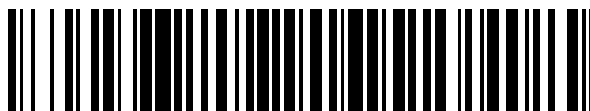


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 623 170**

51 Int. Cl.:

**C14C 3/26** (2006.01)

**C14C 3/28** (2006.01)

**C07D 251/44** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.10.2011 PCT/EP2011/004972**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.05.2012 WO12055480**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.10.2011 E 11781738 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.03.2017 EP 2633089**

54 Título: **Curtido no metálico**

30 Prioridad:

**28.10.2010 EP 10014058**

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

**10.07.2017**

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 2 623 170 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 procedimiento de curtido es de importancia decisiva para las propiedades y calidad del cuero resultante. Entre los diversos curtidos conocidos en la técnica, es decir, curtido mineral, vegetal y sintético, el curtido a base de cromo es una manera convencional y ampliamente difundida de curtido que es fácilmente accesible a una escala industrial en la mayoría de los diversos tipos de pieles y cueros, y proporciona cueros curtidos con propiedades satisfactorias (tales como altas temperaturas de encogimiento  $T_s$ , flexibilidad y conveniencia para un procesamiento posterior tal como neutralización, recurtido, engrase por baño de aceite, teñido, acabado).

10 Sin embargo, los agentes de curtido y curtidos a base de cromo se consideran poco amigables con el ambiente y por lo tanto es deseable 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 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 con metal en el que en una primera etapa (a) el sustrato se trata previamente con ciertos compuestos de la fórmula definida (1) que contiene dos sustituyentes seleccionados de carboxi e hidroxí, y un grupo reactivo definido, en una segunda etapa (b) se aplica un curtido metálico. El pretratamiento (a) se realiza para mejorar el curtido con agentes de curtido metálicos en una etapa posterior (b).

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

30 J.H. Bowes y C.W. Cater en el artículo "Crosslinking de Collagen" en J. Appl. Chem, 15, Julio, 1965, describen algunas pruebas de entrecruzamiento realizadas en colágeno de tendón de animal desnaturalizado (tendón de cola de canguro, KTT), con diversos compuestos de entrecruzamiento - que no necesitan actuar como materiales de curtido completo por sí mismos - en particular difluorodinitrofenilsulfona, diisocianatos, un número de aldehídos (formaldehído, glioxal, dialdehído malónico, dialdehído succínico, glutaraldehído, dialdehído adípico, acroleína y almidón dialdehído), cloruro cianúrico y un número de derivados de cloruro cianúrico (derivados de metoxi, clorhidratos derivados de amino, sal de sodio derivada de sulfonato, sal de sodio derivada de 5-sulfonaft-1-ilamino, y sal de sodio derivada del ácido bis-4-4'-diaminoestilbieno-2,2'-disulfónico) - para evaluar su potencialidad de entrecruzamiento, y que se puede combinar con materiales de curtido convencionales para mejorar la resistencia al deterioro debido a calor húmedo y transpiración. A partir de su medición, finalmente, concluyen que los aldehídos (glutaraldehído) parecen ser los más prometedores debido al número de entrecruzamientos y estabilidad, mientras que los derivados del cloruro cianúrico podrían ser menos útiles como agentes de entrecruzamiento en colágeno.

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

50 Como un proceso de curtido no metálico se entiende aquí un curtido producido sin utilizar ningún compuesto metálico catiónico que tenga 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 aquí un agente de curtido que no comprende ningún compuesto catiónico de actividad de curtido, es decir, compuestos metálicos polibásicos, principalmente sales de cromo, aluminio, hierro, circonio o titanio, etc.

55 En lo siguiente, alquilo significa alquilo lineal o ramificado, si no se indica lo contrario.

60 De esta manera la invención primero proporciona un proceso para la producción de cuero, pieles o pellejos curtidos mediante curtido no metálico, que comprende la etapa de curtir a cuero, piel o pellejo macerado con un agente de curtido (A), el agente de curtido (A) es por lo menos un compuesto de la fórmula (I),



en la que

5 X significa flúor, cloro y/o  $(^+NR_3)_{0-1}$ , en la que R es un grupo alquilo  $C_1$  a  $C_6$  sustituido o un grupo alquilo  $C_1$  a  $C_6$  no sustituido, un grupo arilo  $C_6$  a  $C_{10}$  no sustituido o un grupo arilo  $C_6$  a  $C_{10}$  sustituido o un grupo heteroarilo  $C_5$  a  $C_6$ ,

R1 significa hidrógeno, alquilo  $C_{1-8}$  o un radical alquilenoxi de la fórmula (Ia),

10 
$$-(\text{-alquilenoxi } C_{2-3}\text{-O})_q\text{-H} \quad (\text{Ia})$$

R2 significa ácido alquilenosulfónico  $C_2$  a  $C_8$  sustituido o no sustituido, ácido alquilenocarboxílico  $C_2$  a  $C_8$  sustituido o no sustituido o un radical alquilenoxi de la fórmula (Ib),

15 
$$-(\text{-alquilenoxi } C_{2-3}\text{-O})_m\text{-Y} \quad (\text{Ib})$$

o un radical alquilenoxi sulfonil alquilenoxi de la fórmula (Ic),

20 
$$-(\text{-alquilenoxi } C_{2-3}\text{-O})_p\text{-alquilenoxi } C_{2-3}\text{-SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O-Y} \quad (\text{Ic})$$

m significa 1 o 2,

p significa 0 o 1,

25 q es desde 1 hasta 10,

Y significa hidrógeno o  $-\text{SO}_3\text{M}$ ,

30 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 hasta 10 al inicio de la etapa de curtido.

35 El agente de curtido (A) puede consistir de más de un compuesto de la fórmula (I). En el caso del agente de curtido (A) que contiene un radical de la fórmula (Ia) este puede ser una mezcla de compuestos de la fórmula (I), en la que q también se puede calcular y expresar como un número promedio de unidades de alquilenoxi en el radical alquilenoxi de la fórmula (Ia) por compuesto de la fórmula (I), con base en todos los radicales de la fórmula (Ia) en la mezcla. Preferiblemente, el agente de curtido (A) solo es un compuesto de la fórmula (I), en caso de que R1 no sea el radical de la fórmula (Ia). En caso, de que R1 sea el radical de la fórmula (Ia), el agente de curtido (A) también pueda comprender

40 compuestos de la fórmula (I) con una distribución de longitudes de cadena del radical de la fórmula (Ia).

X preferiblemente significa cloro o flúor. Más preferiblemente X significa cloro.

45 En el caso de que q deas desde 2 hasta 10, el radical alquilenoxi de la fórmula (Ia) también puede comprender una mezcla de ambas unidades etilenoxi y unidades propilenoxi.

Si q es desde 2 hasta 10, entonces el radical de la fórmula (Ia) preferiblemente contiene por lo menos dos unidades etilenoxi.

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

En caso de que el agente de curtido (A) sea una mezcla de dos o más compuestos de la fórmula (I) con R1 en estos compuestos de la fórmula (I) son radicales alquilenoxi de la fórmula (Ia), preferiblemente el promedio q de unidades de alquilenoxi por compuesto de la fórmula (I) en la mezcla es desde 1.0 hasta 10.0.

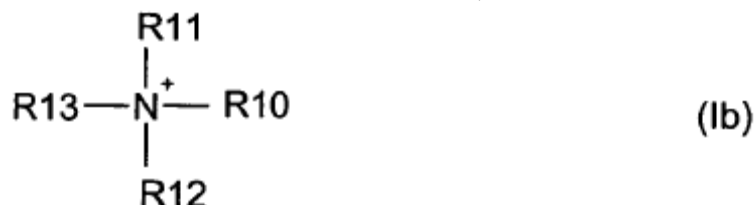
55

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

R1 significa preferiblemente hidrógeno o alquilo C<sub>1-4</sub>. Más preferiblemente R1 se selecciona del grupo que consiste de hidrógeno, metilo y etilo, incluso más preferiblemente R1 es hidrógeno o metilo, especialmente preferiblemente R1 es hidrógeno.

5 Cuando 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 que se emplea convencionalmente para formación de sal en compuestos aniónicos.

Preferiblemente, el catión de metal alcalino se selecciona del grupo que consiste de litio, sodio y potasio, más preferiblemente el catión de metal alcalino es sodio. Preferiblemente, el catión de amonio es un catión de la fórmula (Ib),



10

en la que

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

Preferiblemente,

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

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

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

R10, R11 y R12 son los mismos o diferentes e independientemente uno del otro son alquilo C<sub>1-4</sub> o hidroxialquilo C<sub>2-3</sub>, y

R13 es bencilo.

30

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

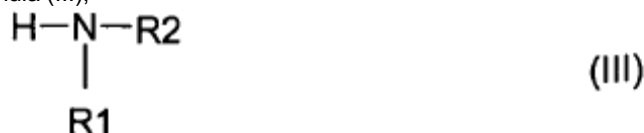
35 Especialmente, el catión de amonio es un catión de amonio cuaternario.

Más especialmente preferiblemente, M es un catión de metal alcalino, incluso más especialmente preferiblemente M es sodio.

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



con un compuesto de la fórmula (III),



45

con X, R1, R2, tienen la definición que se dio anteriormente, también con todas sus realizaciones preferidas.

Se conocen los compuestos de la fórmula (III).

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

10 La reacción del compuesto de la fórmula (II) con el compuesto de la fórmula (III) se puede llevar a cabo en un medio acuoso, acuoso/orgánico u orgánico. Preferiblemente, se mezcla una solución o dispersión acuosa del compuesto de la fórmula (III) con el compuesto de la fórmula (II). El compuesto de la fórmula (II) preferiblemente está en forma de un compuesto seco, una solución o dispersión orgánica o una dispersión acuosa. Preferiblemente, una solución o dispersión acuosa del compuesto de la fórmula (III) se agrega a una dispersión acuosa del compuesto de la fórmula (II). En otra realización preferida, el compuesto seco de la fórmula (II) se agita en preferiblemente una solución o dispersión acuosa del compuesto de la fórmula (III). La reacción preferiblemente se lleva a cabo en la presencia de una base u otro reactivo adecuado para unión del ácido H-X.

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

20 Preferiblemente,  $1.00 \pm 0.05$  mol de compuesto de la fórmula (II) por mol de compuesto de la fórmula (III) se utiliza.

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

25 Cuando el compuesto de la fórmula (II) se disuelve en un medio orgánico, su concentración es preferiblemente alta, en particular cerca a saturación con el fin de reducir a un mínimo la cantidad de solvente que se va a evaporar luego de terminación de la reacción.

