

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 642 632**

51 Int. Cl.:

C14C 3/08 (2006.01)

C14C 3/26 (2006.01)

C07D 251/44 (2006.01)

C14C 3/28 (2006.01)

C14C 3/04 (2006.01)

C14C 3/02 (2006.01)

C14C 3/00 (2006.01)

C07D 253/075 (2006.01)

C07D 253/00 (2006.01)

C07D 253/07 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.10.2011 PCT/EP2011/004974**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.05.2012 WO12055482**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.10.2011 E 11766892 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.08.2017 EP 2633086**

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

30 Prioridad:

28.10.2010 EP 10014056

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

17.11.2017

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 2 642 632 T3

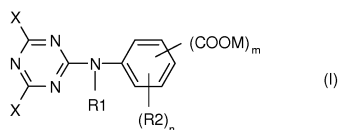
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Proceso de curtido sin metal

- En la producción de cuero, el proceso de curtido es de importancia decisiva para las propiedades y calidad del cuero resultante. Entre los diferentes curtidos conocidos en la técnica, es decir curtido mineral, vegetal y sintético, el curtido a base de cromo es una vía convencional y ampliamente difundida de curtido que es fácilmente viable en una escala industrial sobre la mayoría de las diferentes clases de pieles y cueros, y suministra cueros curtidos con propiedades satisfactorias (tales como elevadas temperaturas T_S de encogimiento, flexibilidad e idoneidad para el procesamiento subsiguiente tal como neutralización, nuevo curtido, engrasación, tinción, acabado).
- Sin embargo, los agentes de curtido y curtidos a base de cromo son considerados no amigables con el medio ambiente y por ello se desea suministrar otros métodos de curtido.
- En el documento WO 02/50313 A2 se ha propuesto añadir al baño de curtido con agentes sintéticos o vegetales de curtido ciertas enzimas derivadas de lacasa, y luego añadir un agente oxidante. Sin embargo, esto añade un paso adicional en el curtido y además requiere un control particularmente preciso de la actividad de la enzima.
- En el documento WO 94/10345 A1 se describe un curtido con metal en el cual en un primer paso (a) el sustrato es tratado previamente con ciertos compuestos de la fórmula (1) allí definida, que contienen dos sustituyentes seleccionados de carboxi e hidroxilo, y un grupo reactivo definido, y en un segundo paso (b) se aplica un curtido con metal. El tratamiento (a) previo es hecho con objeto de mejorar el curtido con agentes de curtido con metal, en el que el subsiguiente paso (b).
- En un artículo de 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 relaciona un pretratamiento de ciertos sustratos de colágeno con ácidos 1,2-dicarboxílicos y subsiguiente curtido con aluminio, se describe el tratamiento de piel de cordero con 2-N-[bis-(3',4'-dicarboxifenil)metil]metilamino-4,6-dicloro-s.triazina y subsiguiente curtido con sulfato basificado de aluminio. También en este artículo, el pretratamiento es hecho con objeto de mejorar el curtido con el agente metálico de curtido (sulfato basificado de aluminio) en el siguiente paso de curtido.
- J. H. Bowes y C. W. Cater en el artículo "Crosslinking of Collagen" en J. Appl. Chem., 15, julio, 1965, describe algunas pruebas de entrecruzamiento llevadas a cabo sobre colágeno de tendón animal desnaturalizado (tendón de cola de canguro, KTT) con diferentes compuestos de entrecruzamiento - que no necesitan actuar como material de curtido completo en sí mismo - en particular difluorodinitrodifenilsulfona, diisocianatos, varios aldehídos (formaldehído, glioxal, dialdehído malónico, dialdehído succínico, glutaraldehído, dialdehído adípico, acroleína y almidón dialdehído), cloruro cianúrico y un varios derivados de cloruro cianúrico (derivados metoxi, clorhidrato de derivados de amino, sal de sodio de derivados de sulfonato, sal de sodio de derivados de 5-sulfonaft-1-ilamino, y sal de sodio de derivados de ácido bis-4,4'-diaminoestilben-2,2'-disulfónico) - con objeto de evaluar su potencial de entrecruzamiento, y que podrían ser combinados con materiales convencionales para curtido, para mejorar la resistencia al deterioro debido al calor húmedo y transpiración. Finalmente, para las mediciones se concluyó que los aldehídos (glutaraldehído) parecen ser más prometedores debido al número de entrecruzamientos y estabilidad, mientras los derivados de cloruro cianúrico serían menos útiles como agente de entrecruzamiento en el colágeno.
- Se ha hallado ahora de manera sorprendente que puede lograrse un curtido sin metal de calidad sobresaliente, usando los agentes de curtido definidos abajo - en particular incluso como materiales completos de curtido - y métodos de curtido, que permiten también omitir una reducción del pH hasta el intervalo ácido, como se lleva a cabo convencionalmente antes del curtido con cromo o curtido con aldehído, a menos que sea necesario por otras razones, por ejemplo para eliminar la grasa. La invención se relaciona con el proceso de curtido, las composiciones definidas de agente de curtido, el uso de los agentes de curtido y sus composiciones, el cuero, piel o pellejo curtidos y su uso para procesamiento posterior.
- Se entiende aquí como un proceso de curtido sin metal, a un curtido producido sin usar ningún compuesto catiónico de metal que tenga actividad de curtido, es decir compuestos polibásicos de metal, principalmente sales de cromo, aluminio, hierro, zirconio o titanio, etc. Se entiende aquí como un agente de curtido sin metal, a un agente de curtido que no comprende ningún compuesto catiónico de metal con actividad de curtido, es decir compuestos polibásicos de metal, principalmente sales de cromo, aluminio, hierro, zirconio o titanio, etc.
- En lo sucesivo, alquilo significa alquilo lineal o ramificado, si no se establece de otro modo.
- Así, en primer lugar la invención provee un proceso para la producción de cuero, pieles o pellejos curtidos mediante curtido sin metal, que comprende el paso de curtido de un cuero, piel o pellejo tratados con enzimas proteolíticas, con un agente (A) de curtido, donde el agente (A) de curtido es por lo menos un compuesto de la

fórmula (I),



en la que

5 X significa flúor o cloro, o $(^+NR_3)_1$, 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 .

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



R2 significa hidrógeno, hidroxi, alquilo C_{1-4} o alcoxi C_{1-4} ,

m significa 1 o 2,

10 n significa 0 a 2,

q es desde 1 a 10, y

M significa hidrógeno o un catión de metal alcalino o un catión amonio, donde el catión amonio es una amina terciaria con protón o un catión amonio cuaternario,

15 en un baño de curtido, donde el baño de curtido tiene un pH de 6 a 10 al comienzo del paso de curtido, donde el cuero o piel o pellejo tratados con enzimas proteolíticas son sometidos a curtido con (A) sin previa reducción del pH hasta el intervalo ácido.

20 En segundo lugar, la invención se relaciona con el uso de una composición acuosa que comprende agente A de curtido, donde dicha composición está libre de compuestos metálicos que tienen actividad de curtido, comprende además un tensioactivo (B) y/o un amortiguador (C1) para mantener un pH ácido a neutro, como agente de curtido en un proceso de curtido de la invención.

En tercer lugar, la invención se relaciona con el uso de cuero, pieles o pellejos curtidos producidos de acuerdo con el proceso de la invención, para procesamiento adicional mediante por lo menos un tratamiento adicional seleccionado de entre el grupo que consiste en

25 (a) nuevo curtido con un agente (F) no mineral de curtido, que es diferente del agente (A) de curtido, como se definió anteriormente,

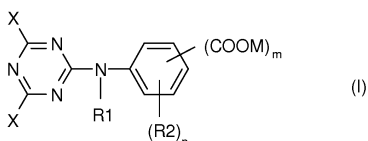
(b) engrasación,

(c) tinción y

(d) acabado.

30 En cuarto lugar, la invención se relaciona con cuero, pieles o pellejos curtidos obtenibles mediante el proceso de la invención.

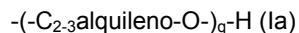
Además, la invención se relaciona con una composición (T) acuosa de curtido para uso en un proceso de la invención, la cual es una solución o dispersión que comprende agente (A) de curtido que es por lo menos un compuesto de la fórmula (I),



35 en la que

X es flúor o cloro, o $(^+NR_3)_1$, 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 ;

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



5 R2 significa hidrógeno, hidroxilo, alquilo C_{1-4} o alcoxi C_{1-4} ,

m significa 1 o 2,

n significa 0 a 2,

q es desde 1 a 10, y

10 M significa hidrógeno o un catión de metal alcalino o un catión amonio, donde el catión amonio es una amina terciaria con protón o un catión amonio cuaternario;

donde la composición acuosa está libre de compuestos metálicos con actividad de curtido.

15 El agente (A) de curtido puede consistir en más de un compuesto de la fórmula (I). En caso que el agente (A) de curtido contenga un radical de la fórmula (Ia), puede ser una mezcla de compuestos de la fórmula (I), en la cual q puede ser calculado y también expresado 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 (A) de curtido es sólo un compuesto de la fórmula (I), en caso en que R1 no es el radical de la fórmula (Ia). En caso, en que R1 es el radical de la fórmula (Ia), el agente (A) de curtido puede comprender también compuestos de la fórmula (I) con una distribución de longitudes de cadena del radical de la fórmula (Ia).

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

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

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

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

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

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

R1 significa preferiblemente hidrógeno o alquilo C_{1-4} .

Más preferiblemente R1 es seleccionado del grupo que consiste en hidrógeno, metilo o etilo.

R2 significa preferiblemente hidrógeno, grupo hidroxilo, metilo o metoxi.

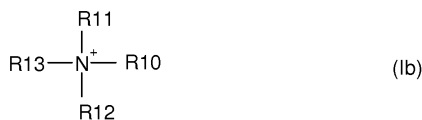
35 Si m es 1, entonces el grupo carboxi está en posición orto-, meta- o para, respecto al grupo amino $-N(R_1)-$ en la fórmula (I). Si m significa 2, entonces los dos grupos carboxi están preferiblemente en las posiciones 3 y 5, o 3 y 4.

n significa preferiblemente 0 a 1.

Cuando M es un catión de metal alcalino o un catión amonio, entonces puede ser cualquier catión de metal alcalino o un catión amonio, como se emplean convencionalmente para la formación de sales en compuestos aniónicos.

40 Preferiblemente, el catión de metal alcalino es seleccionado de entre el grupo que consiste en litio, sodio y potasio, más preferiblemente el catión de metal alcalino es sodio.

Preferiblemente, el catión amonio es un catión de la fórmula (Ib),



en la que

R10, R11, R12 y R13 son iguales o diferentes independientemente uno de otro, son seleccionados de entre el grupo que consiste en H, alquilo C₁₋₄, hidroxialquilo C₂₋₃ y bencilo, con la condición de que sólo uno de los cuatro sustituyentes R10, R11, R12 y R13 puede ser H.

