preferida de la invención es un proceso de curtido como se describió 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 agente tensoactivo (B) y/o tampón (C<sub>1</sub>) y además comprende un agente (D) para proteger contra la acción dañina de microorganismos y/o un espesante a base de polisacáridos (E).

Preferentemente, la composición (T) es una composición (T1) que comprende de 2 a 70 % en peso, preferentemente 10 – 50 % en peso, del agente de curtido (A), el % en peso con base en el peso total de la composición (T1);

el agente tensoactivo (B) en una relación en peso del agente tensoactivo (B) al agente de curtido (A) de 0,001 a 1, con mayor preferencia de 0,002 a 0.4, incluso con mayor preferencia de 0,005 a 0.1;

el tampón (C1) en dicha cantidad para lograr un pH en la composición (T1) de 1 a 7, con mayor preferencia pH 1 a 5, la cantidad del tampón (C1) es preferentemente de 0,1 a 5 % en peso, el % en peso con base en el peso total de la composición(H);

de 0 a 10 % en peso, preferentemente de 0,01 a 10 % en peso, con mayor preferencia de 0,02 a 1% en peso, del agente (D), el % en peso con base en el peso total de la composición (T1),

el espesante (E) en dicha cantidad de manera que la viscosidad de la composición (T1) a 20 °C (viscosidad de rotación de Brookfield medida con huso núm. 3, a 20 rpm ) sea  $\leq$  50000 mPa-s, preferentemente de 200 a 10,000 mPa-s, con mayor preferencia de 300 a 2,500 mPa s, incluso con mayor preferencia 600 a 1,500 mPa-s, especialmente se usa un espesante (E) en una cantidad de 0 a 5 %, con mayor preferencia de 0,1 a 5 % en peso, el % en peso con base 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 con base en el peso total de la composición (T1).

El contenido de la sustancia seca de (T) o (T1) se puede evaluar de una forma convencional per se, por ejemplo, mediante cálculo con base en los reactivos y componentes empleados - en su mayor parte por la adición simple de las cantidades de sustancias (que se expresan en forma seca) agregadas para la producción de (T) o (T1) y eliminando cualquier contenido de agua formada durante la reacción-, o, que es la forma preferida, al eliminar el contenido de agua determinado en una forma convencional, por ejemplo, por titulación, por ejemplo titulación de Karl Fischer, del peso total de (T) o (T1).

Particularmente de forma preferida, la composición (T) o (T1) es una composición (T2) que contiene el espesante (E), preferentemente en una cantidad de  $\geq 0,1$  % en peso, con mayor preferencia de 0,1 a 5 % en peso de, el % en peso con base en el peso total de la composición (T2). La viscosidad de la composición (T2) a 20 °C (viscosidad en rotación de Brookfield medida con el huso núm. 3, a 20 rpm) preferentemente está en el intervalo de 300 a 2,500 mPa-s, con mayor preferencia 600 a 1500 mPa-s.

Esta composición (T2) tiene una estabilidad satisfactoria y es adecuada para el almacenamiento y transportación y se usa directamente. Se diluye fácilmente con agua y puede medirse directamente en el tambor de curtido, si se desea.

Como un sustrato para el tratamiento con agente de curtido (A), en particular para curtido, se puede usar cualquier piel de animal convencional, pieles y cueros como se emplean generalmente para curtido, por ejemplo piel de vaca, ternero o búfalo (por ejemplo también como pieles separadas), pieles de cabra, oveja o cerdo, piel de ciervo y pieles; pero también otras pieles y cueros, por ejemplo de otros mamíferos (potro, camello, llama, canguro, wallaroo, ualabí), reptiles (serpientes, lagartos), peces (tiburón) o aves (avestruz), pieles lanudas y peletería, pueden usarse en el procedimiento de la invención.

Los sustratos macerados (pieles, cueros o pellejos de animales) pueden haber sido procesados en el taller de ribera antes de curtir, es decir recortarse, remojar, enlascar, desenlascar y macerarse en la manera convencional. Antes de desenlascar las pieles, cueros o pellejos enlascados generalmente se descaman y si se requiere se separan y opcionalmente se depilan, se rasuran etc., y si se requiere se desgrasan y/o se les quita el pelo.

Las pieles, cueros y pellejos macerados que se van a usar como sustratos en el procedimiento de la invención se pueden haber producido en una forma convencional, en el taller de ribera, en particular al desenlascar los sustratos enlascados y macerados, usando agentes conocidos para cada una de las etapas mencionadas del proceso.

El desenlascado se puede llevar a cabo en una forma convencional con compuestos conocidos tal como ácidos, sales de amonio de ácidos carboxílicos alifáticos de bajo peso molecular, sulfato de amonio o fosfato de sodio. Opcionalmente la composición de desenlascado puede contener una enzima, por ejemplo como se mencionó abajo, para que, si se desea, el baño con maceración y desenlascado pueda por lo menos combinarse en parte.

Para la maceración se pueden emplear soluciones alcalinas para curtir pieles proteolíticas conocidas, en particular en forma de composiciones de maceración con base en enzimas proteolíticas convencionales, principalmente proteasas

bacterianas, proteasas de hongos, y enzima del páncreas. Ocasionalmente también se pueden emplear otras enzimas, como lipasas, amilasas y también otras hidrolasas. Se prefiere la enzima pancreática sola o en mezcla con otras enzimas (por ejemplo, lipasas, amilasas y también otras hidrolasas). Las formas comerciales de dichas enzimas se pueden formular junto con otros componentes, especialmente con algunos portadores minerales, sacáridos o polisacáridos y/o un hidrótripo. Para el propósito de la invención los sustratos convencionalmente macerados con composiciones maceradas con base en la enzima del páncreas son bien adecuados.

Las composiciones de maceración anteriores tienen particularmente una actividad óptima en la escala del pH débilmente básico, más particularmente a un pH básico  $\leq 11$ , y en consecuencia el pH del sustrato macerado está preferentemente en la escala débilmente básica, en particular un pH en el intervalo de 7.5 a 11, con mayor preferencia 7.5 a 10.