30 La dispersión del compuesto de la fórmula (II) o del compuesto de la fórmula (III), preferiblemente para dispersión en agua, se puede producir mediante agitación sencilla o también mediante el uso de un surfactante adecuado (B) que actúa como un agente de dispersión.

35 Para dispersar un compuesto de la fórmula (II) o un compuesto de la fórmula (III), en el que el grupo de ácido sulfónico o carboxílico del compuesto de la fórmula (III) está en forma protonada, preferiblemente para dispersión en agua, se puede emplear el surfactante (B) en una concentración eficiente adecuada, por ejemplo en una relación en peso de surfactante (B) al compuesto de la fórmula (II) o al compuesto de la fórmula (III) preferiblemente desde 0.002 hasta 2, más preferiblemente desde 0.004 y 1, incluso más preferiblemente desde 0.005 y 0.5.

40 Los compuestos de fórmula (III) que contienen los grupos sulfónico o carboxílico se pueden utilizar en forma de sal, la forma de sal es preferiblemente una sal de metal alcalino del ácido sulfónico o carboxílico, más preferiblemente sal de sodio. Los compuestos de fórmula (III) en forma de sal son en general solubles en agua y se emplean convenientemente en la forma de una solución o dispersión acuosa (a concentraciones mayores de una correspondiente a la solución saturada), preferiblemente de 2 a 70% en peso, más preferiblemente de 10 a 50% en peso, el % en peso se basa en el peso total de la solución o dispersión del compuesto de fórmula (III). Preferiblemente esta solución o dispersión también contiene un agente de dispersión (B) como se mencionó anteriormente, en una concentración como se mencionó anteriormente adecuada para dispersar el compuesto de fórmula (II) cuando éste último se agrega como un producto seco y se agita en la solución.

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

Cuando R1 es un radical de la fórmula (Ia) con q siendo desde 2 hasta 10, la cantidad de surfactante (B) se puede reducir o incluso se puede omitir el uso del surfactante (B).

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

(B1) surfactante no iónico,

(B2) surfactante aniónico,

60 (B3) surfactante catiónico,

(B4) surfactante anfotérico y

65 mezclas de dos o más de los mismos,

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

- 5 Preferiblemente, el surfactante no iónico (B1) se selecciona del grupo que consiste de oligo- o poliglicoléteres de alcoholes alifáticos, oligo- o poliglicolésteres de ácidos carboxílicos alifáticos, amidas de ácido graso oxialquilatado y ésteres parciales oxialquilatados de glicerol o sorbitol con ácidos grasos.
- 10 Preferiblemente, la oxialquilación de las amidas de ácido graso y la oxialquilación de los ésteres parciales de glicerol o sorbitol con ácidos grasos lleva a cadenas de oligo- o poliglicoléter.
- 15 Preferiblemente cualquier cadena de oligo- o poliglicoléter contiene 2 a 60, más preferiblemente 2 a 24 unidades de oxialquileo que son oxietileno y opcionalmente unidades de oxipropileno, y preferiblemente por lo menos 40% mol, más preferiblemente por lo menos 50% mol son unidades de unidades de oxietileno y preferiblemente, el surfactante no iónico (B1) contiene por lo menos dos unidades de oxietileno.
- Preferiblemente, el radical alifático lipófilo en el alcohol alifático, ácidos carboxílicos alifáticos, amidas de ácido graso y ácidos grasos contiene 8 a 24 átomos de carbono.
- 20 El radical alifático puede ser saturado o insaturado (preferiblemente solo contiene un enlace doble) y puede ser lineal o ramificado, las radicales ramificados son preferiblemente saturados.
- Como ejemplos de alcoholes alifáticos se pueden mencionar alcohol laurilo, cetilo, miristilo, estearilo u oleilo, y oxoalcoholes C<sub>9-15</sub>.
- 25 Como ejemplos de ácidos carboxílicos alifáticos y de amidas de ácidos grasos se pueden mencionar amida o ácido láurico, palmítico, mirístico, esteárico, behénico, araquídico u oleico.
- 30 Los oligo- o poliglicoléteres de alcoholes alifáticos se pueden producir mediante oxietilación y, si también están presentes las unidades de oxipropileno, la oxipropilación de los alcoholes alifáticos correspondientes.
- 35 Las amidas de ácido graso oxialquilatado se pueden producir por ejemplo mediante oxietilación, y si también están presentes unidades de oxipropileno, mediante oxipropilación de las amidas de ácido graso correspondientes, por ejemplo de dietanolamida de ácido alifático o diisopropanolamida. Por ejemplo se pueden producir oligo- o poliglicolésteres y monoésteres de sorbitol mediante esterificación de un correspondiente oligo- o poli-etileno- y opcionalmente -propileno-glicoléter o sorbitol. Los monoglicéridos pueden ser productos de saponificación parcial de los correspondientes triglicéridos de origen natural.
- 40 Preferiblemente, el surfactante aniónico (B2) se selecciona del grupo que consiste de policarboxilatos aniónicos, ácidos grasos alifáticos en forma de sal (jabones), metilauridas de ácidos grasos alifáticos y derivados aniónicos de surfactantes no iónicos, preferiblemente de surfactantes no iónicos (B1), en particular productos de carboximetilación o productos de carboxietilación de surfactantes no iónicos (B1) o monoésteres de ácido sulfúrico o monoésteres de ácidos fosfóricos de surfactantes no iónicos (B1), en particular en forma de sal de metal alcalino.
- 45 Los policarboxilatos aniónicos preferidos son poliacrilatos y polimetacrilatos.
- Preferiblemente, el surfactante catiónico (B3) se selecciona del grupo que consiste de derivados terciarios o preferiblemente cuaternarios de aminas grasas, por ejemplo con 8 a 24 átomos de carbono en la cadena de amina grasa, y en la que los sustituyentes del grupo amino terciario o grupo amonio cuaternario son alquilo C<sub>1-4</sub> (preferiblemente metilo o etilo) o hidroxil-alquilo C<sub>1-4</sub> (preferiblemente etanol o isopropanol) y opcionalmente bencilo, y en el que, si se desea, el grupo amino terciario o grupo amonio cuaternario también puede contener una cadena de oligo- o poliglicoléter de forma análoga como se mencionó anteriormente en los surfactantes no iónicos (B1). Como ejemplos de aminas grasas se pueden mencionar amina de laurilo, cetilo, miristilo, estearilo u oleilo 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 amonio cuaternario se oxialquila preferiblemente puede contener un total de 2 a 40, más preferiblemente 2 a 24 grupos alquilenoxi, preferiblemente por lo menos 40% mol de los cuales con etilenoxi y los restantes son propilenoxi. Los grupos amino terciarios preferiblemente se protonan por ejemplo con ácido clorhídrico, fosfórico o ácido alcanoico C<sub>2-20</sub>, preferiblemente ácido alcanoico C<sub>2-5</sub>.
- 50 Preferiblemente, los surfactante anfotéricos (B4) son derivados aniónicos de (B3), por ejemplo productos de carboximetilación de (B3), productos de carboxietilación de (B3), monoésteres de ácido sulfúrico o sulfámico, o mono- o diésteres de ácido fosfórico de aquellos surfactantes catiónicos (B3) que contienen un grupo hidroxilo, betaínas y sulfobetainas.
- 60 Preferiblemente, el surfactante (B) es un surfactante no iónico (B1).
- 65

## ES 2 623 170 T3

Preferiblemente - en particular si en la fórmula (I) R1 significa hidrógeno – se utilizan surfactantes no iónicos (B1).

Más preferiblemente los surfactantes no iónicos (B1) son compuestos de la fórmula (IV) (poliglicoléteres),



en la que

10  $R_3$  significa alquilo  $C_{8-24}$  o alquenido  $C_{8-24}$ ,

X se selecciona del grupo que consiste de  $-CH_2-CH_2-$ ,  $-CH_2-CH(CH_3)-$ ,  $-CH(CH_3)-CH_2-$  y combinaciones de los mismos, preferiblemente de  $-CH_2-CH_2-$ ,  $-CH_2-CH(CH_3)-$  y combinaciones de los mismos,

15 r significa 2 a 60,

en caso de que el surfactante no iónico (B1) de la fórmula (IV) consista de más de un compuesto de la fórmula (IV), r también se puede calcular y expresar como el número promedio de radicales de la fórmula (IV) en la mezcla, con la condición de que el compuesto de la fórmula (IV) contiene por lo menos dos unidades etilenoxy, y con la condición de que por lo menos 40% del número total de unidades de alquilenoxi en el compuesto de la fórmula (IV) son etilenoxy.

20 La reacción del compuesto de la fórmula (II) con el compuesto de la fórmula (III) preferiblemente se hace a una temperatura por debajo de  $40^\circ C$ , más preferiblemente desde  $-10$  hasta  $40^\circ C$ , incluso más preferiblemente desde  $-10$  hasta  $+25^\circ C$ , especialmente preferiblemente desde 0 a  $15^\circ C$ .

25 Preferiblemente, 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, más preferiblemente a un pH desde 2 hasta 7, incluso más preferiblemente bajo condiciones ácidas, especialmente preferiblemente a un pH desde 2.5 a 6.

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

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

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

40 Si se ha utilizado un solvente orgánico, este se puede eliminar mediante evaporación y, si se desea, el producto resultante se puede disolver o dispersar en agua. Si se desea un producto seco, este se puede obtener de una solución o dispersión acuosa del producto de reacción en una manera convencional per se, por ejemplo mediante precipitación (por ejemplo precipitación por sales) y filtración, o mediante evaporación bajo condiciones controladas.

45 Un agente de curtido (A) que comprende la mayoría de un compuesto de la fórmula (I) se puede producir al utilizar 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 al mezclar de forma física los compuestos de la fórmula (I). La mezcla física se puede hacer en forma seca y/o en forma disuelta o dispersa, preferiblemente en forma disuelta o dispersa en agua.

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

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 cualesquier compuestos a base de metal que tienen actividad de curtido, la composición acuosa (T) comprende el agente de curtido (A) y agua, y preferiblemente comprende adicionalmente el surfactante (B).

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

60 Más preferiblemente, la composición (T) comprende desde 2 hasta 70% en peso, especialmente 10 a 50% en peso, el % en peso con base en el peso total de la composición (T), de agente de curtido (A).

65 Cuando el surfactante (B) está presente en la composición (T), la relación en peso del surfactante (B) con el agente de curtido (A) en la composición (T) es preferiblemente desde 0.001 hasta 1, más preferiblemente desde 0.002 hasta 0.4, incluso más preferiblemente desde 0.005 hasta 0.1.