Preferiblemente,

R10 es H o alquilo C₁₋₄, y

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

10 R10, R11, R12 y R13 son iguales o diferentes e independientemente uno de otro son alquilo C₁₋₄; o

R10, R11 y R12 son iguales o diferentes e independientemente uno de otro son alquilo C₁₋₄ o hidroxialquilo C₂₋₃.

y

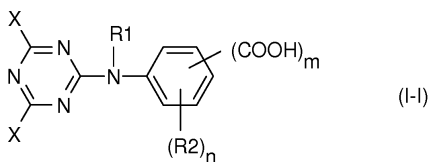
R13 es bencilo.

15 Más preferiblemente, el catión amonio es seleccionado de entre el grupo que consiste en monohidrogeno-
tri(alcohol C₂₋₃)-amonio, tetra (alquil C₁₋₄)-amonio, tri(alquil C₁₋₄)-mono(alcohol C₂₋₃)-amonio, di(alcohol C₂₋₃)-
di(alquil C₁₋₄)-amonio, mono(alquil C₁₋₄)-tri(C₂₋₃-alcohol)-amonio, monobencil-tri(alquil C₁₋₄)-amonio y monobencil-
tri(C₂₋₃-alcohol)-amonio.

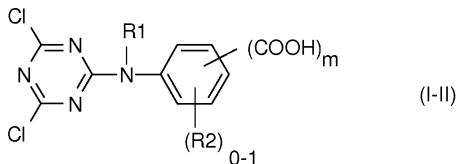
En especial, el catión amonio es un catión amonio cuaternario.

20 Más en especial preferiblemente, M es un catión de metal alcalino, incluso de modo más especial preferiblemente M es sodio.

Preferiblemente, compuesto de la fórmula (I) es un compuesto de la fórmula (I-I),



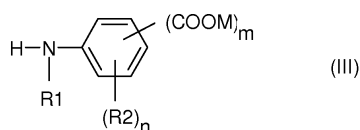
más preferiblemente un compuesto de la fórmula (I-II).



25 Los compuestos de la fórmula (I) son conocidos o pueden ser producidos de acuerdo con métodos conocidos, preferiblemente mediante reacción de un compuesto de la fórmula (II),

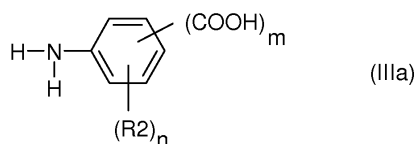


con un compuesto de la fórmula (III),



donde X, R1, R2, m, n y M tienen la definición como se dio anteriormente, también con todas sus realizaciones preferidas.

- 5 Los compuestos de la fórmula (III) están disponibles comercialmente o pueden ser producidos de acuerdo con métodos conocidos, a partir de materiales de partida conocidos. Por ejemplo, pueden producirse compuestos de la fórmula (III) con R1 diferente a H, mediante reacción de introducción de grupo alquilo en un compuesto de la fórmula (IIIa)



- 10 mediante una reacción de introducción de grupo alquilo con un agente adecuado de introducción de grupo alquilo, para la introducción del residuo R1, por ejemplo cloruro o epóxido respectivo. Si es adecuado, la introducción de grupo alquilo es realizada con protección intermedia de uno de los dos hidrógenos unidos al nitrógeno en la fórmula (IIIa), mediante acetilación y subsiguiente hidrólisis después de la reacción de introducción de grupo alquilo en el grupo acetilamino resultante.

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

- La reacción del compuesto de la fórmula (II) con el compuesto de la fórmula (III) puede ser llevada a cabo en un medio acuoso, acuoso/orgánico u orgánico. Preferiblemente, se mezcla una solución o dispersión acuosa de compuesto de la fórmula (III) con el compuesto de la fórmula (II). El compuesto de la fórmula (II) está preferiblemente en forma de un compuesto seco, una solución o dispersión orgánica o una dispersión acuosa. 20 Preferiblemente, se añade una solución o dispersión acuosa de compuesto de la fórmula (III) a una dispersión acuosa de compuesto de la fórmula (II). En otra realización preferida, se agita el compuesto seco de la fórmula (II) dentro de una solución o dispersión preferiblemente acuosa de compuesto de la fórmula (III). La reacción es llevada a cabo preferiblemente en presencia de una base u otro reactivo adecuado para unir el ácido H-X.

- 25 Los medios orgánicos adecuados incluyen por ejemplo etanol, isopropanol, acetona, metiletilcetona, dimetilsulfóxido, cloroformo, clorobenceno y tolueno. Preferiblemente la reacción es llevada a cabo en medio acuoso.

Preferiblemente, se usa 1.00 ± 0.05 mol de compuesto de la fórmula (II) por mol de compuesto de la fórmula (III).

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

Cuando el compuesto de la fórmula (II) es disuelto en un medio orgánico, preferiblemente su concentración es alta, en particular cerca a la saturación, con objeto de reducir a un mínimo la cantidad de solvente que debe evaporarse al completar la reacción.

- 35 La dispersión del compuesto de la fórmula (II) o de compuesto de la fórmula (III), preferiblemente para dispersión en agua, puede ser llevada a cabo mediante agitación simple como también mediante el uso de un tensioactivo (B) adecuado que actúa como un agente dispersante.

- Para dispersar un compuesto de la fórmula (II) o un compuesto de la fórmula (III), en los que el grupo de ácido sulfónico del compuesto de la fórmula (III) está en forma protonada, preferiblemente para dispersión en agua, puede emplearse tensioactivo (B) en una concentración eficiente adecuada, por ejemplo en una relación en peso 40 de tensioactivo (B) al compuesto de la fórmula (II) o al compuesto de la fórmula (III) preferiblemente desde 0.002 a 2, más preferiblemente desde 0.004 y 1, incluso más preferiblemente desde 0.005 y 0.5.

- 45 Los compuestos de la fórmula (III) pueden ser preparados en forma de sal, donde la forma de sal es preferiblemente una sal de metal alcalino del ácido sulfónico, más preferiblemente una sal de sodio. Los compuestos de la fórmula (III) en forma salina son en general solubles en agua y son empleados de manera adecuada en la forma de una solución o dispersión acuosa (a concentraciones mayores a la correspondiente a la

- solución saturada), preferiblemente en una cantidad desde 2 a 70 % en peso, más preferiblemente 10 a 50 % en peso, donde el % en peso está basado en el peso total de la solución o dispersión de compuesto de la fórmula (III). Preferiblemente esta solución o dispersión contiene también un agente (B) tensioactivo como se mencionó anteriormente, en una concentración como se mencionó anteriormente, adecuada para dispersar el compuesto de la fórmula (II), donde este último es añadido como un producto seco y es agitado dentro de la solución.
- De acuerdo con una realización preferida, se agita un compuesto de la fórmula (II) dentro de una solución acuosa de un compuesto de la fórmula (III) que contiene un tensioactivo (B).
- Cuando R1 es un radical de la fórmula (Ia) con q desde 2 a 10, puede reducirse la cantidad de tensioactivo (B) o incluso puede omitirse el uso de tensioactivo (B).
- El tensioactivo (B) es seleccionado preferiblemente de entre el grupo que consiste en
- (B1) tensioactivo no iónico,
 - (B2) tensioactivo aniónico,
 - (B3) tensioactivo catiónico,
 - (B4) tensioactivo anfótero y
- mezclas de dos o más de ellos,
- con la condición de que el tensioactivo (B) no tenga un sustituyente capaz de reaccionar con el compuesto de la fórmula (II) bajo las condiciones elegidas, en particular no tenga 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).
- Preferiblemente, el tensioactivo (B1) no iónico es seleccionado de entre el grupo que consiste en oligo- o poliglicoléteres de alcoholes alifáticos, oligo- o poliglicoléteres de ácidos carboxílicos alifáticos, amidas de ácidos grasos con grupo oxialquilo y ésteres parciales con grupo oxialquilo de glicerol o sorbitol con ácidos grasos.
- Preferiblemente, la introducción de grupo oxialquilo en las amidas de ácidos grasos y la introducción de grupo oxialquilo en ésteres parciales de glicerol o sorbitol con ácidos grasos conducen a cadenas de oligo- o poliglicoléteres.
- Preferiblemente cualquier cadena de oligo- o poliglicoléter contiene 2 a 60, más preferiblemente 2 a 24 unidades de oxialquileno las cuales son unidades oxietileno y opcionalmente unidades oxipropileno, y preferiblemente por lo menos 40 % molar, más preferiblemente por lo menos 50 % molar, son unidades oxietileno y preferiblemente, el tensioactivo (B1) no iónico contiene por lo menos dos unidades oxietileno.
- Preferiblemente, el radical lipofílico alifático en el alcohol alifático, ácidos carboxílicos alifáticos, amidas de ácidos grasos y ácidos grasos, contiene 8 a 24 átomos de carbono.
- El radical alifático puede ser saturado o insaturado (preferiblemente contiene sólo un enlace doble) y puede ser lineal o ramificado, el ramificado preferiblemente saturado.
- Como ejemplos de alcoholes alifáticos se mencionan lauril-, cetil-, miristil-, estearil- u oleil alcohol, y oxoalcoholes C₉₋₁₅.
- Como ejemplos de ácidos carboxílicos alifáticos y de amidas de ácidos grasos, se mencionan ácido o amida láurico, palmítico, mirístico, esteárico, behénico, aráquico u oleico.
- Los oligo- o poliglicoléteres de alcoholes alifáticos pueden ser producidos mediante oxietilación y, si están presentes también unidades de oxipropileno, oxipropilación de los correspondientes alcoholes alifáticos.
- Las amidas de ácidos grasos con oxialquilo pueden ser producidas por ejemplo mediante oxietilación, y si están presentes también unidades de oxipropileno, mediante oxipropilación de las correspondientes amidas de ácidos grasos, por ejemplo de dietanolamidas o diisopropanolamidas de ácidos alifáticos.
- Oligo- o poliglicoléteres y monoésteres de sorbitol pueden ser producidos por ejemplo mediante esterificación de un correspondiente oligo- o polietilen- y opcionalmente -propilen-glicoléter o sorbitol. Los monoglicéridos pueden ser productos de saponificación parcial de los correspondientes triglicéridos que ocurren de manera natural.
- Preferiblemente, el tensioactivo (B2) aniónico es seleccionado de entre el grupo que consiste en policarboxilatos aniónicos, ácidos grasos alifáticos en forma de sal (jabones), metiltauridas de ácidos grasos alifáticos y derivados

aniónicos de tensioactivos no iónicos, preferiblemente de tensioactivos (B1) no iónicos, en particular productos de carboximetilación o productos de carboxietilación de tensioactivos (B1) no iónicos o monoésteres de ácido sulfúrico o mono ésteres de ácidos fosfóricos de tensioactivos (B1) no iónicos, en particular en forma de sal de metal alcalino.