Cuando el sustrato se ha descalcado con ácidos, también se pueden usar las soluciones alcalinas para curtir pieles ácidas, por ejemplo pepsinas por ejemplo en forma de una solución del 2 % de pepsina en agua y a un pH en el intervalo de 3 - 4.

El proceso de curtido de la invención se basa en un curtido real donde el agente de curtido (A) ofrece cueros, pieles y pellejos con propiedades características de un curtido verdadero, tal como una reducción o eliminación del aumento de volumen, reducción de la capacidad de deformación y aumento de firmeza, disminución de encogimiento en volumen, superficie y espesor por secado, e incremento de la porosidad de la textura de la fibra y además incremento de la temperatura de encogimiento y firmeza de la fibra de colágeno para agua caliente y que no se descomponga.

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 donde el agente de curtido (A) actúa en el sustrato no curtido o no completamente curtido, es decir, pre-curtido, curtido principal o curtido total o completo (incluyendo también un curtido combinado). El agente de curtido (A) de esta manera puede emplearse para pre-curtido, para curtido principal, o para curtido total (es decir, completo) o para pre-curtido y curtido principal y para curtidos combinados. El uso del agente de curtido (A) como un agente de curtido total o como un agente de pre-curtido y 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 total o curtido de dos etapas, es decir, un pre-curtido seguido por un curtido principal o un curtido combinado - se puede llevar a cabo directamente después de la maceración.

El proceso de curtido con el agente de curtido (A) de la invención se puede llevar a cabo en un medio acuoso, acuoso/orgánico u orgánico; medios orgánicos adecuados incluyen por ejemplo etanol, isopropanol, acetona, metilacetona, dimetilsulfóxido, cloroformo, clorobenceno y tolueno. Preferentemente 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 mayor preferencia 40 a 100 %, el % en peso con base en el peso de del sustrato descarnado o (si la piel se ha separado) el sustrato separado, y a temperaturas preferentemente de 10 a 50 °C, con mayor preferencia de 10 a 40 °C, incluso con mayor preferencia de 15 a 40 °C. El curtido se inicia preferentemente a una temperatura de 10 a 35 °C, con mayor preferencia de 15 a 30 °C, y al final la temperatura se eleva preferentemente 5 a 20 grados, con mayor preferencia 8 a 15 grados, a 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 en una concentración eficiente, preferentemente de 0,5 a 20 % en peso, con mayor preferencia de 1 a 10 % en peso, el % en peso con base en el peso del sustrato descarnado o separado. El agente de curtido (A) se puede agregar en forma seca o preferentemente en forma de una composición acuosa, preferentemente como se mencionó arriba como una composición (T).

Con preferencia particular un agente tensoactivo, en particular como se mencionó anteriormente un agente tensoactivo (B), preferentemente un agente tensoactivo no iónico (B1), y/o un tampón (C2) para valores de pH casi neutros a básicos, en particular  $\text{pH} \geq 6$ , se puede agregar en el baño de curtido, en una relación en peso según sea adecuado para 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 describió anteriormente, también 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, seleccionados preferentemente del grupo que consiste en bicarbonato de sodio y/o de potasio, carbonato de sodio y/o de potasio, fosfato hidrógeno de sodio y/o de potasio, borato de sodio y trishidroximetilaminometano. Preferentemente el tampón (C2) es una combinación de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  o  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  y  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  o  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ . Para el proceso de curtido de la invención es de particular ventaja emplear las composiciones (T) como se describió arriba, que preferentemente ya contienen un agente tensoactivo (B) y opcionalmente también un agente (D) y/o espesante (E). El tampón (C2) puede ser agregado directamente en el baño de curtido. Preferentemente el tampón (C2) se añade en un curtido de dos etapas antes de la etapa de curtido principal

para fijar el pH del baño de curtido principal. Las composiciones (T), en composiciones particulares (T1), son fácilmente eficientes para curtido. La composición puede contener algo de sal que resulta de un producto secundario de la reacción de sulfonación seguido por la adición de una base.

5 El proceso de curtido de la invención se inicia a un pH de 6 a 10, preferentemente de 6 a 9, con mayor preferencia de 6,5 a 8,5, en particular de manera adecuada para inducir la reacción del agente de curtido (A) con el sustrato.

10 Durante el curtido, el pH disminuye gradualmente de manera espontánea unas pocas unidades de pH, en particular de 1 a 4 unidades de pH, 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. De este modo el procedimiento se puede llevar a cabo bajo condiciones de pH de autorregulación. Sin embargo, si se desea, la reacción de curtido puede verse influenciada por la adición de una proporción menor de ácido (por ejemplo, un ácido mineral, por ejemplo ácido sulfúrico o fosfórico, o 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 para acelerar o desacelerar la reacción y/o el desplazamiento del pH ligeramente hacia valores más neutros.

15 En el procedimiento de la invención el piquelado es en principio no necesario y puede omitirse en gran medida. Por lo tanto, la materia de la invención es también un proceso de curtido como se describió anteriormente, también en todas sus modalidades preferidas, en donde la piel o cueros o pellejo macerados se someten a curtido con un agente de curtido (A) sin piquelado anterior.

20 Sin embargo, si se desea, por ejemplo, para obtener cierta consistencia del sustrato, o si el sustrato va a ser desgrasado bajo condiciones acídicas antes del curtido, se puede llevar a cabo un piquelado. El sustrato piquelado se puede desgrasar en una manera convencional. Algunas veces las pieles comercialmente disponibles ya están piqueladas. Si el sustrato ya está piquelado, es conveniente despiquelarlo antes del curtido, para lograr el pH deseado en el intervalo de 6 a 10. Por lo tanto, otro objetivo de la invención es un proceso de curtido como se describió antes, también con todas sus modalidades preferidas, en donde una piel, cueros o pellejo macerado y piquelado es despiquelado a un pH en el intervalo de 6 a 10 antes de curtirlo con un agente de curtido (A).