- 5 Preferiblemente, en la composición (T), el surfactante (B) es el surfactante no iónico (B1). Si se utiliza un surfactante aniónico, catiónico o anfotérico (B2), (B3) o (B4), su cantidad es preferiblemente desde 0.001 hasta 10% mol, el % mol con respecto a la cantidad molar total de agente de curtido (A). Más preferiblemente el surfactante (B) es solo el surfactante no iónico (B1). Si el surfactante (B2) es un policarboxilato, su cantidad es preferiblemente <5% en peso, más preferiblemente desde 0.01 hasta 4% en peso, incluso más preferiblemente desde 0.05 hasta 2% en peso, el % en peso siempre se basa en el peso total de agente de curtido (A).
- 10 La composición (T) tiene preferiblemente un pH ácido a neutro, más preferiblemente tiene un pH ácido. Para el ajuste de pH, se puede emplear un regulador y composición adecuado (T) de esta manera preferiblemente comprende adicionalmente un regulador (C<sub>1</sub>) para mantener un pH ácido a neutro, preferiblemente para mantener un pH ácido, más preferiblemente para mantener un pH desde 1 hasta 7, incluso más preferiblemente para mantener un pH desde 1 hasta 5.
- 15 El regulador (C<sub>1</sub>) preferiblemente se selecciona del grupo que consiste de ftalato, oxalato y citrato de sodio y/o de potasio, mono- y di-hidrogenofosfato de sodio y/o de potasio, mezcla de ácido fosfórico y di-hidrogenofosfato de sodio y/o potasio y mezclas de los mismos, preferiblemente una combinación de KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> o NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> y Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> o K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>.
- 20 La cantidad de regulador (C<sub>1</sub>) en la composición (T) preferiblemente se escoge con el fin lograr el pH deseado mencionado anteriormente. La cantidad de regulador (C<sub>1</sub>) es preferiblemente desde 0.1 a 5% en peso, el % en peso se basa en el peso total de la composición (T).
- 25 Las composiciones (T) de forma ventajosa pueden comprender adicionalmente un agente (D) para proteger contra la acción perjudicial de microorganismos, preferiblemente, el agente (D) es un aditivo bacteriostático y/o un microbicida, por ejemplo un fungicida.
- 30 Como agente (D) se pueden emplear productos disponibles comercialmente, que se pueden emplear en pequeñas concentraciones, en particular de acuerdo con aquellos recomendados comercialmente. La cantidad de agente (D) en la composición (T) es preferiblemente desde 0 a 10% en peso, más preferiblemente desde 0.01 hasta 10% en peso, incluso más preferiblemente desde 0.02 a 1% en peso, el % en peso se basa en el peso total de la composición (T).
- 35 De acuerdo con una característica adicional particular de la invención, las composiciones acuosas (T) pueden comprender adicionalmente un espesante a base de polisacárido (E).
- 40 Como espesante (E) se pueden emplear productos conocidos per se, en particular gomas, carbohidratos, derivados de carbohidrato, por ejemplo pectinas y derivados de celulosa hidrófilos, que con agua forman soluciones viscosas (soluciones reales o coloidales o). Se pueden mencionar gomas que se pueden obtener mediante fermentación y opcionalmente modificación química de exudados de plantas naturales, por ejemplo goma xantano, goma tragacanto, goma guar, goma de carragenina, goma de alginato, goma de agar, goma ghatti, y derivados de carbohidrato 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 hidroximetilcelulosa. Las gomas, carbohidratos y derivados de carbohidratos también se pueden modificar químicamente, siempre y cuando no contengan ningún sustituyente capaz de reaccionar con el agente de curtido (A) bajo condiciones de almacenamiento o aplicación, en particular no contengan ningún grupo amino básico, especialmente ningún grupo amino primario o secundario.
- 45 El espesante (E) se puede emplear en una menor proporción en la composición (T), en particular que sea suficiente para ajustar la viscosidad de (T) de tal manera que sea aún fluida. Cuando el espesante (E) se emplea en la composición (T), se agrega preferiblemente en dicha concentración de tal manera que la viscosidad de la composición (T) a 20°C es preferiblemente ≤10.000 mPa·s, más preferiblemente desde 200 a 10.000 mPa·s, incluso más preferiblemente desde 300 a 2.500 mPa·s, especialmente preferiblemente 600 a 1.500 mPa·s. La viscosidad es la viscosidad de rotación Brookfield, huso no. 3, 20 rpm.
- 50 Preferiblemente la cantidad de espesante (E) en la composición (T) es desde 0 a 5% en peso, más preferiblemente desde 0.1 a 5% en peso, el % en peso con base en el peso total de la composición (T).
- 55 Las composiciones preferidas (T) son composiciones (T1) que comprenden, adicionalmente al agente de curtido (A), surfactante (B) y/o regulador (C<sub>1</sub>), más preferiblemente surfactante (B) o surfactante (B) y regulador (C<sub>1</sub>); preferiblemente las composiciones (T1) comprenden adicionalmente un agente (D) y/o un espesante (E).
- 60 Por lo tanto, otra realización preferida de la invención es un proceso de curtido como se describió anteriormente, también con todas sus realizaciones preferidas, en el que la composición (T) es una composición acuosa (T1) que comprende el agente de curtido (A) y comprende adicionalmente un surfactante (B) y/o un regulador (C<sub>1</sub>) para mantener un pH ácido a neutro.
- 65 Por lo tanto, otra realización preferida de la invención es un proceso de curtido como se describió anteriormente, también con todas sus realizaciones preferidas, en el que la composición (T) es una composición acuosa (T1) de un



agente de curtido (A) que comprende un surfactante (B) y/o un regulador (C<sub>1</sub>) y comprende adicionalmente un agente (D) para proteger contra la acción perjudicial de microorganismos y/o un espesante a base de polisacárido (E).

Preferiblemente, la composición (T) es una composición (T1) que comprende

desde 2 hasta 70% en peso, preferiblemente 10-50% en peso, de agente de curtido (A), el % en peso con base en el peso total de la composición (T1);

surfactante (B) en una relación en peso de surfactante (B) a agente de curtido (A) desde 0.001 hasta 1, más preferiblemente desde 0.002 hasta 0.4, incluso más preferiblemente desde 0.005 hasta 0.1;

regulador (C<sub>1</sub>) en dicha una cantidad como para lograr un pH en la composición (T1) desde 1 a 7, más preferiblemente pH 1 a 5, preferiblemente la cantidad de regulador (C<sub>1</sub>) es desde 0.1 a 5% en peso, el % en peso se basa en el peso total de la composición (T1); o desde 0 a 10% en peso, preferiblemente desde 0.01 hasta 10% en peso, más preferiblemente desde 0.02 a 1% en peso, del agente (D), el % en peso se basa en el peso total de la composición (T1), espesante (E) en dicha cantidad de tal manera que la viscosidad de la composición (T1) a 20°C (viscosidad de rotación Brookfield medido con huso no. 3, 20 rpm) es  $\leq 10.000$  mPa·s, preferiblemente desde 200 a 10.000 mPa·s, más preferiblemente desde 300 a 2.500 mPa·s, incluso más preferiblemente 600 a 1.500 mPa·s, especialmente se utiliza espesante (E) en una cantidad desde 0 a 5%, más preferiblemente desde 0.1 a 5% en peso, el % en peso se basa en el peso total de la composición (T1);

y el contenido de la sustancia seca de la composición (T1) es preferiblemente desde 4 hasta 75% en peso, más preferiblemente en el rango de 10 a 60% en peso, el % en peso se basa en el peso total de la composición (T1).

El contenido de la sustancia seca de (T) o (T1) se puede evaluar en una forma convencional per se, por ejemplo mediante cálculo con base en los reactivos empelados y componentes - principalmente mediante adición simple de las cantidades de las sustancias (expresadas en forma seca) agregadas para la producción de (T) o (T1) y sustraer cualquier agua formada durante la reacción-, o, que es la forma preferible, al sustraer el contenido de agua determinado en una forma convencional, por ejemplo mediante titulación, por ejemplo titulación Karl Fischer, a partir del peso total de (T) o (T1).

Particular y preferiblemente, la composición (T) o (T1) es una composición (T2) que contiene el espesante (E), preferiblemente en una cantidad de  $\geq 0.1\%$  en peso, más preferiblemente desde 0.1 a 5% en peso de (E), el % en peso con base en el peso total de la composición (T2). La viscosidad de la composición (T2) a 20°C (viscosidad de rotación Brookfield medida con huso no.3, 20 rpm) está preferiblemente en el rango de 300 a 2.500 mPa·s, más preferiblemente 600 a 1.500 mPa·s.

Esta composición (T2) es de estabilidad satisfactoria y es adecuada para almacenamiento y envío y se puede utilizar directamente. Se puede diluir fácilmente con agua y se puede medir directamente en el tambor de curtido, si se desea.

Como un sustrato para el tratamiento con el agente de curtido (A), en particular para curtir, se puede utilizar cualesquier cueros, pieles, y pellejos de animales convencionales que en general se emplean para curtir, por ejemplo cueros de vaca, becerro o búfalo (por ejemplo también como pieles divididas), pieles de cabra, oveja o cerdo, ante y pellejos; pero también otros cueros y pieles por ejemplo de otros animales (potro, camellos, llamas, canguro, ualarú, ualabí, reptiles (víboras y lagartos), peces (tiburón) o aves (avestruz), pieles lanudas y pieles con pelo, se puede utilizar en el proceso de la invención.

Los sustratos macerados (cueros, pieles o pellejos de animales) se pueden haber procesado en la planta de tratamiento antes de curtido, es decir cortados, remojados, encalados, desencalados, y macerados de una forma convencional. Antes de desencalar los cueros, pieles o pellejos encalados usualmente se descarnan y, si se requiere, se dividen y opcionalmente se rascan, se afeitan etc. y, si se requiere, se desgrasan y/o rasuran.

Los cueros, pieles y pellejos macerados que se van a utilizar como sustratos en el proceso de la invención se pueden haber producido de forma convencional en la planta de tratamiento, en particular al desencalar los sustratos encalados y macerar, utilizando agentes conocidos para cada una de las etapas de procesamiento mencionadas.

Se puede llevar a cabo el desencalado de una forma convencional con compuestos conocidos tales como ácidos, sales de amonio de ácidos carboxílicos alifáticos de bajo peso molecular, sulfato de amonio o fosfato de sodio. Opcionalmente la composición de desencalado puede contener una enzima por ejemplo como se mencionó adelante, de tal manera que, si se desea, la maceración y desencalado se pueden combinar por lo menos en parte.