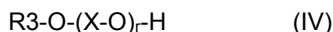
5 Los policarboxilatos aniónicos preferidos son poliacrilatos y polimetacrilatos.

Preferiblemente, el tensioactivo (B3) catiónico es seleccionado de entre el grupo que consiste en 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 el cual los sustituyentes de grupo amino terciario o grupo amonio cuaternario son alquilo C_{1-4} (preferiblemente metilo o etilo) o hidroxialquilo C_{1-4} (preferiblemente etanol o isopropanol) y
 10 opcionalmente bencilo, y donde, si se desea, el grupo amino terciario o grupo amonio cuaternario puede contener también una cadena de oligo- o poliglicoléter de manera análoga a lo mencionado anteriormente en los tensioactivos (B1) no iónicos. Como ejemplos de aminas grasas pueden mencionarse lauril-, cetil-, miristil-, estearil- u oleil amina y el grupo amino puede estar sustituido con dos grupos metilo o etilo y opcionalmente un grupo metilo o bencilo, o con tres grupos metilo o etilo o con dos grupos etanol. Si el grupo amino terciario o grupo
 15 amonio cuaternario tienen grupos oxialquilo, preferiblemente pueden contener un total de 2 a 40, más preferiblemente 2 a 24 grupos alquilenoxi, preferiblemente por lo menos 40 % molar de los cuales son etilenoxi y los restantes son propilenoxi. Preferiblemente los grupos amino terciarios tienen protón, por ejemplo de ácido clorhídrico, ácido fosfórico o ácido C_{2-20} -, preferiblemente C_{2-5} -alcanoico.

Preferiblemente, los tensioactivos (B4) anfóteros son derivados aniónicos de (B3), por ejemplo productos de carboximetilación de (B3), productos de carboxietilación de (B3), monoésteres de ácido sulfúrico o ácido sulfámico de (B3), o mono o diésteres de ácido fosfórico de (B3), de aquellos tensioactivos (B3) catiónicos que contienen un grupo hidroxil, betainas y sulfobetainas.

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

Preferiblemente se usan - en particular si en la fórmula (I) R1 significa hidrógeno - los tensioactivos (B1) no
 25 iónicos, más preferiblemente los tensioactivos (B1) no iónicos son compuestos de la fórmula (IV) (poliglicoléteres),



en la que

R3 significa alquilo C_{8-24} o alquenoilo C_{8-24} ,

X es seleccionado de entre el grupo que consiste en $-CH_2-CH_2-$, $-CH_2-CH(CH_3)-$, $-CH(CH_3)-CH_2-$ y combinaciones de ellos, preferiblemente de $-CH_2-CH_2-$, $-CH_2-CH(CH_3)-$ y combinaciones de ellos,

30 r significa 2 a 60,

en el caso en que el tensioactivo (B1) no iónico de la fórmula (IV) consista en más de un compuesto de la fórmula (IV), r puede ser calculado también y expresado como el número promedio de radicales de la fórmula (IV) en la mezcla,

35 con la condición de que el compuesto de la fórmula (IV) contenga por lo menos dos unidades etilenoxi, y con la condición de que por lo menos 40 % del número total de unidades alquilenoxi en el compuesto de la fórmula (IV) sean etilenoxi.

La reacción del compuesto de la fórmula (II) con el compuesto de la fórmula (III) es realizada preferiblemente a una temperatura por debajo de 40 °C, más preferiblemente desde -10 a 40 °C, incluso más preferiblemente de -10 a +25 °C, en especial preferiblemente de 0 a 15 °C.

Preferiblemente, la reacción del compuesto de la fórmula (II) con el compuesto de la fórmula (III) es llevada a cabo bajo condiciones de pH ácido a neutro, más preferiblemente a un pH de 2 a 7, incluso más preferiblemente bajo condiciones ácidas, de modo especial preferiblemente a un pH de 2.5 a 6.

La base u otro reactivo que puede ser usado para unir el ácido H-X y que puede ser usado para el ajuste de pH durante la reacción del compuesto de la fórmula (II) con el compuesto de la fórmula (III), es seleccionado preferiblemente de entre el grupo que consiste en base de metal alcalino, hidróxido de amonio cuaternario y carbonatos.

La base de metal alcalino es seleccionada preferiblemente de entre el grupo que consiste en hidróxido, carbonato y bicarbonato de litio, sodio y potasio y mezclas de ellos.

El hidróxido y carbonato de amonio cuaternario es seleccionado preferiblemente del grupo que consiste en hidróxidos y carbonatos de tetrametil-amonio, tetraetil-amonio y bencil-trimetil-amonio.

Si se ha usado un solvente orgánico, este puede ser eliminado mediante evaporación y, si se desea, el producto resultante puede ser disuelto o dispersarse en agua. Si se desea un producto seco, este puede ser obtenido a partir de una solución o dispersión acuosa del producto de reacción, de una manera convencional en sí misma, por ejemplo mediante precipitación (por ejemplo por adición de sal) y filtración, o por evaporación bajo condiciones controladas.

Puede producirse un agente (A) de curtido que comprende más de un compuesto de la fórmula (I), usando más de un compuesto de la fórmula (III) en la reacción de compuesto de la fórmula (II) con compuesto de la fórmula (III), o mediante mezcla física de los compuestos de la fórmula (I). La mezcla física puede ser hecha mediante mezcla en seco y/o en forma disuelta o dispersa, preferiblemente en forma disuelta o dispersa en agua.

El agente (A) de curtido puede ser usado como tal, como se produjo, 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 (A) de curtido está en la forma de una composición (T) acuosa que está libre de cualquier compuesto a base de metal que tenga actividad de curtido, donde la composición (T) acuosa comprende el agente (A) de curtido y agua, y preferiblemente comprende adicionalmente el tensioactivo (B). Además, otro objeto de la invención es un proceso de curtido como se describió anteriormente, también con sus realizaciones preferidas, en el que el agente (A) de curtido es empleado en la forma de una composición (T) acuosa que está libre de compuestos metálicos con actividad de curtido.

Más preferiblemente, la composición (T) comprende desde 2 a 70 % en peso, en especial 10 a 50 % en peso, donde el % en peso se basa en el peso total de la composición (T), de agente (A) de curtido.

Cuando el tensioactivo (B) está presente en la composición (T), la relación en peso de tensioactivo (B) a agente (A) de curtido en la composición (T) es preferiblemente de 0.001 a 1, más preferiblemente de 0.002 a 0.4, incluso más preferiblemente de 0.005 a 0.1.

Preferiblemente, en la composición (T) el tensioactivo (B) es tensioactivo (B1) no iónico. Si se usa un tensioactivo (B2), (B3) o (B4) aniónico, catiónico o anfótero, su cantidad es preferiblemente de 0.001 a 10 % molar, el % molar respecto a la cantidad molar total de agente (A) de curtido. Más preferiblemente el tensioactivo (B) es sólo el tensioactivo (B1) no iónico. Si el tensioactivo (B2) es un policarboxilato, su cantidad es preferiblemente < 5 % en peso, más preferiblemente de 0.01 a 4 % en peso, incluso más preferiblemente de 0.05 a 2 % en peso, donde el % en peso se basa siempre en el peso total de agente (A) de curtido.

La composición (T) tiene preferiblemente un pH ácido a neutro, más preferiblemente tiene un pH ácido. Para el ajuste del pH puede emplearse un amortiguador adecuado y así la composición (T) comprende preferiblemente además un amortiguador (C1) para mantener un pH ácido a neutro, preferiblemente para mantener un pH ácido, más preferiblemente para mantener un pH de 1 a 7, incluso más preferiblemente para mantener un pH de 1 a 5.

El amortiguador (C1) es seleccionado preferiblemente de entre el grupo que consiste en ftalato, oxalato y citrato de sodio y/o de potasio, mono- y dihidrogenofosfato de sodio y/o de potasio, mezcla de ácido fosfórico y di-hidrogeno fosfato de sodio y/o potasio y mezclas de ellos, preferiblemente un combinación de KH_2PO_4 o NaH_2PO_4 y Na_2HPO_4 o K_2HPO_4 .

La cantidad de amortiguador (C1) en la composición (T) es escogida preferiblemente para alcanzar el pH deseado mencionado anteriormente. La cantidad de amortiguador (C1) es preferiblemente de 0.1 a 5 % en peso, donde el % en peso se basa en el peso total de la composición (T).

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

Como agente (D) pueden emplearse productos disponibles comercialmente, que pueden ser empleados en pequeñas concentraciones, en particular de acuerdo con las recomendadas comercialmente. La cantidad de agente (D) en la composición (T) es preferiblemente de 0 a 10 % en peso, más preferiblemente de 0.01 a 10 % en peso, incluso más preferiblemente de 0.02 a 1 % en peso, donde el % en peso se basa en peso total de la composición (T).

De acuerdo con un rasgo particular adicional de la invención, las composiciones (T) acuosas pueden comprender adicionalmente un espesante (E) a base de polisacáridos.