25 El despiquelado se puede realizar de la manera adecuada para lograr valores de pH en el intervalo de 6 a 10, de preferencia de 6 a 9, empleando una cantidad correspondiente de base para despiquelado. El despiquelado se puede realizar de una manera convencional usando compuestos conocidos, por ejemplo, bicarbonato y/o formato de sodio y/o potasio, y bajo condiciones convencionales *per se*, por ejemplo, en longitudes de baño en el intervalo de 50 a 400 % en peso de agua, el % en peso se basa en el peso del sustrato con carne o (si la piel está separada) o separado, a temperaturas en el intervalo de 10 a 30 °C y con rotación en el tambor durante 60 minutos a 6 horas. Si se desea, por ejemplo, para asegurar el piquelado también en el interior del sustrato, el sustrato se puede mantener en el baño despiquelado, por ejemplo, por una noche, opcionalmente con una rotación intermitente del tambor, por ejemplo de 5 a 15 minutos cada hora.

30 Si el proceso de curtido empieza en condiciones casi neutras, particularmente a un pH en el intervalo de 6 a 7,5, - especialmente cuando se usan sustratos piquelados y despiquelados - inicialmente el pH también se puede mantener en esta escala o aumentado, para dar un pH en el intervalo de 6 a 9, por medio de la adición de una base.

35 Si no se realiza un piquelado o despiquelado - como sería preferido - se puede hacer un precurtido o curtido completo directamente en el sustrato desgastado. El pH al principio del proceso de curtido de preferencia es casi neutral a básico, en particular en el intervalo de 6,5 a 10, de preferencia de 6,8 a 9, y durante el tratamiento disminuye gradualmente de manera espontánea por unas cuantas unidades de pH, en particular de 1 a 4 unidades de pH, hasta una escala de pH casi neutral o ligeramente ácida, en particular de 7 a 4, de preferencia de 6,5 a 4,5. De preferencia la temperatura está en el intervalo de 10 a 40 °C, con mayor preferencia de 15 a 35 °C. Más particularmente de preferencia el curtido empieza a 10 a 30 °C con mayor preferencia de 15 a 25 °C, y al final la temperatura se deja subir por 5 a 20 grados, de preferencia de 8 a 15 grados, de 20 a 40 °C, de preferencia de 25 a 40 °C.

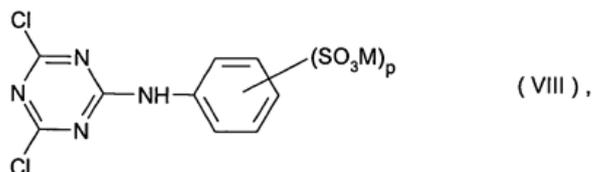
40 El proceso de curtido de la invención es muy simple y se puede realizar en un tiempo relativamente corto, en particular de 5 a 24 horas, de preferencia de 6 a 12 horas.

45 Después del curtido, el baño de curtido gastado puede ser drenado y el cuero, piel o pellejo curtido se puede enjuagar o lavar, por ejemplo, de una a tres veces con agua (por ejemplo, de 100 a 600 % en peso de agua, de preferencia de 250 a 400 % en peso de agua, el % en peso está basado en el peso del sustrato con carne o (si la piel ha sido separada) o separado, al que se le pueden agregar algunos agentes tensoactivos, se desea, para favorecer el deslizamiento del grano. Si se desea también se puede agregar un biocida, por ejemplo, como se mencionó antes para (D), durante el procedimiento, por ejemplo, en el último baño de lavado, como un agente conservador para la piel o el cuero o pellejo curtido resultante.

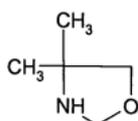
50 Si se desea se puede aplicar otro agente de curtido no mineral (F), que es distinto de (A), de carácter aniónico y/o etilénicamente insaturado y/o que contenga grupos de carácter básico, antes, después o junto con el agente de curtido (A) en el precurtido, en el curtido principal o en el curtido completo, de preferencia para precurtir antes de un curtido

principal con (A), o en combinación con (A) en un curtido principal o completo, y/o de preferencia para un curtido complementario después del curtido principal o completo con (A), o incluso para recudir.

(F) se selecciona de preferencia 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 o un aceite modificado de curtido,  
 (F5) un compuesto de la Fórmula (VIII)

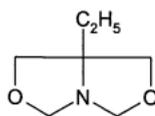


en donde  
 p es 1 o 2, y  
 M es como se definió anteriormente,  
 (F6) una oxazolidina de curtido de la Fórmula (IX) o (X)



( IX )

y



( X )

y

mezclas de dos o más de estos.

Como agentes de curtido vegetales (F1) se pueden emplear agentes de curtido vegetales conocidos, en particular taninos a base de pirogalol o pirocatequina, por ejemplo, valonea, mimosa, teri, tara, roble, pino, zumaque, quebracho y nogal.

Como sintanos (F2) se pueden emplear los agentes de curtido sintéticos conocidos, en particular los sintanos derivados de fenoles sulfonados y/o naftoles, 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 son preferidos los productos a base de sulfona.

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

Como aceites naturales o modificados (F4) se pueden emplear triglicéridos naturales conocidos, por ejemplo, aceite de semilla de colza, aceites de pescado o sus derivados oxidados, aceites de pescado sulfatados, sulfonados u oxisulfatados, o sus derivados oxidados, o sustitutos de estos.

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

El curtido con (A) se puede realizar como un curtido completo, o como un precurtido antes de un curtido principal no metálico, el cual se puede llevar a cabo con un agente de curtido vegetal o con un agente de curtido sintético diferente a (A) - por ejemplo, como se mencionó antes como (F) - o también con un agente de curtido (A) de acuerdo con la invención, o como un curtido principal después de un precurtido no metálico o incluso no mineral (que puede ser vegetal o sintético) por ejemplo, realizado con (F) que se mencionó antes. En donde el curtido con (A) de la invención se lleva a cabo como un curtido principal posterior a un precurtido vegetal, o a un precurtido sintético con sintanos, si se requiere el pH puede ajustarse a un valor deseado de entre 6 y 10, por ejemplo, con la adición de un carbonato, bicarbonato o formato de metal alcalino, para el método de curtido de la invención.