Para la maceración se pueden emplear tratamientos proteolíticos, en particular en la forma de composiciones de maceración basadas en enzimas proteolíticas convencionales, principalmente proteasas bacterianas, proteasas fúngicas, y enzima del páncreas. Ocasionalmente también se pueden emplear otras enzimas, tales como lipasas, amilasas y también otras hidrolasas. Se prefieren las enzimas del páncreas solas 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 hidrotropo. Para el propósito de la invención los sustratos convencionalmente macerados con las composiciones de maceración con base en enzimas del páncreas son muy adecuados.

5 Las composiciones de maceración anteriores tienen en particular una actividad óptima en el rango de pH básico débil, más particularmente a un pH básico  $\leq 11$ , y en consecuencia el pH del sustrato macerado está preferiblemente en el rango débilmente básico, en particular un pH en el rango de 7.5 a 11, más preferiblemente 7.5 a 10.

10 Cuando se ha desencilado el sustrato con ácidos, también se puede utilizar los macerados ácidos, por ejemplo pepsinas por ejemplo en la forma de una solución de pepsina al 2% en agua y a un pH en el rango de 3-4.

15 El proceso de curtido de la invención se base en un curtido real con el agente de curtido (A) que lleva a cueros, pieles y pellejos con propiedades de curtido reales características, tales como una reducción o eliminación de hinchazón, reducción de la capacidad de deformación y aumento de firmeza, disminución del encogimiento en volumen, superficie y grosor por secado, y aumento de la porosidad de la textura de fibra, y elevación adicional de la temperatura que encogimiento y solidez de la fibra de colágeno en agua caliente, y que no se pudra.

20 Como una "etapa" en el proceso de curtido de acuerdo con la invención se entiende cualquier etapa de curtido en un proceso de curtido en la que el agente de curtido (A) actúa sobre el sustrato no curtido o no curtido completamente, es decir precurtido, curtido principal, o curtido total o completo (que también incluye un curtido combinado). El agente de curtido (A) de esta manera se puede emplear para precurtido, para curtido principal, o para curtido total (es decir completo) o para ambos precurtido y curtido principal, y para curtidos combinados. Sin embargo, el uso del agente de curtido (A) como un agente de curtido completo o como ambos un agente de precurtido y un agente de curtido principal es el aspecto más importante de la invención.

25 El proceso de curtido de la invención – que puede ser un curtido de una etapa, es decir un curtido completo, o un curtido de dos etapas, es decir un precurtido seguido por un curtido principal, o un curtido combinado – se pueden llevar a cabo directamente después de maceración.

30 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, metiletilcetona, dimetilsulfóxido, cloroformo, clorobenceno y tolueno. Preferiblemente se lleva a cabo en un baño acuoso, por ejemplo a una extensión de baño de 30 a 400% en peso de agua, preferiblemente 40 a 200%, aún más preferiblemente 40 a 100%, el % en peso con base en el peso del sustrato descarnado o (si el cuero se ha dividido) el sustrato dividido, y a temperaturas preferiblemente desde 10 hasta 50°C, más preferiblemente desde 10 hasta 40°C, incluso más preferiblemente desde 15 a 40°C. Preferiblemente el curtido se inicia a una temperatura desde 10 hasta 35°C, más preferiblemente desde 15 a 30°C, y al final se deja que la temperatura se eleve preferiblemente en 5 a 20 grados, más preferiblemente en 8 a 15 grados, hasta una temperatura final desde 20 hasta 40°C, preferiblemente desde 25 a 40°C.

40 Para el proceso de curtido de la invención el agente de curtido (A) se agrega en el baño de curtido en una concentración eficiente, preferiblemente desde 0.5 a 20% en peso, más preferiblemente desde 1 a 10% en peso, el % en peso se basa en el peso del sustrato descarnado o dividido. El agente de curtido (A) se puede agregar en forma seca o preferiblemente en la forma de una composición acuosa, preferiblemente como se mencionó anteriormente como una composición (T).

45 Con preferencia particular un surfactante, en particular como se mencionó anteriormente un surfactante (B), preferiblemente un surfactante no iónico (B1), y/o un regulador (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 que sea adecuada con el fin de lograr el pH deseado al inicio de la etapa de curtido.

50 Por lo tanto, otro aspecto preferido de la invención es un proceso de curtido como se describió anteriormente, también con todas sus realizaciones preferidas, en las que el baño de curtido comprende un regulador (C2) para lograr un pH casi neutro a básico al inicio de la etapa de curtido.

55 Como reguladores (C2) se pueden emplear reguladores conocidos, preferiblemente seleccionados del grupo que consiste de bicarbonato de sodio y/o de potasio, carbonato de sodio y/o de potasio, hidrógeno fosfato de sodio y/o de potasio, borato de sodio y trishidroximetilaminometano. Preferiblemente el regulador (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 ventaja particular emplear composiciones (T) como se describió anteriormente, que preferiblemente ya contienen un surfactante (B) y opcionalmente también un agente (D) y/o espesante (E). El regulador (C2) se puede agregar directamente en el baño de curtido. Preferiblemente el regulador (C2) se agrega en un curtido de dos etapas antes de la etapa de curtido principal con el fin de establecer el pH del baño de curtido principal. Las composiciones (T), en particular las composiciones (T1), son fácilmente eficientes para curtido. La composición puede contener algo de sal que resulta como un subproducto de la síntesis del compuesto de la fórmula (I) a partir de la reacción de compuesto de la fórmula (II) con compuesto de la fórmula (III).

El proceso de curtido de la invención se inicia en un pH desde 6 hasta 10, preferiblemente desde 6 hasta 9, más preferiblemente desde 6.5 hasta 8.5, en particular que es adecuado para inducir la reacción de agente de curtido (A) con el sustrato.

5

Durante el curtido, el pH se reduce gradualmente de forma espontánea por unas pocas unidades de pH, en particular por desde 1 a 4 unidades de pH, a un pH en el rango de pH casi neutro a débilmente ácido, en particular a un pH desde 7 hasta 3.5, preferiblemente desde 6.5 hasta 3.5. De esta manera se puede llevar a cabo el proceso bajo la autorregulación de las condiciones de pH. Si se desea, sin embargo, la reacción de curtido puede ser influenciada por la adición de una menor proporción de ácido (por ejemplo un ácido mineral, por ejemplo ácido sulfúrico o fosfórico, o un ácido carboxílico de bajo peso molecular por ejemplo con 1 a 4, preferiblemente 1 o 2, átomos de carbono, por ejemplo ácido fórmico o acético), o mediante la adición de una menor proporción de base (alcalina), por ejemplo con el fin de acelerar o desacelerar la reacción y/o cambiar el pH ligeramente hacia valores más neutros.

10

15

En el proceso de la invención en principio no es necesario el piquelado y principalmente se puede omitir. Por lo tanto, el sujeto de la invención también es un proceso de curtido como se describió anteriormente, también en todas sus realizaciones preferidas, en las que el cuero o piel o pellejo macerado se somete a curtido con un agente de curtido (A) sin piquelado previo.

20

Si se desea, sin embargo, por ejemplo con el fin de obtener una cierta consistencia del sustrato o si el sustrato es para se desgrasado bajo condiciones ácidas antes de curtido, se puede llevar a cabo piquelado. El sustrato piquelado se puede desgrasar en forma convencional. Algunas veces ya se han piquelado los cueros disponibles comercialmente. Si se ha piquelado el sustrato, se despiqueta de forma adecuada antes de curtido con el fin de lograr el pH deseado en el rango de 6 a 10. Por lo tanto, otro objeto de la invención es un proceso de curtido como se describió anteriormente, también con todas sus realizaciones preferidas, en las que un cuero, piel o pellejo macerado o piquelado se somete a despiqueado a un pH en el rango de 6 a 10 antes de curtido con un agente de curtido (A).

25

Se puede llevar a cabo un despiqueado adecuado para lograr valores de pH en el rango de 6 a 10, preferiblemente 6 a 9, al emplear una cantidad correspondiente de base para despiqueado. El despiqueado se puede llevar a cabo en forma convencional utilizando compuestos conocidos, por ejemplo bicarbonato y/o formato de sodio y/o potasio, y bajo condiciones convencionales per se, por ejemplo en extensiones de baño en el rango de 50 a 400% en peso de agua, el % en peso se basa en el peso del sustrato descarnado o (si el cuero se ha dividido) el sustrato dividido, a temperaturas en el rango de 10 a 30°C y la rotación en el tambor durante 60 minutos a 6 horas. Si se desea, por ejemplo para asegurar el despiqueado también en el interior del sustrato, el sustrato se puede mantener en el baño de despiqueado por ejemplo mediante permanencia durante la noche, opcionalmente con rotación de tambor intermitente, por ejemplo 5 a 15 minutos cada hora.

30

35

Si se inicia el proceso de curtido a condiciones casi neutras, en particular a un pH en el rango de 6 a 7.5, - especialmente cuando utilizando sustratos piquelados y despiqueados - el pH también se puede mantener inicialmente en este rango o se reduce, para dar un pH en el rango de 6 a 9, mediante adición de una base.

40

Si -según se prefiere - no se lleva a cabo piquelado ni despiqueado, se puede llevar a cabo precurtido o curtido completo directamente sobre el sustrato macerado. El pH al inicio del proceso de curtido preferiblemente es casi neutro a básico, en particular en el rango de 6.5 a 10, preferiblemente 6.8 a 9, y durante el tratamiento se reduce gradualmente de forma espontánea mediante unas pocas unidades de pH, en particular en 1 a 4 unidades de pH, a un rango de pH casi neutro a débilmente ácido, en particular 7 a 4, preferiblemente 6.5 a 4.5. La temperatura está preferiblemente en el rango de 10 a 40°C, más preferiblemente 15 a 35°C. Más particularmente el curtido preferiblemente se inicia a 10 a 30°C más preferiblemente 15 a 25°C, y al final se deja que la temperatura se eleve en 5 a 20 grados, preferiblemente en 8 a 15 grados, a 20 a 40°C, preferiblemente 25 a 40°C.

45

50

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

55

Después de curtido el baño de curtido agotado se puede drenar y el cuero, piel o pellejo curtido se puede enjuagar o lavar por ejemplo una a tres veces con agua (por ejemplo 100 a 600% en peso de agua, preferiblemente 250 a 400% en peso de agua, el % en peso se basa en el peso del sustrato descarnado (si el cuero se ha dividido) el sustrato dividido), al que si se desea se puede agregar algunos surfactantes convencionales, con el fin de favorecer el deslizamiento de la flor. Si se desea también se puede agregar un biocida por ejemplo como se mencionó anteriormente para (D), durante el proceso, por ejemplo en el último baño de lavado, como un agente de conservación para el cuero, piel o pellejo curtido resultante.