- Como espesante (E) pueden emplearse productos conocidos en sí mismos, en particular gomas, carbohidratos, derivados de carbohidratos, por ejemplo pectinas, y derivados hidrofílicos de celulosa, que con agua forman soluciones viscosas (coloidales o verdaderas soluciones). Pueden mencionarse gomas como son obtenibles por fermentación y opcionalmente modificación química de exudados naturales de plantas, por ejemplo goma xantano, goma tragacanto, goma guar, goma carragenina, goma alginato, goma agar, goma gati, y derivados de carbohidratos solubles en agua en particular pectinas, por ejemplo pectinas de frutas (por ejemplo frutas sintéticas o manzanas) y amilopectinas (por ejemplo de almidón de maíz o almidón de patata), e hidroxietilcelulosa. Las gomas, carbohidratos y derivados de carbohidratos pueden estar también modificados por vía química, siempre que no contengan ningún sustituyente que tuviera la capacidad de reaccionar con el agente (A) de curtido bajo condiciones de almacenamiento o aplicación, en particular que no contienen grupos amino básicos, en especial ningún grupo amino primario o secundario.
- El espesante (E) puede ser empleado en una menor proporción en la composición (T), en particular según sea suficiente para ajustar la viscosidad de (T) de modo que ella sea aun fluida. Donde se emplea el espesante (E) en la composición (T), preferiblemente es añadido en tal concentración que la viscosidad de la composición (T) a 20 °C es preferiblemente $\leq 10,000$ mPa·s, más preferiblemente de 200 a 10,000 mPa·s, incluso más preferiblemente de 300 a 2,500 mPa·s, en especial preferiblemente 600 a 1,500 mPa·s. La viscosidad es la viscosidad rotacional de Brookfield, aguja no. 3, 20 rpm.
- Preferiblemente la cantidad de espesante (E) en la composición (T) es de 0 a 5 % en peso, más preferiblemente de 0.1 a 5 % en peso, donde el % en peso se basa en el peso total de la composición (T).
- Las composiciones (T) preferidas son composiciones (T1) que comprenden, adicionalmente al agente (A) de curtido, tensioactivo (B) y/o amortiguador (C1), más preferiblemente tensioactivo (B) o tensioactivo (B) y amortiguador (C1); preferiblemente las composiciones (T1) comprende además un agente (D) y/o un espesante (E).
- Por ello, otras realizaciones preferidas de la invención es un proceso de curtido como se describió anteriormente, también con todas sus realizaciones preferidas, en las que la composición (T) es una composición (T1) acuosa que comprende el agente (A) de curtido y además comprende un tensioactivo (B) y/o un amortiguador (C1) para mantener un pH ácido a neutro.
- Por ello, 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 (T1) acuosa de un agente (A) de curtido que comprende un tensioactivo (B) y/o un amortiguador (C1) y comprende además un agente (D) para proteger contra la acción dañina de los microorganismos y/o un espesante (E) a base de polisacáridos.
- Preferiblemente, la composición (T) es una composición (T1) que comprende
- de 2 a 70 % en peso, preferiblemente 10-50 % en peso, de agente (A) de curtido, donde el % en peso se basa en el peso total de la composición (T1);
- tensioactivo (B) en una relación de peso de tensioactivo (B) a agente (A) de curtido desde 0.001 a 1, más preferiblemente desde 0.002 a 0.4, incluso más preferiblemente desde 0.005 a 0.1;
- amortiguador (C1) en tal cantidad para lograr un pH en la composición (T1) de 1 a 7, más preferiblemente pH 1 a 5, preferiblemente la cantidad de amortiguador (C1) es de 0.1 a 5 % en peso, donde el % en peso está basado en el peso total de la composición (T1);
- de 0 a 10 % en peso, preferiblemente de 0.01 a 10 % en peso, más preferiblemente de 0.02 a 1 % en peso, de agente (D), donde el % en peso está basado en el peso total de la composición (T1),
- espesante (E) en una cantidad tal que la viscosidad de la composición (T1) a 20 °C (viscosidad rotacional de Brookfield medida con aguja no. 3, 20 rpm) es $\leq 10,000$ mPa·s, preferiblemente de 200 a 10,000 mPa·s, más preferiblemente de 300 a 2,500 mPa·s, incluso más preferiblemente 600 a 1,500 mPa·s, especialmente, el espesante (E) es usado en una cantidad de 0 a 5 %, más preferiblemente de 0.1 a 5 % en peso, donde el % en peso está basado en el peso total de la composición (T1); y el contenido de sustancia seca de la composición (T1) está preferiblemente de 4 a 75 % en peso, más preferiblemente en el intervalo de 10 a 60 % en peso, donde el % en peso se basa en el peso total de la composición (T1).
- El contenido de sustancia seca de (T) o (T1) puede ser evaluado de una manera convencional en sí mismo, por ejemplo mediante cálculo basado en los reactivos y componentes empleados -principalmente por suma simple de las cantidades de las sustancias (expresada en forma seca) añadidas para la producción de (T) o (T1) y

sustrayendo cualquier agua formada durante la reacción, o, que es una vía preferible, sustrayendo del peso total de (T) o (T1) el contenido de agua determinado de una forma convencional, por ejemplo mediante titulación, por ejemplo titulación Karl Fischer.

5 De modo particular, preferiblemente la composición (T) o (T1) es una composición (T2) que contiene el espesante (E), preferiblemente en una cantidad de ≥ 0.1 % en peso, más preferiblemente de 0.1 a 5 % en peso de (E), donde el % en peso se basa en el peso total de la composición (T2). La viscosidad de la composición (T2) a 20 °C (viscosidad rotacional de Brookfield medida con aguja no. 3, 20 rpm) está preferiblemente en el intervalo de 300 a 2,500 mPa·s, más preferiblemente 600 a 1,500 mPa·s.

10 Esta composición (T2) es de estabilidad satisfactoria y es adecuada para el almacenamiento y embarque y puede ser utilizada directamente. Puede ser diluida fácilmente con agua y puede ser medida directamente dentro del tambor de curtido, si se desea.

15 Como sustrato para el tratamiento con agente (A) de curtido, en particular para curtido, puede usarse cualquier cuero, piel y pellejo animal, como son empleados en general para curtido, por ejemplo en el proceso de la invención pueden usarse cueros de vaca, ternero o búfalo (por ejemplo también como cueros partidos), pieles de cabra, oveja o cerdo, gamuzas y pellejos; pero también otros cueros y pieles por ejemplo de otros mamíferos (potro, camello, llama, canguro, ualarú, ualabí), reptiles (culebras lagartos), pescados (tiburón) o pájaros (avestruz), pieles lanosas y pelajes.

20 Los sustratos tratados con enzimas proteolíticas (animal cueros, pieles o pellejos) pueden haber sido procesados en los procedimientos de ribera antes del curtido, es decir recortados, empapados, encalados, desencalados y tratados con enzimas proteolíticas, de la manera convencional. Antes de desencalar los cueros, pieles o pellejos encalados, usualmente se les retira la carne y, si se requiere, se les parte y opcionalmente raspa, afeitada, etc. y, si se requiere, se les retira la grasa y/o pelos.

25 Los cueros, pieles y pellejos tratados con enzimas proteolíticas que van a ser usados como sustratos en el proceso de la invención pueden haber sido producidos de manera convencional en la etapa de preparación, en particular desencalando los sustratos encalados y tratándolos con enzimas proteolíticas, usando agentes conocidos para cada uno de los mencionados pasos de proceso.

30 El desencalado puede haber sido llevado a cabo de la manera convencional con compuestos conocidos, tales como ácidos, sales de amonio de ácidos carboxílicos de bajo peso molecular, sulfato de amonio o fosfato de sodio. Opcionalmente la composición de desencalado puede contener una enzima por ejemplo como se menciona bajo, de modo que, si se desea, el tratamiento con enzimas proteolíticas y desencalado pueden combinarse por lo menos parcialmente.

35 Para tratamiento con enzimas proteolíticas pueden emplearse enzimas proteolíticas conocidas, en particular en la forma de composiciones para tratamiento con enzimas proteolíticas a base de enzimas proteolíticas convencionales, principalmente proteasas bacterianas, proteasas fúngicas, y enzimas del páncreas. Ocasionalmente pueden emplearse también 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 tales enzimas pueden ser formuladas junto con otros componentes, en especial con algunos vehículos minerales, sacáridos y polisacáridos y/o un hidrotropo. Para el propósito de la invención, son bien adecuados los sustratos tratados de manera convencional con enzimas proteolíticas con composiciones para el tratamiento con enzimas proteolíticas a base de enzimas del páncreas.

40 Las anteriores composiciones de tratamiento con enzimas proteolíticas son en particular de una actividad óptima en el intervalo débilmente básico de pH, más particularmente a un pH básico ≤ 11 , y en consecuencia el pH del sustrato tratado con enzimas proteolíticas está preferiblemente en intervalo débilmente básico, en particular un pH en el intervalo de 7.5 a 11, más preferiblemente 7.5 a 10.

45 Cuando el sustrato ha sido desencalado con ácidos, también pueden usarse tratamientos ácidos con enzimas proteolíticas, por ejemplo pepsinas por ejemplo en la forma de una solución de pepsina al 2 % en agua y a un pH en el intervalo de 3 - 4.

50 El proceso de curtido de la invención se basa en un verdadero curtido con el agente (A) de curtido que conduce a cueros, pieles y pellejos con propiedades características de verdadero curtido, tales como una reducción o eliminación de la capacidad de hincharse, reducción de la tendencia a deformarse y aumento de la firmeza, disminución del encogimiento en volumen, superficie y espesor por el secado, e incremento en la porosidad de la textura de fibra, y adicionalmente aumento de la temperatura de encogimiento y firmeza de la fibra de colágeno en agua caliente, y de no podrirse.

Se entiende como un "paso" en el proceso de curtido de acuerdo con la invención, a cualquier paso de curtido en un proceso de curtido en el cual el agente (A) de curtido actúa sobre el sustrato no curtido o no completamente curtido, es decir precurtido, curtido principal, o curtido total o completo (incluyendo también un curtido combinado). El agente (A) de curtido puede ser así empleado para el precurtido, el curtido principal, o para curtido total (es decir

5 completo) o tanto para el precurtido como el curtido principal, y para curtidos combinados. El uso del agente (A) de curtido como un agente de curtido total o como un agente de precurtido y un agente de curtido principal, es sin embargo el aspecto más relevante de la invención.

El proceso de curtido de la invención -el cual puede ser un curtido de una etapa, es decir un curtido completo, o un curtido de dos etapas, es decir un pre-curtido seguido por un curtido principal, o un curtido combinado -puede ser

10 llevado a cabo directamente después del tratamiento con enzimas proteolíticas.

El proceso de curtido con el agente (A) de curtido de la invención puede ser llevado a cabo en un medio acuoso, acuoso/orgánico u orgánico; los medios orgánicos adecuados incluyen por ejemplo etanol, isopropanol, acetona, metiletilcetona, dimetilsulfóxido, cloroformo, clorobenceno y tolueno. Preferiblemente es llevado a cabo en un baño acuoso, por ejemplo en una longitud de baño de 30 a 400 % en peso de agua, preferiblemente 40 a 200 %, más

15 preferiblemente 40 a 100 %, donde el % en peso se basa en el peso del sustrato sin carne o (si el cuero ha sido partido) partido y a temperaturas, preferiblemente de 10 a 50 °C, más preferiblemente de 10 a 40 °C, incluso más preferiblemente de 15 a 40 °C. Preferiblemente el curtido es iniciado a una temperatura de 10 a 35 °C, más preferiblemente de 15 a 30 °C, y al final se permite que la temperatura aumente preferiblemente por 5 a 20 grados, más preferiblemente por 8 a 15 grados, hasta una temperatura final de 20 a 40 °C, preferiblemente de 25 a 40 °C.

Para el proceso de curtido de la invención, se añade el agente (A) de curtido en el baño de curtido en una concentración eficiente, preferiblemente de 0.5 a 20 % en peso, más preferiblemente de 1 a 10 % en peso, donde el % en peso se basa en el peso del sustrato sin carne o partido. El agente (A) de curtido puede ser añadido en forma seca o preferiblemente en la forma de una composición acuosa, preferiblemente como se mencionó

20 anteriormente, como una composición (T).