De acuerdo con una característica particular de la invención, el agente de curtido (A) se puede usar en combinación con otro agente de curtido no mineral (F), de preferencia (F-I), (F-I) que se selecciona del grupo que consiste en (F1), (F2) y (F3-I), por ejemplo, en una relación en peso de (A) a (F-I) estando en una escala 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 la deseada para lograr un curtido definido, por ejemplo, de 0,5 a 20 % en peso, de preferencia de 1 a 10 % en peso, el % en peso se basa en el peso del sustrato con carne.

De acuerdo con otra característica particularmente preferida de la invención, los sustratos primero son curtidos en una o dos etapas con (A) y después se someten a curtido complementario con un agente de curtido no mineral (F), que de preferencia es (F-II), (F-II) siendo seleccionado del grupo que consiste en (F1), (F2), (F3) y (F5). Como curtido complementario, en la presente se pretende una etapa de curtido adicional que se lleva a cabo después del curtido principal o completo con (A), y que sustancialmente no modifica el tipo de propiedades características del cuero, piel o pellejo curtido con (A), pero que puede proporcionar algunas de las propiedades típicas del curtido. Normalmente esto 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 completo empleado (A), de preferencia de 5 a 80 % en peso, de preferencia de 10 a 60 % en peso de (F), el % en peso basado en el peso de la cantidad empleada de (A). Este curtido complementario se puede realizar ventajosamente de manera secuencial al curtido con (A) bajo condiciones de temperatura como se mencionaron antes, por ejemplo de 10 a 40 °C, a longitudes de baño de preferencia como las que se usan para el curtido con (A), por ejemplo, en el intervalo de 40 a 200 % en peso de agua, el % en peso estando basado en el peso del sustrato con carne o (si la piel ha sido separada) separado, y bajo condiciones de pH que resulten del curtido con (A), de preferencia después de enjuagar con agua, usualmente este pH puede variar en el intervalo de 4 a 7.

El curtido complementario con (F), preferentemente con (F-II) se puede realizar en la tenería directamente después de curtir, o incluso después de enjuagar, secar y opcionalmente tratar mecánicamente el cuero, piel o pellejo curtido.

Al final del procedimiento de curtido, después de drenar el baño de curtido gastado o complementario, el cuero, piel o pellejo curtido puede ser tratado - si se desea - con uno o más aditivos convencionales, por ejemplo, uno o más agentes tensoactivos, de preferencia como se mencionó antes como (B), principalmente (B1) o (B3), para proteger el grano del daño por fricción, y/o con un agente conservador, de preferencia como se mencionó antes como (D).

El cuero, pieles o pellejos curtidos producidos de acuerdo con la invención, como se describió antes, también pueden ser tratados de una manera convencional, es decir, pueden ser drenados, secados y tratados mecánicamente como se acostumbra para el almacenamiento y/o transportación.

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

El recurtido con (F) se puede llevar a cabo después de haber enjuagado, secado y, de manera opcional, tratado mecánicamente el cuero, piel o pellejo curtido, por ejemplo, en la tintorería.

El procedimiento de la invención se puede realizar de una manera muy económica y simple, ya que se puede omitir el piquelado y despiquelado, y también el mismo curtido se puede hacer con una cantidad mínima de agua, y tampoco es necesaria una neutralización - como tendría que hacerse convencionalmente, por ejemplo, después del curtido al metal-.

Mediante el procedimiento de la presente invención se pueden lograr cueros, pieles o pellejos curtidos libres de metal (en particular cueros libres de metal al "blanco mojado") con propiedades sobresalientes, en particular temperaturas de encogimiento, suavidad y consistencia, por ejemplo, una textura de grano firme, y con una resistencia de color satisfactoria, en especial cuando se emplea (A) o respectivamente (T) para el curtido principal o completo. Si no se usa ningún agente de curtido vegetal o si también se usan sólo agentes de curtido vegetales de blancos a amarillos claros, se pueden lograr, de acuerdo con la invención, cueros, pieles y pellejos "curtidos no metálicos blancos", en particular cueros al "blanco mojado" no metálicos, de alta calidad y con un color propio muy claro, es decir, casi blanco. Cuando también se usen agentes de curtido vegetales con un color de café a rojizo, el tono de los cueros, pieles y pellejos curtidos resultantes será, de manera correspondiente, ligeramente más café o rojizo. Cuando se emplee (A) para el curtido completo o para precurtido, y el curtido principal esté seguido por (F), en particular (F-II), para un curtido complementario, se pueden lograr temperaturas de encogimiento Ts más altas.

Los cueros, pieles y pellejos curtidos que se producen como se describió antes, son adecuados para un tratamiento adicional en una manera convencional, principalmente por recurtido y/o engrasado, y opcionalmente teñido y/o acabado. El engrasado se puede hacer con agentes de engrasado conocidos. De preferencia el recurtido se realiza con (F). Al recurtirlos con (F) se puede producir un engrasado al secar cueros curtidos crudos de alta calidad. Para el teñido se pueden emplear tintes conocidos para cuero (por ejemplo, como se define y particularmente como se enumera en el "índice del color editado por la Sociedad de teñidores y coloristas y la Asociación americana de químicos y coloristas textiles") y se pueden obtener teñidos con propiedades satisfactorias, principalmente penetración de color, rendimiento y resistencia del color. Con estos cueros, pieles o pellejos que tienen un color propio muy claro, es decir, que son casi

blancos, como se mencionó antes, también se pueden lograr teñidos con delicadas tonalidades (tonos pastel) de un tono muy agradable. También se pueden emplear los agentes de acabado de cuero convencionales, si se desea un acabado.