60

Si se desea un agente de curtido no mineral adicional (F), que es diferente de (A), de aniónico o/y de carácter etilénicamente insaturado o/y que contiene grupos de carácter básico se pueden aplicar antes de, después de o junto con el agente de curtido (A) en el precurtido, en el curtido principal o en el curtido completo, preferiblemente para precurtido antes de un curtido principal con (A), o en combinación con (A) en un curtido principal o completo, o/y

65

preferiblemente para un curtido complementario después de un curtido principal o completo con (A), o incluso para recurtido.

(F) preferiblemente se selecciona del grupo que consiste de

5

(F1) un agente de curtido vegetal,

(F2) un sintán,

10

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

(F4) un aceite natural o modificado para curtido, y

mezclas de los mismos.

15

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 valonia, mimosa, teri, tara, roble, pino, sumaque, quebracho y castaño.

20

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

25

Como las resinas o polímeros sintéticos o semi-sintéticos o naturales (F3) se pueden emplear por ejemplo poliacrilatos, polimetacrilatos, copolímeros de anhídrido málico y estireno, productos de condensación de formaldehído con melanina o dicianidamida, ligninas y harinas naturales. Entre las resinas o polímeros sintéticos o semi-sintéticos o naturales (F3), aquellos de carácter aniónico (por ejemplo, poliacrilatos, polimetacrilatos, sulfonatos de lignina y copolímeros de anhídrido maleico y estireno) y los cuales están libres de grupos amino básicos se designan aquí como (F3-1).

30

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, aceite de pescado sulfatado, sulfonado, u oxi-sulfitado, o sus derivados oxidados, o sustitutos de los mismos.

35

Se puede llevar a cabo el curtido con (A) como un curtido completo, o como un precurtido antes de un curtido principal no metálico, que se puede llevar 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 curtido principal después de precurtido no metálico o incluso no mineral (que puede ser vegetal o sintético) por ejemplo llevado a cabo con (F) mencionado anteriormente. Donde el curtido con (A) de la invención se lleva a cabo como un curtido principal posteriormente a un precurtido vegetal o a un precurtido sintético con sintanos, el pH se puede ajustar si se requiere al valor deseado entre 6 y 10, por ejemplo mediante adición de un carbonato, bicarbonato o formato de metal alcalino para el método de curtido de la invención.

40

45

De acuerdo con una característica particular de la invención, el agente de curtido (A) se puede utilizar en combinación con otro agente de curtido no mineral (F), preferiblemente (F-I), (F-I) se selecciona del grupo que consiste de (F1), (F2) y (F3-I), por ejemplo en una relación en peso de (A) a (F-I) es desde 0.05 a 20, más particularmente desde 2 hasta 10. La concentración de los agentes de curtido combinados puede ser según se desea para alcanzar un curtido definido, por ejemplo desde de 0.5 a 20% en peso, preferiblemente 1 a 10% en peso, el % en peso con base en el peso del sustrato descarnado.

50

De acuerdo con una característica particularmente preferida adicional de la invención, los sustratos primero se curten en una o dos etapas con (A) y luego se someten a un curtido complementario con un agente de curtido no mineral (F), que preferiblemente es (F-II), (F-II) se selecciona del grupo que consiste de (F1) o (F2) y (F3). Cuando se pretende de un curtido complementario aquí se lleva a cabo una etapa de curtido adicional después de curtido principal o completo con (A), y que sustancialmente no modifica el tipo característico de propiedades del cuero, piel o pellejo curtido con (A), pero se puede mejorar algo de las propiedades de curtido típicas. Normalmente se lleva a cabo con una pequeña cantidad del agente de curtido complementario (F) en comparación con la cantidad de curtido principal o completo empleado (A), preferiblemente 5 a 80% en peso, preferiblemente 10 a 60% en peso de (F), el % en peso con base en el peso de la cantidad empleada de (A). Este curtido complementario se puede llevar a cabo de forma ventajosa secuencialmente al curtido con (A) bajo condiciones de temperatura como se mencionó anteriormente, por ejemplo 10 a 40°C, en extensiones de baño preferiblemente como se utiliza para el curtido con (A), por ejemplo en el rango de 40 a 200% en peso de agua, el % en peso se basa en el peso del sustrato descarnado (si el cuero se ha dividido) el sustrato dividido, y bajo condiciones de pH que resultan del curtido con (A), preferiblemente después de enjuagar con agua, usualmente este pH puede variar en el alcance de 4 a 7.

55

60

65

El curtido complementario con (F), preferiblemente con (F-II), se puede llevar a cabo en la tenería directamente después de curtido, o incluso después de haber enjuagado, secado y opcionalmente tratado de forma mecánica el cuero, piel o pellejo curtido.

5 Al final del proceso de curtido, después de drenado del curtido agotado o baño de curtido complementario, el cuero, piel o pellejo curtido - si se desea – se puede tratar con uno o más aditivos convencionales por ejemplo uno o más surfactantes, preferiblemente como se mencionó anteriormente como (B), principalmente (B1) o (B3), para proteger la flor de fricción dañina, o/y con un agente de conservación, preferiblemente como se mencionó anteriormente como (D).

10 El cuero, pieles o pellejos curtidos producidos de acuerdo con la invención, como se describió anteriormente, se pueden tratar adicionalmente en forma convencional, es decir se pueden drenar, secar tratar de forma mecánica como es habitual para almacenamiento y/o envío.

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

Se puede llevar a cabo el recurtido con (F) después de haber enjuagado, secado y opcionalmente tratado de forma mecánica cuero, piel o pellejo curtido por ejemplo en la tintorería.

20 El proceso de la invención se puede llevar a cabo en una manera muy económica y simple, ya que se pueden omitir el despielado y piquelado, y adicionalmente porque el propio curtido se puede llevar a cabo con una mínima cantidad de agua, y también no es necesaria una neutralización – que de otra forma se lleva a cabo convencionalmente por ejemplo después de curtido metálico.

25 Mediante el proceso de la invención se puede lograr cueros, pieles o pellejos (en particular cueros libres de metal “wet white”) de propiedades sobresalientes, en particular temperaturas de encogimiento, suavidad y consistencia, por ejemplo textura de flor firme, y con solidez satisfactoria, especialmente cuando (A) o respectivamente (T) se emplea para un curtido principal o completo. ido vegetales o si también solo se utilizan agentes de curtido vegetales de blancos a amarillo claro, se puede lograr de acuerdo con la invención cueros, pieles y pellejos “curtidos blancos no metálicos” en particular cueros “wet white” metálicos, de alta calidad y de un color propio muy claro, es decir cercano a blanco. Cuando también se utilizan agentes de curtido vegetal de colores marrones a rojizos, la tonalidad de los cueros, pieles y pellejos curtidos resultante será ligeramente correspondiente más marrón o rojiza. Cuando (A) se emplea para un curtido completo y para un precurtido y curtido principal y es seguido por (F), en particular (F-II), para un curtido complementario se puede lograr aumento adicional de temperaturas de encogimiento  $T_s$ .

35 Los cueros, pieles y pellejos curtidos producidos como se describe son adecuados para tratamiento adicional de la manera convencional, principalmente mediante recurtido y/o engrasado con baño de aceite y opcionalmente teñido y/o acabado. Se puede llevar a cabo el engrasado con baño de aceite con agentes de licor graso conocidos. El recurtido preferiblemente se lleva a cabo con (F). Al recurtirlos con (F) y engrasarlos en baño de aceite se pueden producir luego del secado de cueros semiacabados de alta calidad. Para la tintura se pueden emplear tintes de cuero conocidos (por ejemplo como se define en la lista particular en el “Índice de Color editado por la Sociedad de Tintoreros y Coloristas y la Asociación Americana de Químicos textiles y Coloristas”) y se pueden obtener tintes de propiedades satisfactorias, principalmente penetración del color, rendimiento y solidez del color. Con esos cueros, pieles o pellejos que son de un color propio muy claro, es decir son casi blancos, como se mencionó anteriormente, también se pueden lograr tinturas de tonalidades delicadas (tonalidades pastel) de un tono muy placentero. Si se desea también se pueden emplear agentes de acabado de cuero convencionales para el acabado.

50 Por lo tanto, otro objeto de la invención es el uso del cuero, pieles o pellejos curtidos producidos de acuerdo con el proceso como se describió anteriormente, también con todas sus realizaciones preferidas, para procesamiento adicional mediante por lo menos un tratamiento adicional seleccionado del grupo que consiste de

(a) recurtido con un agente de curtido no mineral adicional (F), que es diferente del agente de curtido (A),

(b) engrase en baño de aceite,

55 (c) tintura, y

(d) acabado.

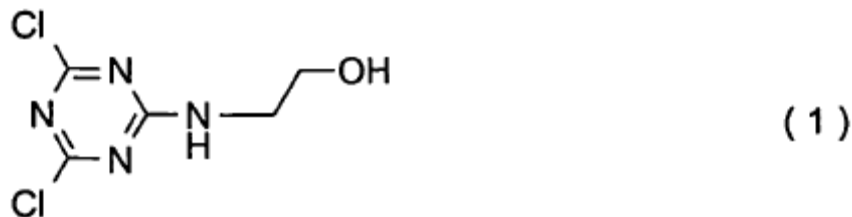
60 preferiblemente a y b y opcionalmente c y/o d.

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

65 Ejemplos

Ejemplo 1

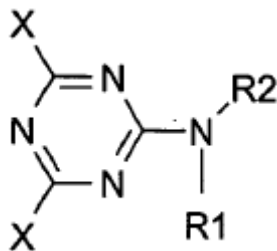
500 partes de agua y 500 partes de hielo picado y se cargan en un reactor con agitación. A esta temperatura se agregan 185 partes g de cloruro cianúrico y se continúa la agitación durante 10 a 15 minutos. En paralelo el pH de una mezcla de 61 partes de Etanolamina en 500 partes de agua se ajusta a 5 con ácido clorhídrico (30%). Luego se agrega solución de etanolamina ligeramente ácida a la dispersión de cloruro cianúrico dentro de 60 minutos. En este punto 230 partes de una solución de 30% en peso de hidróxido de sodio, el % en peso con base en el peso de la solución, se agregan durante el transcurso 1-2 horas manteniendo la temperatura por debajo de 10°C y el pH en el rango de 6 a 7. Cerca del final de la adición de la solución de hidróxido de sodio se deja que la temperatura alcance 14°C. Se obtiene una emulsión blanca-amarilla (Composición 1) que contiene el compuesto de la fórmula (1).