Con particular preferencia, puede añadirse al baño de curtido un tensioactivo, en particular como se mencionó anteriormente un tensioactivo (B), preferiblemente un tensioactivo (B1) no iónico, y/o un amortiguador (C2) para valores de pH casi neutros a básicos, en particular $\text{pH} \geq 6$, en una relación de peso según sea adecuada con objeto de lograr el pH deseado al comienzo del paso de curtido.

Por ello, otro aspecto preferido de la invención es un proceso de curtido como se describió anteriormente, también con todas sus realizaciones preferidas, en el que el baño de curtido comprende un amortiguador (C2) para lograr un pH casi neutro a básico, al comienzo del paso de curtido.

30

Como amortiguadores (C2) pueden emplearse amortiguadores conocidos, seleccionados preferiblemente de entre el grupo que consiste en bicarbonato de sodio y/o de potasio, carbonato de sodio y/o de potasio, hidrogenofosfato de sodio y/o de potasio, borato de sodio y trishidroximetilaminometano. Un amortiguador (C2) preferido es una combinación de KH_2PO_4 o NaH_2PO_4 y K_2HPO_4 o Na_2HPO_4 . Para el proceso de curtido de la invención es de particular ventaja emplear composiciones (T) como se describieron anteriormente, las cuales preferiblemente ya contienen un tensioactivo (B) y opcionalmente también agente (D) y/o espesante (E). El amortiguador (C2) puede ser añadido directamente al baño de curtido. Preferiblemente el amortiguador (C2) es añadido en un curtido de dos etapas antes del paso de curtido principal, con objeto de ajustar el pH del baño de curtido principal. Las composiciones (T), en particular las composiciones (T1), son muy eficientes para el curtido. La composición puede

35

40

contener algo de sal, como resultante como un subproducto de la síntesis del compuesto de la fórmula (I) de la reacción de compuesto de la fórmula (II) con compuesto de la fórmula (III).

El proceso de curtido de la invención es iniciado a un pH de 6 a 10, preferiblemente de 6 a 9, más preferiblemente de 6.5 a 8.5, en particular según sea adecuado para inducir la reacción de agente (A) de curtido con el sustrato.

Durante el curtido, el pH desciende gradualmente de manera espontánea en unas pocas unidades de pH, en particular en de 1 a 4 pH unidades, hasta un pH en el intervalo de pH casi neutro a débilmente ácido, en particular a un pH de 7 a 3.5, preferiblemente de 6.5 a 3.5. El proceso puede ser llevado así a cabo bajo condiciones de autorregulación de pH. Sin embargo, si se desea, la reacción de curtido puede ser influenciada por la adición de una proporción menor de ácido (por ejemplo un ácido mineral, por ejemplo ácido sulfúrico o fosfórico, o un ácido carboxílico de bajo peso molecular, por ejemplo con 1 a 4, preferiblemente 1 o 2, átomos de carbono, por ejemplo ácido fórmico o acético), o mediante la adición de una proporción menor de base (álcali), por ejemplo con objeto de acelerar o desacelerar la reacción y/o desplazar ligeramente el pH hacia valores más neutros.

50

En el proceso de la invención, no es necesaria la reducción del pH hasta el intervalo ácido, y se omite. Por ello, es objeto de la invención un proceso de curtido como se describió anteriormente, también en todas sus realizaciones preferidas, en el que el cuero o piel o pellejo tratado con enzimas proteolíticas es sometido a curtido con un agente

55

(A) de curtido sin previa reducción del pH hasta el intervalo ácido.

Si el proceso de curtido es iniciado en condiciones casi neutras, en particular a un pH en el intervalo de 6 a 7.5, el pH puede ser mantenido inicialmente también en este intervalo o aumentado, para dar un pH en el intervalo de 6 a 9, mediante adición de una base.

- 5 Puesto que no se lleva a cabo reducción del pH hasta el intervalo ácido y aumento del pH hasta el intervalo alcalino, el curtido previo o curtido total pueden ser llevados a cabo directamente sobre el sustrato tratado con enzimas proteolíticas. El pH al comienzo del proceso de curtido es preferiblemente casi neutro a básico, en particular en el intervalo de 6.5 a 10, preferiblemente 6.8 a 9, y durante el tratamiento desciende gradualmente de manera espontánea en unas pocas unidades de pH, en particular en 1 a 4 pH unidades, hasta un intervalo de pH
- 10 casi neutro a débilmente ácido, en particular 7 a 4, preferiblemente 6.5 a 4.5. La temperatura está preferiblemente en el intervalo de 10 a 40 °C, más preferiblemente 15 a 35 °C. Más particularmente, el curtido es iniciado preferiblemente a 10 a 30 °C más preferiblemente 15 a 25 °C, y al final se permite que la temperatura aumente en 5 a 20 grados, preferiblemente en 8 a 15 grados, a 20 a 40 °C, preferiblemente 25 a 40 °C.

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

- 20 Después del curtido, el baño agotado de curtido puede ser drenado y enjuagarse o lavarse el cuero, piel o pellejo curtido, 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, donde el % en peso se basa en el peso del sustrato al que se ha retirado la carne o (si el cuero ha sido partido) el sustrato partido), al cual si se desea pueden añadirse algunos tensioactivos convencionales, con objeto de favorecer el deslizamiento del grano. Si se desea, durante el proceso puede añadirse también un biocida por ejemplo como se mencionó anteriormente para (D), por ejemplo al último baño de lavado, como un agente conservante para el cuero o piel o pellejo curtido resultante.

- 25 Si se desea, puede añadirse un agente (F) de curtido no mineral adicional, el cual es diferente de (A), de carácter aniónico o/y con insaturación etilénica o/y que contiene grupos de carácter básico, antes, después o junto con el agente (A) de curtido, en el precurtido, en el curtido principal con el curtido total, preferiblemente para el curtido previo antes de un curtido principal con (A), o en combinación con (A) en un curtido principal o completo, o/y preferiblemente para un curtido complementario después de un curtido principal o completo con (A), o incluso para un nuevo curtido.

(F) es seleccionado preferiblemente de entre el grupo que consiste

- 30 (F1) un agente vegetal de curtido,

(F2) un tanino sintético,

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

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

mezclas de ellos.

- 35 Como agentes (F1) de curtido vegetales pueden emplearse agentes de curtido vegetales conocidos, en particular taninos a base de pirogalol o pirocatequina, por ejemplo valonia, mimosa, teri, tara, roble, pino, sumach, quebracho y castaño.

- 40 Como taninos sintéticos (F2) pueden emplearse los agentes de curtido sintéticos conocidos, en particular taninos 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 y opcionalmente urea, entre los cuales se prefieren los productos a base de sulfona.

- 45 Como resinas o polímeros (F3) sintéticos o semisintéticos o naturales pueden emplearse por ejemplo poliacrilatos, polimetacrilatos, copolímeros de anhídrido maleico y estireno, productos de condensación de formaldehído con melamina o diciandiamida, ligninas y harinas naturales conocidos. Entre los polímeros o resinas (F3) sintéticos o semisintéticos o naturales, aquellos de carácter aniónico (por ejemplo poliacrilatos, polimetacrilatos, sulfonatos de lignina, y copolímeros de anhídrido maleico y estireno) y que están libres de grupos amino básicos, son designados aquí como (F3-I).

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

- El curtido con (A) puede ser llevado a cabo como un curtido completo, o como un curtido previo antes de un curtido principal sin metal, el cual puede ser llevado a cabo con un agente de curtido vegetal o con un agente de curtido sintético diferente de (A) - por ejemplo según se mencionó anteriormente como (F) - o también con un agente (A) de curtido de acuerdo con la invención, o como un curtido principal después de un curtido previo (el cual puede ser vegetal o sintético) sin metal o incluso sin mineral, por ejemplo llevado a cabo con (F) mencionado anteriormente. Cuando se lleva a cabo el curtido con (A) de la invención como un curtido principal, a continuación de un curtido previo vegetal o un curtido previo sintético con taninos sintéticos, si se requiere, puede ajustarse el pH al valor deseado entre 6 y 10, por ejemplo mediante adición de un carbonato, bicarbonato o formiato de metal alcalino, para el método de curtido de la invención.
- De acuerdo con un rasgo particular de la invención, el agente (A) de curtido puede ser usado en combinación con otro agente de curtido (F) no mineral, preferiblemente (F-I), (F-I) siendo seleccionado de entre el grupo consistente en (F1), (F2) y (F3-I), por ejemplo en una relación de peso de (A) a (F-I) que es de 0.05 a 20, más particularmente de 2 a 10. La concentración de los agentes de curtido combinados puede ser según se desee para lograr un curtido definido, por ejemplo de 0.5 a 20 % en peso, preferiblemente 1 a 10 % en peso, donde el % en peso se basa en el peso del sustrato al que se ha retirado la carne.
- De acuerdo con un rasgo adicional de la invención particularmente preferido, los sustratos son curtidos primero en una o dos etapas con (A) y luego son sometidos a un curtido complementario con un agente de curtido (F) no mineral, que es preferiblemente (F-II), (F-II) siendo seleccionado de entre el grupo que consiste en (F1) o (F2) y (F3). Se entiende aquí como un curtido complementario, un paso adicional de curtido llevado a cabo después del curtido principal o completo con (A), y que de manera sustancial no modifica la clase característica de propiedades del cuero, piel o pellejo curtido con (A), pero puede mejorar algunas de las propiedades típicas del curtido. Típicamente es llevado a cabo con una menor cantidad del agente de curtido (F) complementario, comparado con la cantidad de agente (A) de curtido empleado en el curtido principal o completo, preferiblemente 5 a 80 % en peso, preferiblemente 10 a 60 % en peso de (F), donde el % en peso se basa en el peso de la cantidad empleada de (A). Este curtido complementario puede ser llevado a cabo de manera ventajosa de modo secuencial al curtido con (A) bajo condiciones de temperatura como las mencionadas anteriormente, por ejemplo 10 a 40 °C, con las longitudes de baño usadas preferiblemente para curtido con (A), por ejemplo en el intervalo de 40 a 200 % en peso de agua, donde el % en peso se basa en el peso del sustrato al que se ha retirado la carne o (si el cuero ha sido partido) el sustrato partido, y bajo condiciones de pH como las resultantes del curtido con (A), preferiblemente después de enjuagar con agua, usualmente este pH puede variar en el intervalo de 4 a 7.
- El curtido complementario con (F), preferiblemente con (F-II), puede ser llevado a cabo en la curtiduría directamente después del curtido, o incluso después de haber enjuagado, secado y opcionalmente tratado de modo mecánico el cuero, piel o pellejo curtido.
- Al final del proceso de curtido, después del drenaje del baño agotado de curtido o curtido complementario, el cuero, piel o pellejo curtido puede -si se desea -ser tratado con uno o más aditivos convencionales por ejemplo uno o más tensioactivos, preferiblemente como se mencionaron anteriormente como (B), principalmente (B1) o (B3), para proteger el grano del daño por fricción, o/y con un agente conservante, preferiblemente según se mencionó anteriormente como (D).
- Los cueros, pieles o pellejos curtidos producidos de acuerdo con invención, como se describió anteriormente, pueden ser tratados adicionalmente de manera convencional, es decir pueden ser drenados, secados y tratados mecánicamente como es usual para el almacenamiento y/o embarque.
- De acuerdo con otro rasgo preferido de la invención, los sustratos son curtidos primero en una o dos etapas con (A), opcionalmente sometidos a curtido complementario con (F) o (F-II), y entonces son curtidos de nuevo con (F).
- El nuevo curtido con (F) puede ser llevado a cabo después de haber enjuagado, secado y opcionalmente tratado mecánicamente el cuero, piel o pellejo curtido por ejemplo en la tintorería.
- El proceso de la invención puede ser llevado a cabo de una manera muy económica y simple, en la medida en que se omite la reducción del pH hasta el intervalo ácido, y además el curtido en sí mismo puede ser llevado a cabo con una mínima cantidad de agua, y tampoco es necesaria una neutralización -como se lleva a cabo de otro modo de manera convencional por ejemplo después del curtido con metal.
- Mediante el proceso de la invención pueden lograrse cueros, pieles o pellejos curtidos sin metal (en particular cueros libres de metal "blanco húmedo") de propiedades sobresalientes, en particular temperaturas de encogimiento, suavidad y consistencia, por ejemplo textura firme de grano, y con firmeza satisfactoria, en especial cuando se emplean (A) o (T) para un curtido principal o completo, respectivamente. Si no se usan en absoluto agentes de curtido vegetales o si sólo se usan también agentes de curtido vegetales de blanco a amarillento pálido, pueden lograrse de acuerdo con la invención cueros, pieles y pellejos "curtidos blancos sin metal", en particular