5 Por lo tanto, otro objetivo de la invención es el uso del cuero, pieles o pellejos curtidos producidos de acuerdo con los procedimientos descritos antes, también con todas sus modalidades preferidas, para un procesamiento adicional mediante por lo menos otro tratamiento seleccionado del grupo que consiste en

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

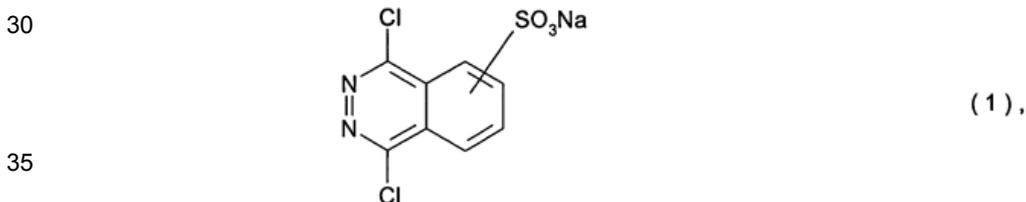
15 En los siguientes ejemplos los porcentajes indicados son en peso; las viscosidades son viscosidades de rotación de Brookfield medidas a 20 rpm con un husillo del núm. 3 a 20 °C a menos que se indique de otra manera.

### Ejemplos

20 Ejemplo 1

Se cargan 20 g de 1,4-dicloroftalazina en un reactor y se calienta con agitación a 230 °C. A esta temperatura, se agregan 15 g de óleum durante 15 minutos dejando que la temperatura se eleve a 260 °C y sigue la agitación a 240 - 250 °C durante 5 horas y después se enfría la mezcla a 80 °C. A esta temperatura se añaden 80 g de agua y 30 g de una solución acuosa de hidróxido de sodio al 30 % y entonces se deja enfriar la mezcla a 25 °C.

Se obtiene una dispersión blanca-amarillenta (composición 1) que contiene el producto de la Fórmula (1).

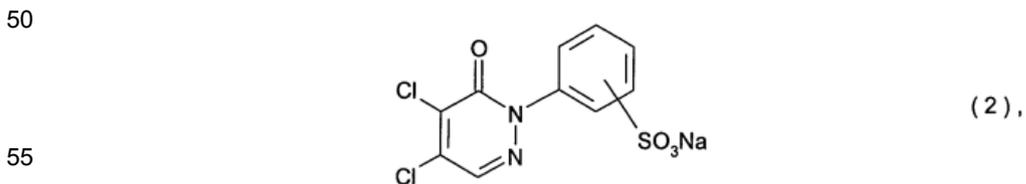


que es una mezcla de compuestos en los que el grupo sulfo está en la posición 5 y en la posición 6

40 Ejemplo 2

Se cargan 5 g de 1-fenil-4,5-dicloro-6-piridazinona en un reactor y el producto se calienta con agitación a 160 °C. A esta temperatura se agregan 2,5 g de ácido sulfúrico al 98 % durante 15 minutos permitiendo que la temperatura se eleve a 180 °C y la agitación sigue a 170 - 190 °C durante 5 horas y después la mezcla se enfría a 80 °C. A esta temperatura se agregan 20 g de agua y 4 g de una solución acuosa de hidróxido de sodio al 30 % y entonces la mezcla se enfría a 25 °C.

Se obtiene una dispersión blanca-amarillenta (composición 2) que contiene el producto de la Fórmula (2)



que es una mezcla de compuestos en los que el grupo sulfo está en la posición 4 y en la posición 2.

60 Ejemplo 3

1000 g de la composición 1 obtenida de acuerdo con el Ejemplo 1 se preajustan a 20 a 25 °C y se añaden con agitación 10,2 g de dihidrógeno fosfato de sodio, 8,7 g de dihidrógeno fosfato monosódico y 2,0 g de NIPACIDE® BIT 20 (un biocida comercial a base de 1,2-benzotiazolin-3-ona de Clariant, Suiza). Se obtiene una dispersión blanca-amarillenta (Composición 3).

Ejemplo 4

5 Se calientan 100 g de agua de 50 a 55 °C. A esta temperatura se agregan 4 g de hidroxietilcelulosa (con una viscosidad de su solución al 2 % de 5,500 mPa-s a 25 °C y un pH de 7,0) y se sigue agitando durante 1 hora. Se obtienen 104 g de la solución de hidroxietilcelulosa.

10 Se obtienen 1000 g de la composición 3 obtenida en el Ejemplo 3 son preajustados de 20 a 25 °C y se añaden 103,8 g de la solución de hidroxietilcelulosa con agitación. Se obtiene una suspensión blanca- amarillenta (Composición 4) que tiene una viscosidad de 1,250 mPa-s a 20 °C.

Ejemplo 5

15 Se repite el ejemplo 3 con la diferencia de que en vez de la composición 1 del Ejemplo 1, se emplea la misma cantidad de las Composiciones 2 del Ejemplo 2. Se obtiene una dispersión blanca-amarillenta (Composiciones 5).

Ejemplo 6

20 Se repite el ejemplo 4 con la diferencia de que en vez de la Composición 3 del Ejemplo 3, se emplea la misma cantidad de las Composiciones 5 del Ejemplo 5. Se obtiene una suspensión blanca-amarillenta (Composición 6) que tiene una viscosidad de 1,250 mPa-s a 20 °C.

25 En los siguientes ejemplos de aplicación los porcentajes indicados - si no se indica otra cosa - se refieren en los ejemplos de aplicación (B) al peso de la piel separada, en los ejemplos de aplicación Aa) y Ca) al peso de la piel con carne, en los ejemplos de aplicación Ab), Cb), al peso de la piel macerada, y en el ejemplo de aplicación D al peso húmedo del cuero curtido. La temperatura de encogimiento  $T_s$  se determina de acuerdo con el método estándar IUP 16 / ISO 3380-2006. Cuando se indica que un tratamiento se debe realizar durante una noche, esto significa de 10 a 12 horas. Si no se indica otra cosa, el pH aumenta con la adición acuosa de una solución de formato de sodio al 10 % en peso, el % en peso se basa en el peso de la solución, o disminuye con la adición de una solución acuosa de ácido fórmico al 10 %, el % en peso se basa en el peso de la solución. Los tintes están en forma comercial y se mezclan con cloruro de sodio, con un contenido de tinte de aproximadamente 60 %, "C.I." significa "índice de color".