Ejemplo 2-20

15

La tabla que sigue contiene los compuestos que se pueden preparar de forma similar al método descrito en el Ejemplo 1 al utilizar los materiales de partida correspondientes.



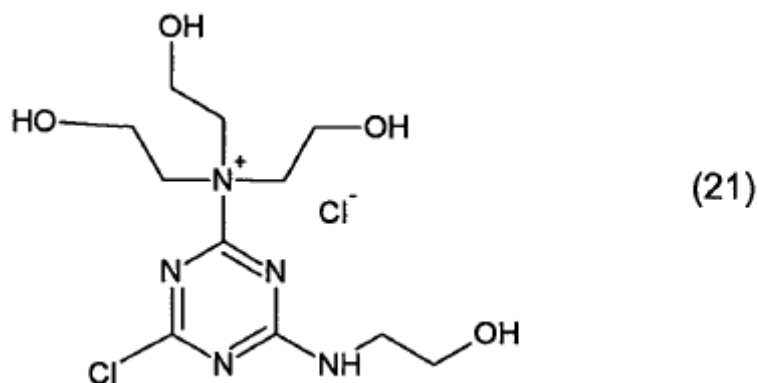
Ejemplo	X	R1	R2
2	Cl	H	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )OH
3	Cl	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH
4	Cl	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH
5	Cl	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH
6	Cl	H	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OSO <sub>3</sub> H
7	Cl	H	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH
8	Cl	H	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> H
9	Cl	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> H
10	Cl	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> H
11	Cl	H	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH
12	Cl	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH
13	Cl	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH
14	Cl	H	CH <sub>2</sub> COOH
15	Cl	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> COOH
16	Cl	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> COOH
17	Cl	H	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH
18	Cl	H	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH
19	Cl	H	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OSO <sub>3</sub> H
20	Cl	H	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OSO <sub>3</sub> H

20

Ejemplo 21

1.000 g del producto obtenido del ejemplo 1 y 400 ml de DMSO (dimetilsulfóxido) se cargan en un reactor con agitación y se agrega 71 g de trietanolamina. La mezcla se mantiene a 40°C bajo agitación durante 12-15 horas. Se obtiene una emulsión blanca a amarilla (Composición 21) que contiene el compuesto de la fórmula (21).

25



## Ejemplo 22

- 5 1.000 g de la composición 1 obtenida de acuerdo con el Ejemplo 1 se preestablecen a 20 a 25°C y se agregan 10.2 g de hidrógeno fosfato de disodio, 8.7 g de dihidrógeno fosfato de monosodio y 2.0 g de NIPACIDOE® BIT 20 (un biocida comercial a base de 1,2-benzotiazolin-3-ona de Nipa LAB's Ltd., de Nipa Laboratorien GmbH, Alemania) con agitación. Se obtiene una emulsión blanca a amarilla (Composición 22).

## 10 Ejemplo 23

100 g de agua se calientan a 50 a 55°C. A esta temperatura se agregan 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 se continúa la agitación durante 1 hora. Se obtienen 104 g de solución de hidroxietilcelulosa.

15

1.000 g de Composición 22 obtenida en el Ejemplo 22 se preestablecen a 20 a 25°C y 103.8 g de la solución de hidroxietilcelulosa se agrega con agitación. Se obtiene una suspensión blanca a amarilla (Composición 23) que tiene una viscosidad de 1.250 mPa·s a 20°C.

## 20 Ejemplos 24 a 61

Las composiciones de los Ejemplos 2 a 20 se convierten como se describió con la Composición 1 en los Ejemplos 22 y la Composición 22 en el Ejemplo 23 para producir los Ejemplos 24 a 61.

## 25 Ejemplo 62

- 30 1.000 g de la composición 21 obtenida de acuerdo con el Ejemplo 21 se preestablecen a 20 a 25°C y se agregan 10.2 g de hidrógeno fosfato de disodio, 8.7 g de dihidrógeno fosfato de monosodio y 2.0 g de NIPÁCIDO® BIT 20 (un biocida comercial a base de 1,2-benzotiazolin-3-ona de Nipa LAB's Ltd., de Nipa Laboratorien GmbH, Alemania) con agitación. Se obtiene una emulsión blanca a amarilla (Composición 62).

## Ejemplo 63

- 35 100 g de agua se calientan a 50 a 55°C. A esta temperatura se agregan 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 se continúa la agitación durante 1 hora. Se obtienen 104 g de solución de hidroxietilcelulosa.

- 40 1.000 g de la Composición 62 obtenida en el Ejemplo 62 se preestablecen a 20 a 25°C y 103.8 g de la solución de hidroxietilcelulosa se agrega con agitación. Se obtiene una suspensión blanca a amarilla (Composición 63) que tiene una viscosidad de 1.250 mPa·s a 20°C.

- 45 En los siguientes Ejemplos de Aplicación los porcentajes indicados - si no se indican de otra forma - se refieren en los Ejemplos de Aplicación A a Ea) y la) al peso del cuero dividido, en los Ejemplos de Aplicación Fa), Ga), Ha) y Hb) al peso del cuero descarnado, en los Ejemplos de Aplicación Fb), Gb), e Ib) al peso del cuero macerado, en el Ejemplo de Aplicación Hc) al peso despielado del sustrato, en el Ejemplo de Aplicación J al peso de la piel de oveja despielada y en el Ejemplo de Aplicación K al peso húmedo del cuero curtido. La temperatura de encogimiento  $T_s$  se determina de acuerdo con el método estándar IUP 16/ISO 3380-2006. Cuando se indica que un tratamiento se lleva a cabo durante la noche, este es de 10 a 12 horas. Si no se indica lo contrario, el pH se aumenta mediante adición de 10% en peso de solución de formiato de sodio acuosa, el % en peso se basa en el peso de la solución o se reduce mediante adición de solución de ácido fórmico al 10% acuosa, el % en peso se basa en el peso de la solución. Los tintes están en forma comercial combinados con cloruro de sodio, con un contenido de tinte de alrededor de 60%, "C.I." significa "Índice de Color".

50

Ejemplo de Aplicación A

a) Desencalado y maceración:

5  
 10  
 15  
 20

Cuero encalado bovino (cuero de toro Suizo de la categoría de peso 30 kg), descarnado y dividido a un grosor de 2.4 a 2.6 mm, se carga en un tambor con agua al 200% a 25°C, agente desgrasante al 0.1% (alcanol C<sub>12-15</sub> etoxilado con 7 moles de óxido de etileno por mol de alcanol) y 0.2% de un agente de desencalado a base de amonio (cloruro de amonio y sulfato de amonio) y se coloca en tambor durante 20 minutos. Luego se drena el baño, un baño fresco de agua al 50% a 35°C, 0.1% del agente desgrasante mencionado anteriormente y 0.5% del agente de desencalado mencionado anteriormente a base de amonio se cargan en el tambor y el movimiento del tambor se continúa durante 15 minutos. Se agregan 0.5% adicional de agente de desencalado a base de amonio y 0.8% de una mezcla de ácido bórico al 70% y ácidos orgánicos mezclados al 30% (ácidos adípico, glutárico y succínico en partes uniformes) y el movimiento del tambor se lleva a cabo durante 90 minutos. Se agrega Feliderm® Bate PB1 p al 0.6% (una maceración a base de enzima de páncreas de Clariant, Suiza) y el movimiento del tambor se continúa durante 30 minutos y luego se drena el baño. Se agrega agua al 300% y el movimiento del tambor se lleva a cabo durante 15 minutos a 35°C luego se drena el baño.

b) Curtido:

20  
 25

Se agrega un baño fresco de agua al 50% a 20°C y 10% de la Composición 22 de acuerdo con el Ejemplo 22 y el movimiento del tambor se lleva a cabo durante 60 minutos, luego el baño se calienta durante 120 minutos a 30°C y el movimiento del tambor se continúa durante la noche a 30 a 35°C. Luego se drena el baño. Se agrega agua al 300% a 20°C y el movimiento del tambor se continúa durante 30 minutos y luego se drena el baño y el cuero se descarga y se cuelga. Si se desea se agrega Preventol® WB al 0.2% (un biocida de Bayer, Alemania) a la última agua al 300%.

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

Ejemplo de Aplicación B

30

El procedimiento descrito en el Ejemplo de Aplicación A se repite hasta el tratamiento de curtido con la Composición 2 y movimiento del tambor durante la noche a 30 a 35°C.

Curtido complementario:

35  
 40

Después del movimiento del tambor durante la noche 1% de un sintán a base de dihidroxidifenilsulfona sulfometilada que se hace reaccionar formaldehído se agrega al curtido complementario y el movimiento del tambor se continúa durante 120 minutos y luego se drena el baño. Se agrega agua al 300% a 20°C y el movimiento del tambor se continúa durante 30 minutos y luego se drena el baño y el cuero se descarga y se cuelga. El cuero obtenido de esta manera luego se escurre y se rasura a 2.0 a 2.2 mm.

Si se desea se agrega Preventol® WB al 0.2% a la última agua al 300%.

Ejemplo de Aplicación C

45

El procedimiento descrito en el Ejemplo de Aplicación A se repite hasta el tratamiento de curtido con la Composición 3 y movimiento del tambor durante la noche.

Curtido complementario:

50  
 55

Después del movimiento del tambor durante la noche 1% de sintán a base de dihidroxidifenilsulfona sulfometilada que se hace reaccionar con formaldehído se agrega al curtido complementario y el movimiento del tambor se continúa durante 120 minutos y luego se drena el baño. Se agrega agua al 300% a 20°C y el movimiento del tambor se continúa durante 30 minutos y luego se drena el baño y el cuero se descarga y se cuelga. El cuero obtenido de esta manera luego se escurre y se rasura a 2.0 a 2.2 mm.