cueros "blanco húmedo" sin metal, de elevada calidad y muy ligero color propio, es decir casi blancos. También cuando se usan agentes de curtido vegetales de color tipo marrón a rojizo, el matiz de los cueros, pieles y pellejos curtidos resultantes será de manera correspondiente ligeramente más marrón o rojizo. Cuando se emplea (A) para curtido completo o para el curtido previo y curtido principal y es seguido por (F), en particular (F-II), para curtido complementario, puede alcanzarse un incremento adicional en las temperaturas T_s de encogimiento.

Los cueros, pieles y pellejos curtidos producidos como se describió, son adecuados para tratamiento adicional de manera convencional, principalmente mediante nuevo curtido principalmente mediante nuevo curtido y/o engrasación y opcionalmente tinción y/o acabado. La engrasación puede ser llevada a cabo con agentes de engrasación conocidos. El nuevo curtido es llevado a cabo preferiblemente con (F). Mediante nuevo curtido con (F) y engrasación pueden producirse mediante secado, cueros de corteza de elevada calidad. Para la tinción pueden emplearse pigmentos para cuero conocidos (por ejemplo como se definen y en particular listan en el "Colour Index edited by Society of Dyers and Colourists and American Association of Textile Chemists and Colorists") y pueden obtenerse pigmentos con propiedades satisfactorias, principalmente penetración de color, rendimiento de color y firmeza. Con aquellos cueros, pieles o pellejos que son de color propio muy pálido, es decir casi blancos, como se mencionó anteriormente, pueden lograrse pigmentos de matices delicados (matices pastel) de matiz muy agradable. Pueden emplearse agentes convencionales de acabado del cuero para el acabado, si se desea.

Por ello, otro objeto de la invención es el uso de los cueros, pieles o pellejos curtidos producidos de acuerdo con el proceso descrito anteriormente, también con todas sus realizaciones preferidas, para procesamiento adicional mediante por lo menos un tratamiento adicional seleccionado del grupo consistente en

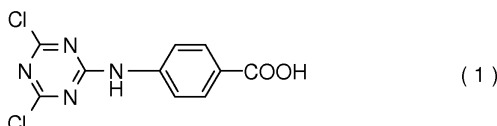
- (a) nuevo curtido con un agente de curtido (F) adicional no mineral, que es diferente del agente (A) de curtido,
 - (b) engrasado,
 - (c) tinción, y
 - (d) acabado,
- preferiblemente a y b y opcionalmente c y/o d.

En los siguientes ejemplos los porcentajes indicados están en peso; las viscosidades son viscosidades rotacionales de Brookfield medidas a 20 rpm con aguja nr. 3 a 20 °C, a menos que se indique de otro modo.

Ejemplos

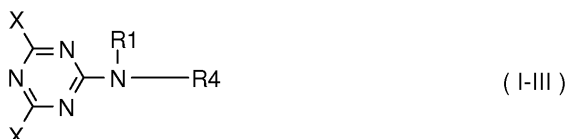
Ejemplo 1

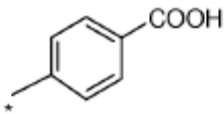
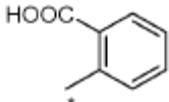
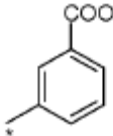
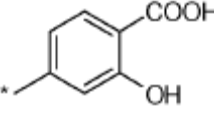
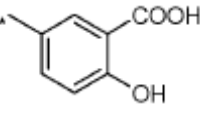
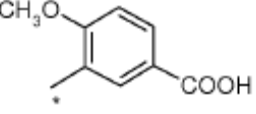
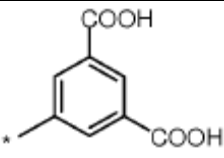
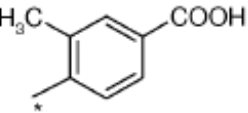
Con agitación se cargan 500 partes de agua y 500 partes de hielo triturado dentro de un reactor. A esta temperatura se agregan 185 partes de cloruro cianúrico y se continúa la agitación por 10 a 15 minutos. En paralelo se ajusta el pH de una mezcla de 135 partes de ácido 4-aminobencenocarboxílico en 500 partes de agua, a un valor de 5 con solución acuosa de hidróxido de sodio al 30 % en peso. Luego se añade la solución ligeramente ácida a la dispersión de cloruro cianúrico, en un periodo de 60 minutos. En este punto se añaden 230 partes de una solución acuosa de hidróxido de sodio al 30 % en peso, donde el % en peso se basa en el peso de la solución, en el curso de 1 - 2 horas manteniendo la temperatura por debajo de 10 °C y el pH en el intervalo de 6 a 7. Cerca del final de la adición de la solución de hidróxido de sodio, se permite que la temperatura se eleve a 14 °C. Se obtiene una emulsión blanco amarillenta (Composición 1) que contiene el compuesto de la fórmula (1).

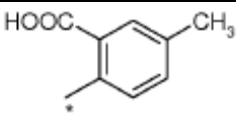
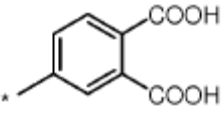


Ejemplos 2 - 20

La tabla que sigue contiene compuestos de la fórmula I-III, que pueden ser preparados de manera similar al método descrito en el Ejemplo 1 usando los correspondientes materiales de partida.



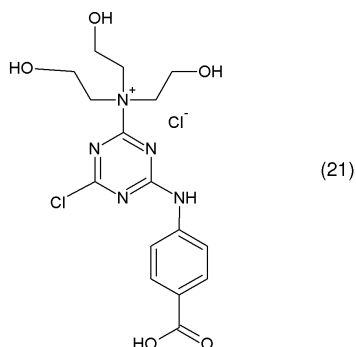
Ejemplo	X	R1	R4
2	Cl	Me	
3	Cl	Et	ídem
Ejemplo	X	R1	R4
4	Cl	H	
5	Cl	Me	ídem
6	Cl	H	
7	Cl	Me	ídem
8	Cl	H	
9	Cl	Me	ídem
10	Cl	H	
11	Cl	H	ídem
12	Cl	H	
13	Cl	Me	ídem
14	Cl	Et	ídem
15	Cl	H	
16	Cl	Me	ídem
17	Cl	H	
18	Cl	Et	ídem

19	Cl	H	
Ejemplo	X	R1	R4
20	Cl	H	

Ejemplo 21

Se cargan con agitación 1,000 g de producto obtenido del ejemplo 1 y 400 ml de dimetilsulfóxido dentro de un reactor y se agregan 71 g de trietanolamina.

- 5 Se mantiene la mezcla bajo agitación a 40 °C por 12 - 15 horas. Se obtiene una dispersión blanca amarillenta (Composición 21) que contiene el compuesto de la fórmula (21)



Ejemplo 22

- 10 1,000 g de la composición 1 obtenida de acuerdo con el Ejemplo 1, son ajustados previamente a 20 a 25 °C y se añaden con agitación 10.2 g de hidrogenofosfato de disodio, 8.7 g de dihidrogenofosfato de monosodio y 2.0 g de NIPACIDE® BIT 20 (un biocida comercial a base de 1,2-benzotiazolin-3-ona de Nipa LAB's Ltd., de Nipa Laboratorien GmbH, Alemania). Se obtiene una dispersión blanca amarillenta (composición 22).

Ejemplo 23

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

1,000 g de la composición 22 obtenida en Ejemplo 22 son ajustados previamente a 20 a 25 °C y se agregan con agitación 103.8 g de la solución de hidroxietilcelulosa. Se obtiene una suspensión blanca amarillenta (Composición 23) que tiene una viscosidad de 1,250 mPa·s a 20 °C.

- 20 Ejemplos 24 a 61

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

Ejemplo 62

- 25 1,000 g de la Composición 21 obtenida de acuerdo con el Ejemplo 21 son ajustados previamente a 20 a 25 °C y se añaden con agitación 10.2 g de hidrogenofosfato de disodio, 8.7 g de dihidrogenofosfato de monosodio y 2.0 g de NIPACIDE® BIT 20 (un biocida comercial a base de 1,2-benzotiazolin-3-ona de Nipa LAB's Ltd., de Nipa Laboratorien GmbH, Alemania). Se obtiene una emulsión blanca amarillenta (Composición 62).

Ejemplo 63

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

- 5 1,000 g de la composición 62 obtenida en el Ejemplo 62 son ajustados previamente a 20 a 25 °C y se agregan con agitación 103.8 g de la solución de hidroxietilcelulosa. Se obtiene una suspensión blanca amarillenta (Composición 63).