Ejemplo de aplicación A

35 a) Desencalado y macerado:

40 Piel bovina encalada (piel francesa de la categoría de peso de 8 - 12 kg), con carne y sin separar, se carga en un tambor con 200 % de agua a 25 °C, 0,1 % de agente desengrasante (alcohol etoxilado  $C_{12-15}$  con 7 moles de óxido de etileno por mol de alcohol) y 0,2 % de un agente desencalante a base de amonio (cloruro de amonio y sulfato de amonio) y se mueve en el tambor durante 20 minutos. Después se drena el baño, se carga un nuevo baño con 50 % de agua a 35 °C, 0,1 % del agente desengrasante antes mencionado y 0,5 % del agente desencalante a base de amonio antes mencionado en el tambor, y el movimiento del tambor sigue durante 15 minutos. Se añade 5 % más del agente desencalante a base de amonio y se añade 0,8 % de una mezcla de ácido bórico al 70 % y 30 % de ácidos orgánicos mixtos 20 (ácidos adípico, glutárico y succínico en partes iguales) y se lleva a cabo el movimiento del tambor durante 90 minutos. El pH es de 7,8 y la sección transversal de la piel es incolora a fenolftaleína. Se añade 0,6 % de Feliderm® Bate PB1 p (un macerado a base de enzima de páncreas de Clariant, Suiza) y sigue el movimiento del tambor durante 30 minutos y después el baño es drenado. Se añade 300 % de agua y se mueve el tambor durante 15 minutos a 35 °C, después se drena el baño.

50 b) Curtido:

Se añade un baño nuevo de 50 % de agua a 20 °C, y el pH se mide y se ajusta a 8. Se añade 20 % de la composición 1 de acuerdo con el ejemplo 1, y sigue el movimiento del tambor durante 60 minutos, después se calienta el baño durante 120 minutos a 30 °C y sigue el movimiento del tambor durante una noche a 30 a 35 °C. Después se drena el baño. Se añade 300 % de agua a 20 °C y sigue el movimiento del tambor durante 20 minutos.

55 Si se desea, se añade 0,2 % de Preventol® WB (un biocida de Bayer, Alemania) al último 300 % de agua.

Después el baño es drenado y el cuero se descarga y calafatea.

60 El cuero así obtenido después es escurrido, separado y descarnado de 1,0 a 1,1 mm.

Se obtiene un cuero con propiedades satisfactorias.

Ejemplo de aplicación B

65 a) Desencalado y macerado:

Piel bovina encalada (piel francesa de la categoría de peso de 8 - 12 kg), con carne y separada hasta un grosor de 2,4 –

2,5 mm, se carga en un tambor de 200 % de agua a 25 °C, 0,1 % de agente desengrasante (alcohol etoxilado de C<sub>12-15</sub> con 7 moles de óxido de etileno por mol de alcohol) y 0,2 % de un agente desengrasante a base de amonio (cloruro de amonio y sulfato de amonio) y se somete a movimiento en el tambor durante 20 minutos. Después se drena el baño, se carga un nuevo baño con 50 % de agua a 35 °C, 0,1 % del agente desengrasante antes mencionado y 0,5 % del agente desengrasante a base de amonio antes mencionado en el tambor, y el movimiento del tambor sigue durante 15 minutos. Se añade 0,5 % más del agente desengrasante a base de amonio y se añade 0,8 % de una mezcla de ácido bórico al 70 % y 30 % de ácidos orgánicos mixtos (ácidos adípico, glutárico y succínico en partes iguales) y se lleva a cabo el movimiento del tambor durante 90 minutos. El pH es de 7,8 y la sección transversal de la piel es incolora a fenoltaleína. Se añade 0,6 % de Feliderm® Bate PB1 p (un macerado a base de enzima de páncreas de Clariant, Suiza) y sigue el movimiento del tambor durante 30 minutos y después el baño es drenado. Se añade 300 % de agua y se mueve en el tambor durante 15 minutos a 35 °C, después se drena el baño.

b) Curtido:  
Se añade un baño nuevo de 50 % de agua a 20 °C, y el pH es de 8. Se añade 10 % de la composición 1 de acuerdo con el ejemplo 1, y sigue el movimiento del tambor durante 60 minutos, después se calienta el baño durante 120 minutos a 30 °C y sigue el movimiento del tambor durante una noche de 30 a 35 °C.

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

c) Curtido complementario:  
Después se añade 2 % de Tara (un agente de curtido vegetal comercial, que es una composición acuosa con una concentración del 50 % en peso, basado en el peso de la composición, de un extracto de las vainas de Caesalpinia Spinosa) y sigue el movimiento del tambor durante 3 horas a 35 °C. Después se drena el baño. Se añade 300 % de agua a 20 °C y sigue el movimiento del tambor durante 30 minutos. Después el baño es drenado y el cuero se descarga y calafatea. El cuero así obtenido después es escurrido, separado y descarnado de 1,0 a 1,1 mm.

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

Se obtiene un cuero con propiedades satisfactorias.