Ejemplo de Aplicación D

a) Desencalado y maceración:

60  
 65

Cuero encalado bovino (cuero de toro Español de la categoría de peso 30 kg), descarnado y no dividido se carga en un tambor con agua al 200% a 25°C, agente desgrasante al 0.1% (alcanol C<sub>12-15</sub> etoxilado con 7 moles de óxido de etileno por mol de alcanol) y 0.2% de un agente de desencalado a base de amonio (cloruro de amonio y sulfato de amonio) y se coloca en tambor durante 20 minutos. Luego se drena el baño, un baño fresco de agua al 50% a 35°C, 0.1% del agente desgrasante mencionado anteriormente y 0.5% del agente de desencalado mencionado anteriormente a base de amonio se cargan en el tambor y el movimiento del tambor se continúa durante 15 minutos. Se agregan un 0.5%



## ES 2 623 170 T3

5 adicional de agente de desencalado a base de amonio y 0.8% de una mezcla de ácido bórico al 70% y ácidos orgánicos mezclados al 30% (ácidos adípico, glutárico y succínico en partes uniformes) y el movimiento del tambor se lleva a cabo durante 90 minutos. El pH es 7.8 y la sección transversal del cuero es incolora a solución indicadora de fenoltaleína. Se agrega 0.6% de Feliderm® Bate PB1 p y el movimiento del tambor se continúa durante 30 minutos y luego se drena el baño. Se agrega agua al 300% y el movimiento del tambor se lleva a cabo durante 15 minutos a 35°C luego se drena el baño.

b) Curtido:

10 Se agrega un baño fresco de agua al 50% a 20°C. El pH se mide y se ajusta a 8. Se agrega 15% de la Composición 23 de acuerdo con el Ejemplo 23 y el movimiento del tambor se lleva a cabo durante 60 minutos, luego el baño se calienta a 30°C y el movimiento del tambor se continúa durante la noche a 30 a 35°C. Luego se drena el baño. Se agrega agua al 300% a 20°C y el movimiento del tambor se continúa durante 20 minutos.

15 Si se desea se agrega Preventol® WB al 0.2% a la última agua al 300%.

Luego se drena el baño, el cuero se descarga y cuelga. El cuero obtenido de esta manera luego se escurre y se divide y se rasura a 1.4 a 1.6 mm.

20 Ejemplo de Aplicación E

a) Desencalado y maceración:

25 Cuero encalado bovino (cuero de toro Español de la categoría de peso 30 kg), descarnado y no dividido se carga en un tambor con agua al 200% a 25°C, agente desgrasante al 0.1% (alcohol C<sub>12-15</sub> etoxilado con 7 moles de óxido de etileno por mol de alcohol) y 0.2% de un agente de desencalado a base de amonio (cloruro de amonio y sulfato de amonio) y se coloca en tambor durante 20 minutos. Luego se drena el baño, un baño fresco de agua al 50% a 35°C, 0.1% del agente desgrasante mencionado anteriormente y 0.5% del agente de desencalado mencionado anteriormente a base de amonio se cargan en el tambor y el movimiento del tambor se continúa durante 15 minutos. Se agregan un 0.5% adicional de agente de desencalado a base de amonio y 0.8% de una mezcla de ácido bórico al 70% y ácidos orgánicos mezclados al 30% (ácidos adípico, glutárico y succínico en partes uniformes) y el movimiento del tambor se lleva a cabo durante 90 minutos. El pH es 7.8 y la sección transversal del cuero es incolora a solución indicadora de fenoltaleína. Se agrega 0.6% de Feliderm® Bate PB1 p y el movimiento del tambor se continúa durante 30 minutos y luego se drena el baño. Se agrega agua al 300% y el movimiento del tambor se lleva a cabo durante 15 minutos a 35°C luego se drena el baño.

b) Piquelado y despiquelado:

40 Se agregan agua al 70% a 20°C y cloruro de sodio al 7% y el movimiento del tambor se lleva a cabo durante 10 minutos. Se agrega 0.8% de ácido fórmico diluido 1:3 con agua y el movimiento del tambor se continúa durante 30 minutos, luego se agrega 1.5% de ácido sulfúrico diluido 1:10 con agua y el movimiento del tambor se continúa durante 3 horas, luego se deja que el baño de piquelado con el cuero repose durante la noche con movimiento del tambor intermitente de 5 minutos cada hora. Después de este tratamiento el pH es 2.7 a 2.9. El baño se drena, el cuero se descarga y se escurre. El tambor se carga con agua al 100% a 20°C y cloruro de sodio al 10%, el tambor se enciende y el movimiento del tambor se continúa durante 10 minutos, luego el cuero se carga en el tambor y el movimiento del tambor se lleva a cabo durante 30 minutos, luego se agrega bicarbonato de sodio al 1% y el movimiento del tambor se continúa durante 120 minutos, luego el tambor se detiene y se permite que el baño de despiquelado con el cuero repose durante la noche. El pH es aproximadamente 8. Luego se drena el baño y el cuero se enjuaga con agua al 200% a 20°C durante 15 minutos y luego se drena el baño.

50

c) Curtido

55 Se agrega agua al 50% y el pH se ajusta a 8 mediante adición de 0.5% de bicarbonato de sodio y 0.5% de formiato de sodio. El pH de la sección transversal del cuero es 8 (determinado con indicador de fenoltaleína). Se agrega 15% de la Composición 1 de acuerdo con el Ejemplo 1 y el movimiento del tambor se lleva a cabo durante 1 hora, luego el baño se calienta a 35°C y el movimiento del tambor se continúa durante la noche a 35°C. Luego se drena el baño. Se agrega agua al 300% a 20°C y el movimiento del tambor se continúa durante 20 minutos.

60 Si se desea se agrega Preventol® WB al 0.2% a la última agua al 300%.

Luego se drena el baño, el cuero se descarga y cuelga. El cuero obtenido de esta manera luego se escurre y se divide y se rasura a 1.4 a 1.6 mm.

65 Ejemplo de Aplicación F

a) Desencalado y maceración:

5 Cuero encalado bovino (cuero de toro Español de la categoría de peso 30 kg), descarnado y dividido a un grosor de 2.4 a 2.5 mm, se carga en un tambor con agua al 200% a 25°C, agente desgrasante al 0.1% (alcanol C<sub>12-15</sub> etoxilado con 7 moles de óxido de etileno por mol de alcanol) y 0.2% de un agente de desencalado a base de amonio (cloruro de amonio y sulfato de amonio) y se coloca en tambor durante 20 minutos.

10 Luego se drena el baño, un baño fresco de agua al 50% a 35°C, 0.1% del agente desgrasante mencionado anteriormente y 0.5% del agente de desencalado mencionado anteriormente a base de amonio se cargan en el tambor y el movimiento del tambor se continúa durante 15 minutos. Se agregan un 0.5% adicional de agente de desencalado a base de amonio y 0.8% de una mezcla de ácido bórico al 70% y ácidos orgánicos mezclados al 30% (ácidos adípico, glutárico y succínico en partes uniformes) y el movimiento del tambor se lleva a cabo durante 90 minutos. El pH es 7.8 y la sección transversal del cuero es incolora a solución indicadora de fenoltaleína. Se agrega 0.6% de Feliderm® Bate PB1 p (una maceración a base de enzima de páncreas de Clariant, Suiza) y el movimiento del tambor se continúa durante 30 minutos y luego se drena el baño. Se agrega agua al 300% y el movimiento del tambor se lleva a cabo durante 15 minutos a 35°C luego se drena el baño.

b) Curtido:

20 Se agrega un baño fresco de agua al 50% a 20°C. El pH es 8. Se agrega 10% de la Composición 1 de acuerdo con el Ejemplo 1 y el movimiento del tambor se lleva a cabo durante 60 minutos, luego el baño se calienta durante 120 minutos a 30°C y el movimiento del tambor se continúa durante la noche a 30 a 35°C.

c) Curtido complementario:

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

30 Ejemplo de Aplicación G

a) Despielado:

35 Pieles de oveja maceradas y piqueladas se dan en un tambor con agua al 100% a 20°C y cloruro de sodio al 10% y se coloca en tambor durante 10 minutos. Se agregan bicarbonato de sodio al 1% y carbonato de sodio al 1% y el movimiento del tambor se continúa durante 10 minutos luego se drena el baño. Se agrega un baño fresco de agua al 150% y 2% de agente desgrasante (alcanol C<sub>12-15</sub> etoxilado con 7 moles de óxido de etileno por mol de alcanol) y el movimiento del tambor se continúa durante 1 hora, luego se drena el baño y se agrega un baño fresco de agua al 150% y 2% del agente desgrasante y el movimiento del tambor se continúa durante 1 hora adicional, luego se drena el baño.

Las pieles se lavan dos veces con agua al 300% a 20°C cada vez, luego se drena el baño. El pH es 8.

45 b) Curtido:

Se agregan agua al 50% a 20°C y 20% de la Composición 23 y el movimiento del tambor se continúa durante 2 horas luego la temperatura se eleva lentamente a 35°C, y el movimiento del tambor se continúa a 35°C durante la noche. El pH es 5.5. Se agrega un baño fresco de agua al 300% a 20°C y después del movimiento del tambor durante 30 minutos el baño se drena, el cuero se descarga, se cuelga y se escurre.

50 Ejemplo de Aplicación H

El cuero obtenido en el Ejemplo de Aplicación D se recurre, engrasa en baño de aceite y tintura como sigue:

55 El cuero se carga en el tambor, se agregan agua al 200% a 25°C y luego 0.3 % de agente desgrasante (alcanol C<sub>12-15</sub> etoxilado con 7 moles de óxido de etileno por mol de alcanol), el tambor se enciende y el movimiento del tambor se lleva a cabo durante 20 minutos. Se agrega ácido acético al 0.5%, diluido 1:10 y el movimiento del tambor se continúa durante 20 minutos. El pH es 4.5 y la sección transversal del cuero se vuelve verde al probar con indicador Verde de Bromocresol. El baño se drena. Se agregan agua al 100% a 25°C y luego 1.6% de agente de licor graso (aceite de pescado oxi-sulfitado) y el movimiento del tambor se continúa durante 20 minutos. Se agregan 5% de un sintán de recurtido con base en dihidroxidifenilsulfona sulfometilada que se hace reaccionar con formaldehído y 5% de un sintán fenólico (producto de reacción de fenol sulfonatado con formaldehído y urea) y el movimiento del tambor se lleva a cabo durante 2 horas. Se deja que el baño repose durante la noche con movimiento del tambor intermitente durante 5 minutos cada hora, luego se agrega ácido fórmico al 0.5% diluido 1:10 y el movimiento del tambor se lleva a cabo durante 20 minutos, luego se drena el baño y el cuero se lava con agua al 200%. El baño se drena. Se agrega agua al 100% a 50°C seguida por 5% de agentes de licor graso (alquilsulfosuccinato al 3.5% y aceite de pescado oxi-sulfitado al

1.5%) y el movimiento del tambor se continúa durante 1 hora. Después de adición de ácido fórmico al 0.5% el movimiento del tambor se lleva a cabo durante 20 minutos y luego se drena el baño. El cuero se enjuaga durante 5 minutos con agua al 200% a 20°C. El baño luego se drena. Se agrega agua al 50% a 20°C y 5% del tinte negro Ácido Negro 210 C.I. y el movimiento del tambor se continúa durante 1 hora, luego se agregan agua al 200% a 50°C y ácido fórmico al 1% y el movimiento del tambor se continúa durante 10 minutos, luego se agrega ácido fórmico al 1% adicional y el movimiento del tambor se lleva a cabo durante 20 minutos, luego se drena el baño. Se agregan agua al 200% a 20°C y 1.5% de un surfactante catiónico cloruro de 2-(8-heptadecenil)-4,5-dihidro-1,3-bis(2-hidroxietil)-1H-imidazolio y el movimiento del tambor se lleva a cabo durante 15 minutos, luego se drena el baño y el cuero se descarga. Después de 24 horas se establece, se seca bajo vacío a 60°C durante 2 minutos, se seca por escurrido y se ablanda. Se obtiene un cuero tinturado negro de propiedades satisfactorias.