En los siguientes Ejemplos de aplicación, los porcentajes indicados -si no se indica de otro modo - se refieren en los ejemplos de aplicación A a D, en Ejemplo de comparación Ea) y en Ejemplo de aplicación la) al peso de cuero partido, en Ejemplos de aplicación Fa), Ha) y Hb) al peso del cuero al que se ha retirado la carne, en el Ejemplos de aplicación Fb), y Ib) al peso del cuero tratado con enzimas proteolíticas, en el Ejemplo de aplicación Hc) al peso del sustrato al que se ha aumentado el pH a intervalo alcalino, en Ejemplo de aplicación J al peso de piel de oveja al que se ha aumentado el pH a intervalo alcalino y en el Ejemplo de aplicación K al peso húmedo de cuero curtido. La temperatura T_s de encogimiento es determinada de acuerdo con el método estándar IUP 16 / ISO 3380-2006.

10 Cuando se indica que un tratamiento ha de llevarse a cabo durante la noche, este es de 10 a 12 horas. Si no se indica de otro modo, el pH es aumentado mediante la adición de solución acuosa al 10 % en peso de formiato de sodio, donde el % en peso se basa en el peso de la solución o es reducido mediante adición de solución acuosa al 10 % de ácido fórmico, donde el % en peso se basa en el peso de la solución. Los pigmentos están en forma comercial mezclados con cloruro de sodio, con un contenido de pigmento alrededor de 60 %, "C.I." se refiere a "Colour Index".

15 20

Ejemplo de aplicación A

a) Desencalado y tratamiento con enzimas proteolíticas:

Se carga cuero bovino encalado (cuero de toro suizo de la categoría de peso de 30 kg), al que se ha retirado la carne y se ha partido hasta un espesor de 2.4 a 2.6 mm, dentro de un tambor con 200 % de agua a 25 °C, 0.1 % de agente desengrasante (alcohol C_{12-15} etoxilado con 7 mol 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 trata en el tambor por 20 minutos.

25

Entonces se drena el baño, se carga dentro del tambor un baño fresco de 50 % de agua a 35 °C, 0.1 % del agente desengrasante mencionado anteriormente y 0.5 % del agente de desencalado a base de amonio mencionado anteriormente y se continúa el tratamiento en tambor por 15 minutos. Se agrega agente de desencalado adicional a base de amonio al 0.5 % y 0.8 % de una mezcla de 70 % ácido bórico y 30 % ácidos orgánicos mixtos (adípico, glutárico y succínico en partes iguales) y se lleva a cabo tratamiento en tambor por 90 minutos. Se agrega 0.6 % de Feliderm® Bate PB1 p (una enzima proteolítica a base de enzima de páncreas, de Clariant, Suiza) y se continúa el tratamiento en tambor por 30 minutos y entonces se drena el baño. Se agrega 300 % de agua y se lleva a cabo tratamiento en tambor por 15 minutos a 35 °C, luego se drena el baño.

30 35

b) Curtido:

Se añade un baño fresco de 50 % de agua a 20 °C y 10 % de la composición 22 de acuerdo con el Ejemplo 22 y se lleva a cabo tratamiento en tambor por 60 minutos, entonces se calienta el baño durante 120 minutos a 30 °C y se continúa el tratamiento en tambor durante la noche a 30 - 35 °C. Se drena entonces el baño. Se añade 300 % de agua a 20 °C y se continúa el tratamiento en tambor durante 30 minutos y entonces se drena el baño y se descarga el cuero y se monta.

40

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

El cuero así obtenido es entonces exprimido para retirar parte del agua y afeitado a 2.0 a 2.2 mm.

Ejemplo de aplicación B

- 45 Se repite el procedimiento descrito en el Ejemplo de aplicación A hasta el tratamiento de curtido con Composición 2 y tratamiento en tambor durante la noche a 30 a 35 °C.

Curtido complementario:

Después del tratamiento en tambor durante la noche, se añade 1 % de un tanino sintético a base de dihidroxidifenilsulfona sulfometilada que reaccionó con formaldehído, para el curtido complementario y se continúa el tratamiento en tambor por 120 minutos y entonces se drena el baño. Se agrega 300 % de agua a 20 °C y se

50

continúa el tratamiento en tambor por 30 minutos y entonces se drena el baño y se descarga el cuero y se monta. El cuero así obtenido es entonces exprimido para retirar parte del agua y afeitado a 2.0 a 2.2 mm.

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

Ejemplo de aplicación C

- 5 Se repite el procedimiento descrito en el Ejemplo de aplicación C, hasta el tratamiento de curtido con Composición 3 y tratamiento en tambor durante la noche.

Curtido complementario:

- 10 Después de tratamiento en tambor durante la noche, se añade 1 % de un tanino sintético a base de dihidroxidifenilsulfona sulfometilada que reaccionó con formaldehído, para el curtido complementario, y se continúa el tratamiento en tambor por 120 minutos y entonces se drena el baño. Se agrega 300 % de agua a 20 °C y se continúa el tratamiento en tambor por 30 minutos y entonces se drena el baño y se descarga el cuero y se monta. El cuero así obtenido es entonces exprimido para retirar parte del agua y afectado a 2.0 a 2.2 mm.

Ejemplo de aplicación D

a) Desencalado y tratamiento con enzimas proteolíticas:

- 15 Se carga cuero bovino encalado (cuero de toro español de la categoría de peso de 30 kg), al que se ha retirado la carne y no se ha partido, dentro de un tambor con 200 % de agua a 25 °C, 0.1 % de agente desengrasante (alcohol C₁₂₋₁₅ etoxilado con 7 mol 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 trata en el tambor por 20 minutos. Entonces se drena el baño, se carga dentro del tambor un baño fresco de 50 % de agua a 35 °C, 0.1 % del agente desengrasante mencionado anteriormente y 0.5 % del agente de desencalado a base de amonio mencionado anteriormente y se continúa el tratamiento en tambor por 15 minutos. Se agrega agente de desencalado adicional a base de amonio al 0.5 % y 0.8 % de una mezcla de 70 % de ácido bórico y 30 % de ácidos orgánicos mixtos (adípico, glutárico y succínico en partes iguales) y se lleva a cabo tratamiento en tambor por 90 minutos. El pH es 7.8 y la sección transversal del cuero es incolora a la solución de indicador de fenoltaleína. Se agrega 0.6 % de Feliderm® Bate PB1 p y se continúa el tratamiento en tambor por 30 minutos y entonces se drena el baño. Se agrega 300 % de agua y se lleva a cabo tratamiento en tambor por 15 minutos a 35 °C, luego se drena el baño.

b) Curtido:

- 30 Se añade un baño fresco de 50 % de agua a 20 °C. Se mide y se ajusta el pH a 8. Se agrega 15 % de la composición 23 de acuerdo con el Ejemplo 23 y se lleva a cabo tratamiento en tambor durante 60 minutos, entonces se calienta el baño a 30 °C y se continúa el tratamiento en tambor durante la noche a 30 - 35 °C. Entonces se drena el baño. Se añade 300 % de agua a 20 °C y se continúa el tratamiento en tambor por 20 minutos.

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

- 35 Entonces se drena el baño, se descarga el cuero y se monta. El cuero así obtenido es entonces exprimido para retirar parte del agua y es partido y afeitado a 1.4 a 1.6 mm.

Ejemplo E (Comparativo)

a) Desencalado y tratamiento con enzimas proteolíticas:

- 40 Se carga cuero bovino encalado (cuero de toro español de la categoría de peso de 30 kg), al que se ha retirado la carne y no se ha partido, dentro de un tambor con 200 % de agua a 25 °C, 0.1 % de agente desengrasante (alcohol C₁₂₋₁₅ etoxilado con 7 mol 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 trata en el tambor por 20 minutos. Entonces se drena el baño, se carga dentro del tambor un baño fresco de 50 % de agua a 35 °C, 0.1 % del agente desengrasante mencionado anteriormente y 0.5 % del agente de desencalado a base de amonio mencionado anteriormente y se continúa el tratamiento en tambor por 15 minutos. Se agrega agente de desencalado adicional a base de amonio al 0.5 % y 0.8 % de una mezcla de 70 % de ácido bórico y 30 % de ácidos orgánicos mixtos (adípico, glutárico y succínico en partes iguales) y se lleva a cabo tratamiento en tambor por 90 minutos. El pH es 7.8 y la sección transversal del cuero es incolora a la solución de indicador de fenoltaleína. Se agrega 0.6 % de Feliderm® Bate PB1 p y se continúa el tratamiento en tambor por 30 minutos y entonces se drena el baño. Se agrega 300 % de agua y se lleva a cabo tratamiento en tambor por 15 minutos a 35 °C, luego se drena el baño

b) Reducción del pH hasta el intervalo ácido y aumento del pH hasta el intervalo alcalino:

Se agrega 70 % de agua a 20 °C y 7 % de cloruro de sodio y se lleva a cabo tratamiento en tambor durante 10 minutos. Se añade 0.8 % de ácido fórmico diluido 1:3 con agua y se continúa el tratamiento en tambor por 30 minutos, entonces se añade 1.5 % de ácido sulfúrico diluido 1:10 con agua y se continúa el tratamiento en tambor por 3 horas, entonces se deja que el baño con pH reducido hasta el intervalo ácido repose con el cuero durante la noche con tratamiento intermitente en tambor durante 5 minutos cada hora. Después de ese tratamiento el pH es 2.7 a 2.9. Se drena el baño, se descarga el cuero y es exprimido para retirar parte del agua. Se carga el tambor con 100 % de agua a 20 °C y 10 % de cloruro de sodio, se pone en funcionamiento el tambor y se continúa el tratamiento en tambor por 10 minutos, entonces se carga el cuero dentro del tambor y se lleva a cabo tratamiento en tambor durante 30 minutos, entonces se agrega 1 % de bicarbonato de sodio y se continúa el tratamiento en tambor por 120 minutos, entonces se detiene el tambor y se deja que el baño con aumento del pH hasta el intervalo alcalino repose con el cuero durante la noche. El pH es aproximadamente 8. Entonces se drena el baño y se enjuaga el cuero con 200 % de agua a 20 °C por 15 minutos y entonces se drena el baño.

c) Curtido

Se agrega 50 % de agua y se ajusta el pH 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 fenolftaleína). Se añade 15 % de la composición 1 de acuerdo con el Ejemplo 1 y se lleva a cabo tratamiento en tambor durante 1 hora, entonces se calienta el baño a 35 °C y se continúa el tratamiento en tambor durante la noche a 35°C. Entonces se drena el baño. Se añade 300 % de agua a 20 °C y se continúa el tratamiento en tambor por 20 minutos.

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

Entonces se drena el baño, se descarga el cuero y se monta. El cuero así obtenido es entonces exprimido para retirar parte del agua y se parte y se afeita a 1.4 a 1.6 mm.