Ejemplo de aplicación C

a) Desengrasado y macerado:  
Piel bovina encalada (piel de toro español de la categoría de peso de 30 kg), con carne y sin separar, es cargada en un tambor con 200 % de agua a 25 °C, 0,1 % de agente desengrasante (alcohol etoxilado de C<sub>12-15</sub> con 7 moles de óxido de etileno por mol de alcohol) y 0,2 % de un agente desengrasante a base de amonio (cloruro de amonio y sulfato de amonio) y se mueve en el tambor durante 20 minutos. Después se drena el baño, se carga un nuevo baño con 50 % de agua a 35 °C, 0,1 % del agente desengrasante antes mencionado y 0,5 % del agente desengrasante a base de amonio antes mencionado en el tambor, y el movimiento del tambor sigue durante 15 minutos. Se añade 0,5 % más del agente desengrasante a base de amonio y se añade 0,8 % de una mezcla de ácido bórico al 70 % y 30 % de ácidos orgánicos mixtos (ácidos adípico, glutárico y succínico en partes iguales) y se lleva a cabo el movimiento del tambor durante 90 minutos. El pH es de 7.8 y la sección transversal de la piel es incolora a la solución indicadora de fenoltaleína. Se añade 0,6 % de 10 Feliderm® Bate PB1 p y sigue el movimiento del tambor durante 30 minutos y después se drena el baño. Se añade 300 % de agua y se mueve en el tambor durante 15 minutos a 35 °C, después se drena el baño.

b) Curtido:  
Se añade un baño nuevo de 50 % de agua a 20 °C. El pH se mide y se ajusta a 8. Se añade 15 % de la composición 3 de acuerdo con el ejemplo 3, y sigue el movimiento del tambor durante 60 minutos, después se calienta el baño a 30 °C, se añade 1% de resina de poliácridatos y sigue el movimiento del tambor durante una noche a 30 - 35 °C. Después se drena el baño. Se añade 300 % de agua a 20 °C y sigue el movimiento del tambor durante 20 minutos.

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

Después el baño es drenado y el cuero se descarga y calafatea.

Se añade 1% de sintano basado en dihidroxidifenilsulfona sulfometilada reaccionada con formaldehído para un curtido complementario y sigue el movimiento del tambor durante 120 minutos, y después se drena el baño. Se añade 300 % de agua a 20 °C y sigue el movimiento del tambor durante 30 minutos, y después se drena el baño y el cuero es descargado y calafateado. Después el cuero así obtenido es escurrido y descarnado de 2,0 a 2,2 mm. Se obtiene un cuero con propiedades satisfactorias.

Ejemplo de aplicación D

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

El cuero es cargado en el tambor, se añade 200 % de agua a 25 °C y después 0,3 % de agente desengrasante (alcohol

5 etoxilado de C<sub>12-15</sub> con 7 moles de óxido de etileno por mol de alcanol), se enciende el tambor y el movimiento del tambor dura 20 minutos. Se añade 0,5 % de ácido acético, diluido a 1:10 y sigue el movimiento del tambor durante 20 minutos. El pH es de 4,5 y la sección transversal de la piel se vuelve verde al probarla con un indicador de verde de Bromocresol. El baño se drena. Se añade 100 % de agua a 25 °C y 20 después 1,6 % de agente de engrasado (aceite de pescado oxi-sulfitado) y sigue el movimiento del tambor durante 20 minutos. Se añade 5 % del sintano de recurtido basado en dihidroxidifenilsulfona sulfometilada reaccionada con formaldehído y 5 % de un sintano fenólico (producto de reacción de fenol sulfonado con formaldehído y urea) y se somete a movimiento en el tambor durante 2 horas. Se deja reposar el baño durante una noche con movimiento del tambor intermitente durante 5 minutos cada hora, después se añade 0,5 % de ácido fórmico diluido 1:10 y sigue el movimiento del tambor por 20 minutos, después se drena el baño y se lava el cuero con 200 % de agua. El baño es drenado. Se añade 100 % de agua a 50 °C seguido por 5 % de agentes de engrasado (3,5 % de alquilsulfosuccinato y 1,5 % de aceite de pescado oxi-sulfitado) y sigue el movimiento del tambor durante 1 hora. Después de la adición de 0,5 % de ácido fórmico se realiza el movimiento del tambor durante 20 minutos y después el baño es drenado. Se enjuaga el cuero durante 5 minutos con 200 % de agua a 20 °C. Después se drena el baño. Se añade 50 % de agua a 20 °C y 5 % de tinte negro C.I. Negro Ácido 210 y continúa el movimiento del tambor durante 1 hora, después se añade 200 % de agua a 50 °C y 1 % de ácido fórmico y sigue el movimiento del tambor durante 10 minutos, después se añade otro 1 % de ácido fórmico y sigue el movimiento del tambor por 20 minutos, entonces el baño es drenado. Se añade 200 % de agua a 20 °C y 1,5 % de un agente tensoactivo catiónico cloruro de 2-(8-heptadecenil)- 4,5-dihidro-1,3-bis(2-hidroxietil)-1H-imidazolío y sigue el movimiento del tambor por 15 minutos, después se drena el baño y el cuero es descargado. Después de 24 horas se ajusta, se seca al vacío a 60 °C durante 2 minutos, se seca colgando y se apila. Se obtiene un cuero teñido de negro con propiedades satisfactorias.

Al emplear 2 % de tinte color café C.I. Marrón ácido 237 en vez del 5 % del tinte negro C.I. Negro ácido 210, se obtiene un cuero teñido de color café con propiedades satisfactorias.

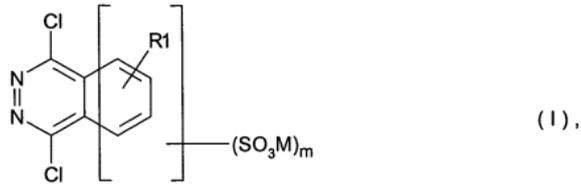
25 De manera análoga al cuero del ejemplo de aplicación C, también los cueros obtenidos de acuerdo con cada uno de los ejemplos de aplicación A y B son curtidos, engrasados y teñidos de acuerdo con el procedimiento descrito en el ejemplo de aplicación D.

30 En los ejemplos de aplicación anteriores se obtienen cueros de grado comercial satisfactorio, en particular con una satisfactoria hermeticidad de grano, consistencia de textura (por ejemplo, la que resulta de algunas propiedades típicas como resistencia a la tracción, carga de desgarramiento y resistencia al desgarramiento por costura), suavidad, resistencia del color y apariencia general. En los ejemplos de teñido también se obtienen cueros teñidos con propiedades satisfactorias, en particular el tono, la penetración del tinte y desempeño del color, y la resistencia del teñido.