Al emplear 2% el tinte Marrón Ácido C.I. 237 en lugar 5% del tinte Negro Ácido C.I. 210, se obtiene un cuero tinturado marrón de propiedades satisfactorias.

De forma análoga como el cuero del Ejemplo de Aplicación D también los cueros obtenidos de acuerdo con cada uno de los Ejemplos de Aplicación A a C, E a G se recurren, se engrasan en baño de aceite y se tinturan de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo de Aplicación H.

En los Ejemplos de Aplicación anteriores se obtienen cueros de grado comercial satisfactorio en particular con solidez de flor satisfactoria, consistencia de textura (por ejemplo como resultado de algunas propiedades típicas tales como resistencia a la tracción, resistencia de carga de desgarre y resistencia de desgarre de puntada), suavidad, solidez y apariencia general. En los ejemplos de tintura se obtienen adicionalmente cueros tinturados de propiedades satisfactorias en particular tonalidad, penetración del tinte y rendimiento del color, y solidez de la tintura.

Ejemplo de Aplicación I

a) Desencalado y maceración:

Cuero encalado bovino (cuero de toro Español de la categoría de peso 30 kg), descarnado y dividido a un grosor de 2.4 a 2.5 mm, se carga en un tambor con agua al 200% a 25°C, agente desgrasante al 0.1% (alcanol C<sub>12-15</sub> etoxilado con 7 moles de óxido de etileno por mol de alcanol) y 0.2% de un agente de desencalado a base de amonio (cloruro de amonio y sulfato de amonio) y se coloca en tambor durante 20 minutos.

Luego se drena el baño, un baño fresco de agua al 50% a 35°C, 0.1% del agente desgrasante mencionado anteriormente y 0.5% del agente de desencalado mencionado anteriormente a base de amonio se cargan en el tambor y el movimiento del tambor se continúa durante 15 minutos. Se agregan un 0.5% adicional de agente de desencalado a base de amonio y 0.8% de una mezcla de ácido bórico al 70% y ácidos orgánicos mezclados al 30% (ácidos adípico, glutárico y succínico en partes uniformes) y el movimiento del tambor se lleva a cabo durante 90 minutos. El pH es 7.8 y la sección transversal del cuero es incolora a solución indicadora de fenoltaleína. Se agrega 0.8% de Feliderm® Bate PB1 p (una maceración a base de enzima de páncreas de Clariant, Suiza) y el movimiento del tambor se continúa durante 30 minutos y luego se drena el baño. Se agrega agua al 300% y el movimiento del tambor se lleva a cabo durante 15 minutos a 35°C luego se drena el baño.

b) Curtido:

Se agrega un baño fresco de agua al 50% a 20°C. El pH es 8. Se agrega 20% de la Composición 63 de acuerdo con el Ejemplo 63 y el movimiento del tambor se lleva a cabo durante 60 minutos, luego el baño se calienta durante 120 minutos a 30°C y el movimiento del tambor se continúa durante la noche a 30 a 35°C. La temperatura de encogimiento T<sub>s</sub> es 71°C.

c) Curtido complementario:

Después del movimiento del tambor durante la noche se agrega 2% de Tara (agente de curtido vegetal comercial, que es una composición acuosa de 50% de concentración en peso, con base en el peso de la composición, de un extracto de las vainas de Caesalpinia Spinosa) y el movimiento del tambor se continúa durante 3 horas a 35°C. Luego se drena el baño. Se agrega agua al 300% a 20°C y el movimiento del tambor se continúa durante 30 minutos. Luego se drena el baño, el cuero se descarga y cuelga. El cuero obtenido de esta manera luego se escurre y se rasura a 2.0 a 2.2 mm. Si se desea se agrega Preventol® WB al 0.2% a la última agua al 300%.

## Reivindicaciones

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



en la que

X significa flúor, cloro y/o  $(^+NR_3)_{0-1}$ , en la que R es un grupo alquilo  $C_1$  a  $C_6$  sustituido o un grupo alquilo  $C_1$  a  $C_6$  no sustituido, un grupo arilo  $C_6$  a  $C_{10}$  no sustituido o un grupo arilo  $C_6$  a  $C_{10}$  sustituido o un grupo heteroarilo  $C_5$  a  $C_6$ ,

R1 significa hidrógeno, alquilo  $C_{1-8}$  o un radical alquilenoxi de la fórmula (Ia),

$-(\text{-alquileo } C_{2-3}\text{-O-})_q\text{-H}$  (Ia)

R2 significa ácido alquilenosulfónico  $C_2$  a  $C_8$  sustituido o no sustituido, ácido alquilenocarboxílico  $C_2$  a  $C_8$  sustituido o no sustituido o un radical alquilenoxi de la fórmula (Ib),

$-(\text{-alquileo } C_{2-3}\text{-O-})_m\text{-Y}$  (Ib)

o un radical alquileo sulfonil alquilenoxi de la fórmula (Ic),

$-(\text{-alquileo } C_{2-3}\text{-O-})_p\text{-alquileo } C_{2-3}\text{-SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O-Y}$  (Ic)

m significa 1 o 2,

p significa 0 o 1,

q es desde 1 hasta 10,

Y significa hidrógeno o  $-\text{SO}_3\text{M}$ ,

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 hasta 10 al inicio de la etapa de curtido.

2. Un proceso de curtido de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el cuero o piel o pellejo macerado se somete a curtido con (A) sin piquelado previo.

3. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que un cuero, piel o pellejo macerado o piquelado se somete a despiquelado a un pH en el rango de 6 a 10 antes de curtido con (A).

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

5. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 4, en el que la composición (T) es una composición (T1), la composición (T1) comprende adicionalmente un surfactante (B) y/o un regulador ( $C_1$ ) para mantener un pH ácido a neutro.

6. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 5, en el que la composición (T1) comprende adicionalmente un agente (D) para proteger contra la acción perjudicial de microorganismos y/o un espesante a base de polisacárido (E).

7. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 6, en el que la composición acuosa (T1) comprende un espesante a base de polisacárido (E).

8. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el baño de curtido comprende un regulador ( $C_2$ ) para lograr un pH casi neutro a básico al inicio de la etapa de curtido.

- 5 9. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 para la producción de cuero, piel o pellejo curtido no metálico, en el que la etapa de curtido con el agente de curtido (A) es un precurtido, un curtido principal o un curtido completo o un precurtido y un curtido principal.
- 10 10. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 9, en el que un agente de curtido no mineral (F), que es diferente del agente de curtido (A) como se define en la reivindicación 1, se utiliza antes de, después de 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.
- 15 11. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 10 en el que el agente de curtido no mineral (F) se selecciona del grupo que consiste de
- (F1) un agente de curtido vegetal,
- (F2) un sintán,
- (F3) una resina o polímero sintético, semisintético o natural,
- 20 (F4) un aceite natural o modificado para curtido, y mezclas de los mismos.
- 25 12. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 9, en el que los sustratos se curten con el agente de curtido (A) en un curtido principal o completo y luego se someten a un curtido complementario con un agente de curtido no mineral (F) como se define en la reivindicación 10 o 11.
- 30 13. Un proceso de acuerdo con reivindicaciones 10, 11, o 12 en el que el agente de curtido no mineral (F) se emplea en una pequeña cantidad en comparación con la cantidad del agente de curtido (A).
- 35 14. 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 una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.
- 40 15. Uso del cuero, pieles o pellejos curtidos producidos de acuerdo con un proceso como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 para procesamiento adicional mediante por lo menos un tratamiento adicional seleccionado del grupo que consiste de
- (a) recurtido con un agente de curtido no mineral (F) como se define en las reivindicaciones 10 o 11, que es diferente del agente de curtido (A) como se define en la reivindicación 1,
- 45 (b) engrase en baño de aceite,
- (c) tintura, y
- (d) acabado.
- 50 16. Uso del cuero, pieles o pellejos curtidos producidos de acuerdo con un proceso como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 para procesamiento adicional mediante un tratamiento adicional que comprende recurtido con un agente de curtido no mineral (F) como se define en las reivindicaciones 10 o 11.
- 55 17. Uso del cuero, pieles o pellejos curtidos producidos de acuerdo con un proceso como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 para procesamiento adicional mediante un tratamiento adicional que comprende recurtido con el agente de curtido no mineral (F) como se define en las reivindicaciones 10 o 11, engrase en baño de aceite y opcionalmente tintura y/o acabado.
- 60 18. Cuero, pieles o pellejos curtidos que se pueden obtener mediante un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.
- 65 19. Composición de curtido acuosa (T) cuya composición es una solución o dispersión que comprende el agente de curtido (A) de la reivindicación 1 y cuya composición está de cualesquier compuestos a base de metal de actividad de curtido.
20. Una composición de curtido de acuerdo con la reivindicación 19, en la que X es flúor o cloro, y es  $(^+NR_3)_1$ , en la que R es un grupo alquilo  $C_1$  a  $C_6$  sustituido o un grupo alquilo  $C_1$  a  $C_6$  no sustituido, un grupo arilo  $C_6$  a  $C_{10}$  no sustituido o un grupo arilo  $C_6$  a  $C_{10}$  sustituido o un grupo heteroarilo  $C_5$  a  $C_6$

21. Una composición de curtido de acuerdo con la reivindicación 19 y/o 20, en la que la composición (T) es una composición (T1), la composición (T1) comprende adicionalmente un surfactante (B), preferiblemente un surfactante no iónico, y/o un regulador (C<sub>1</sub>) para mantener un pH ácido a neutro y/o un espesante a base de polisacárido (E).