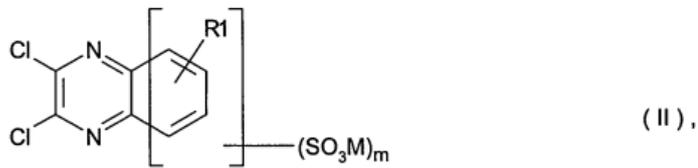
40

Reivindicaciones

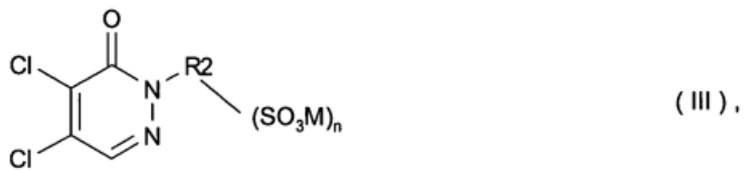
1. Un proceso para la producción de cuero, pieles o pellejos curtidos por medio de curtido no metálico, que comprende la etapa de curtir una piel, cueros o pellejo macerado con un agente de curtido (A), el agente de curtido (A) es una dicloro diazina que contiene un grupo sulfo seleccionada de los compuestos de la Fórmula (I)



de la Fórmula (II)



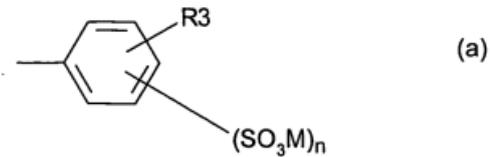
y de la Fórmula (III)



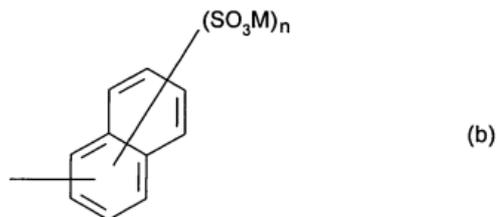
y mezclas de dos o más de estos,

en donde

R1 significa hidrógeno, metilo, metoxi, benzoilo, naftoilo, mono- o di(alquilo CM)-aminocarbonilo, C<sub>1-8</sub>-alquiloxi-carbonilo u oxi-mono- u oligo-(C<sub>2-3</sub>-alquilenoxi)-carbonilo  
 R2-(SO<sub>3</sub>M)<sub>n</sub> significa un radical de la fórmula



o



R3 significa hidrógeno, alquilo de C<sub>1-8</sub>- o alquiloxi de C<sub>1-8</sub>-,  
 m es 1 o 2,

n es 1 o 2

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 de 6 a 10 al inicio de la etapa de curtido.

5

2. Un proceso de curtido de conformidad con la reivindicación 1, en donde la piel o cueros o pellejo macerado se somete a curtido con (A) sin un piquelado previo.
- 10 3. Un proceso de conformidad con la reivindicación 1, en donde una piel, cueros o pellejo macerado y piquelado es despiquelado a un pH en el intervalo de 6 a 10 antes de curtirlo con (A).
- 15 4. Un proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el agente de curtido (A) se emplea en forma de una composición acuosa (T) que está libre de compuestos metálicos de actividad de curtido.
5. Un proceso de conformidad con la reivindicación 4, en donde la composición (T) es una composición (T1), la composición (T1) también comprende un agente tensoactivo (B) y/o un tampón (C1) para mantener un pH de ácido a neutro.
- 20 6. Un proceso de conformidad con la reivindicación 5, en donde la composición (T1) también comprende un agente (D) para protegerla contra la acción dañina de microorganismos y/o un espesante a base de polisacárido (E).
7. Un proceso de conformidad con la reivindicación 6, en donde la composición acuosa (T<sub>1</sub>) comprende (E).
- 25 8. Un proceso de conformidad 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 conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 para la producción de cuero, piel o pellejo curtido de manera no metálica, en donde el paso 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.
- 30 10. Un proceso de conformidad con la reivindicación 9, en donde un agente de curtido no mineral (F), que es diferente del agente de curtido (A) de la reivindicación 1, se utiliza antes, después o junto con el agente de curtido (A) en el precurtido, en el curtido principal o en el curtido completo, o en combinación con el agente de curtido (A) en el curtido completo.
- 35 11. Un proceso de conformidad 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 o aceite modificado de curtido,  
 (F5) una sal de ácido 4,6- dicloro-1,3,5-triazin-2-il-aminobencen-mono- o di-sulfónico  
 y  
 (F6) una oxazolidina de curtido.
- 40 12. Un proceso de conformidad con la reivindicación 9, en donde los sustratos son curtidos con el agente de curtido (A) en un curtido principal o completo y después se someten a un curtido complementario con un agente de curtido no mineral (F) como se define en la reivindicación 10 u11.
- 50 13. El proceso de conformidad con 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 el agente de curtido (A).
14. Uso de la composición de curtido (T1) que se define en las reivindicaciones 5, 6 o 7 como agente de curtido (A), en el proceso de curtido que se reclama en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.
- 55 15. El uso de cuero, pieles o pellejos curtidos que son producidos de acuerdo con un procedimiento como el que se reclama en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, para procesarlos adicionalmente por medio de por lo menos un tratamiento adicional seleccionado del grupo que consiste en  
 (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) que se define en la reivindicación 1,  
 (b) engrasado,  
 (c) teñido, y  
 (d) acabado.
- 60 16. El uso de cuero, pieles o pellejos curtidos que son producidos de acuerdo con un procedimiento como el que se
- 65

reclama en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, para procesarlos adicionalmente por medio de un tratamiento adicional que comprende recurtir con un agente de curtido no mineral (F) como se define en las reivindicaciones 10 u 11.

- 5 17. El uso de cuero, pieles o pellejos curtidos que son producidos de acuerdo con un procedimiento como el que se reclama en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, para procesarlos adicionalmente por medio de un tratamiento adicional que comprende recudir con un agente de curtido no mineral (F) como se define en las reivindicaciones 10 u 11, engrasar y opcionalmente teñir y/o acabar.
- 10 18. Cuero, pieles o pellejos curtidos que se obtienen por un procedimiento como el que se reclama en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.