Ejemplo de aplicación F

a) Desencalado y tratamiento con enzimas proteolíticas:

Se carga cuero bovino encalado (cuero de toro español de la categoría de peso de 30 kg), al que se ha retirado la carne y se ha partido hasta un espesor de 2.4 a 2.5 mm, dentro de un tambor con 200 % de agua a 25 °C, 0.1 % de agente desengrasante (alcohol C₁₂₋₁₅ etoxilado con 7 mol 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 trata en el tambor por 20 minutos.

Entonces se drena el baño, se carga dentro del tambor un baño fresco de 50 % de agua a 35 °C, 0.1 % del agente desengrasante mencionado anteriormente y 0.5 % del agente de desencalado a base de amonio mencionado anteriormente y se continúa el tratamiento en tambor por 15 minutos. Se agrega agente de desencalado adicional a base de amonio al 0.5 % y 0.8 % de una mezcla de 70 % de ácido bórico y 30 % de ácidos orgánicos mixtos (adípico, glutárico y succínico en partes iguales) y se lleva a cabo tratamiento en tambor por 90 minutos. El pH es 7.8 y la sección transversal del cuero es incolora a la solución de indicador de fenolftaleína. Se agrega 0.6 % de Feliderm® Bate PB1 p (una enzima proteolítica a base de enzima de páncreas, de Clariant, Suiza) y se continúa el tratamiento en tambor por 30 minutos y entonces se drena el baño. Se agrega 300 % de agua y se lleva a cabo tratamiento en tambor por 15 minutos a 35 °C, luego se drena el baño.

b) Curtido:

Se añade un baño fresco de 50 % de agua a 20 °C. El pH es 8.

Se agrega 10 % de la composición 1 de acuerdo con el Ejemplo 1 y se lleva a cabo tratamiento en tambor durante 60 minutos, entonces se calienta el baño durante 120 minutos a 30 °C y se continúa el tratamiento en tambor durante la noche a 30 a 35 °C.

c) Curtido complementario:

Después de tratamiento en tambor durante la noche, se añade 2 % de Tara (agente de curtido vegetal comercial, el cual es una composición acuosa de 50 % en peso de concentración, basado en el peso de la composición, de un extracto de los capullos de Caesalpinia Spinosa) y se continúa el tratamiento en tambor por 3 horas a 35 °C. Entonces se drena el baño. Se agrega 300 % de agua a 20 °C y se continúa el tratamiento en tambor por 30 minutos. Entonces se drena el baño, se descarga el cuero y se monta. El cuero así obtenido es entonces exprimido para retirar parte del agua y afeitado a 2.0 a 2.2 mm.

Ejemplo de aplicación H

El cuero obtenido en el Ejemplo de aplicación D es curtido de nuevo, desengrasado y teñido como sigue:

Se carga el cuero dentro del tambor, se adicionan 200 % de agua a 25 °C y luego 0.3 % de agente desengrasante (alcohol C₁₂₋₁₅ etoxilado con 7 mol de óxido de etileno por mol de alcohol), se pone en funcionamiento el tambor y se lleva a cabo tratamiento en tambor durante 20 minutos. Se añade 0.5% de ácido acético diluido 1:10 y se continúa el tratamiento en tambor por 20 minutos. El pH es 4.5 y la sección transversal del cuero se torna verde mediante prueba con indicador verde de bromocresol. Se drena el baño. Se añaden 100 % de agua a 25 °C y luego 1.6 % de agente de engrasación (aceite de pescado oxi-sulfitado) y se continúa el tratamiento en tambor por 20 minutos. Se adiciona 5 % de un tanino sintético para nuevo curtido a base de dihidroxidifenilsulfona sulfometilada que reaccionó con formaldehído y 5 % de un tanino sintético fenólico (producto de reacción fenol sulfonado con formaldehído y urea) y se lleva a cabo tratamiento en tambor durante 2 horas. Se permite que el baño repose durante la noche con tratamiento intermitente en el tambor por 5 minutos cada hora, entonces se agrega 0.5 % de ácido fórmico diluido 1:10 y se lleva a cabo tratamiento en tambor durante 20 minutos, entonces se drena el baño y se lava el cuero con 200 % de agua. Se drena el baño. Se añade 100 % de agua a 50 °C seguido por 5 % de agentes de engrasación (3.5 % alquilsulfosuccinato y 1.5 % aceite oxi-sulfitado de pescado) y se continúa el tratamiento en tambor por 1 hora. Después de la adición de 0.5 % de ácido fórmico se lleva a cabo tratamiento en tambor durante 20 minutos y entonces se drena el baño. Se enjuaga el cuero por 5 minutos con 200 % de agua a 20 °C. Se drena entonces el baño. Se adicionan 50 % de agua a 20 °C y 5 % del pigmento negro C.I. negro ácido 210 y se continúa el tratamiento en tambor por 1 hora, luego se añaden 200 % de agua a 50 °C y 1 % de ácido fórmico y se continúa el tratamiento en tambor por 10 minutos, luego se adiciona 1 % adicional de ácido fórmico y se lleva a cabo tratamiento en tambor durante 20 minutos, entonces se drena el baño. Se añade 200 % de agua a 20 °C y 1.5 % de un tensioactivo catiónico cloruro de 2-(8-heptadecenil)-4,5-dihidro-1,3-bis(2-hidroxietil)-1H-imidazolío y se lleva a cabo tratamiento en tambor durante 15 minutos, entonces se drena el baño y se descarga el cuero. Después de 24 horas se saca, se seca al vacío a 60 °C durante 2 minutos, se cuelga seco y se apila. Se obtiene un cuero teñido de negro de propiedades satisfactorias.

Mediante el uso de 2 % del pigmento marrón C.I. Marrón ácido 237 en lugar del 5 % del pigmento negro C.I. negro ácido 210, se obtiene un cuero teñido de marrón con propiedades satisfactorias.

De manera análoga al 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 son curtidos de nuevo, engrasados y teñidos 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 impermeabilidad satisfactoria de grano, textura, consistencia (por ejemplo como resulta de algunas propiedades típicas tales como resistencia a la tracción, carga de rasgamiento y resistencia al desgarre por costura), suavidad, firmeza y apariencia general. En los ejemplos de tinción se obtienen además cueros teñidos con propiedades satisfactorias, en particular matiz, penetración del pigmento y rendimiento de color, y firmeza de la tinción.

Ejemplo de aplicación I

a) Desencalado y tratamiento con enzimas proteolíticas:

Se carga cuero bovino encalado (cuero de toro español de la categoría de peso de 30 kg), al que se ha retirado la carne y se ha partido hasta un espesor de 2.4 a 2.5 mm, dentro de un tambor con 200 % de agua a 25 °C, 0.1 % de agente desengrasante (alcohol C₁₂₋₁₅ etoxilado con 7 mol 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 trata en el tambor por 20 minutos.

Entonces se drena el baño, se carga dentro del tambor un baño fresco de 50 % de agua a 35 °C, 0.1 % del agente desengrasante mencionado anteriormente y 0.5 % del agente de desencalado a base de amonio mencionado anteriormente y se continúa el tratamiento en tambor por 15 minutos. Se agrega agente de desencalado adicional a base de amonio al 0.5 % y 0.8 % de una mezcla de 70 % de ácido bórico y 30 % de ácidos orgánicos mixtos (adípico, glutárico y succínico en partes iguales) y se lleva a cabo tratamiento en tambor por 90 minutos. El pH es 7.8 y la sección transversal del cuero es incolora a la solución de indicador de fenoltaleína. Se agrega 0.8 % de Feliderm® Bate PB1 p (una enzima proteolítica a base de enzima de páncreas, de Clariant, Suiza) y se continúa el tratamiento en tambor por 30 minutos y entonces se drena el baño. Se agrega 300 % de agua y se lleva a cabo tratamiento en tambor por 15 minutos a 35 °C, luego se drena el baño.

b) Curtido:

Se añade un baño fresco de 50 % de agua a 20 °C. El pH es 8. Se agrega 20 % de la composición 63 de acuerdo

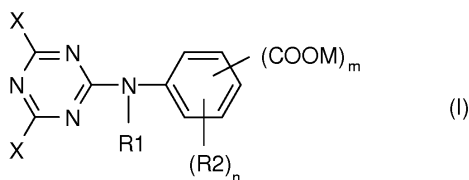
con el Ejemplo 63 y se lleva a cabo tratamiento en tambor durante 60 minutos, se calienta entonces el baño durante 120 minutos a 30 °C y se continúa el tratamiento en tambor durante la noche a 30 a 35 °C.

c) Curtido complementario:

- 5 Después de tratamiento en tambor durante la noche, se añade 2 % de Tara (agente de curtido vegetal comercial, el cual es una composición acuosa de 50 % en peso de concentración, basado en el peso de la composición, de un extracto de los capullos de *Caesalpinia Spinosa*) y se continúa el tratamiento en tambor por 3 horas a 35 °C. Entonces se drena el baño. Se agrega 300 % de agua a 20 °C y se continúa el tratamiento en tambor por 30 minutos. Entonces se drena el baño, se descarga el cuero y se monta. El cuero así obtenido es entonces exprimido para retirar parte del agua y afeitado a 2.0 a 2.2 mm. Si se desea, se añade 0.2 % de Preventol® WB al último 300
- 10 % de agua.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la producción de cuero, pieles o pellejos curtidos mediante curtido sin metal, que comprende el paso de curtido de un cuero, piel o pellejo tratado con enzimas proteolíticas, con un agente (A) de curtido, donde el agente (A) de curtido es por lo menos un compuesto de la fórmula (I),



en la que

X significa flúor o cloro, o $(^+NR_3)_1$, 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 .

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



R2 significa hidrógeno, hidroxilo, alquilo C_{1-4} o alcoxi C_{1-4} ,

m significa 1 o 2,

n significa 0 a 2,

q es desde 1 a 10, y

M significa hidrógeno o un catión de metal alcalino o un catión amonio, donde el catión amonio es una amina terciaria con protón o un catión amonio cuaternario,

en un baño de curtido, donde el baño de curtido tiene un pH de 6 a 10 al comienzo del paso de curtido, donde el cuero o piel o pellejo tratados con enzimas proteolíticas son sometidos a curtido con (A) sin previa reducción del pH hasta el intervalo ácido.

2. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el agente (A) de curtido es empleado en la forma de una composición (T) acuosa, libre de compuestos de metal que tienen actividad de curtido.

3. Un proceso de acuerdo con las reivindicaciones 1 y/o 2, en el que la composición (T) es una composición (T1), donde la composición (T1) comprende además un tensioactivo (B) y/o un amortiguador (C1) para mantener un pH ácido a neutro.

4. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 3, en el que la composición (T1) comprende además un agente (D) para proteger contra la acción dañina de microorganismos y/o un espesante (E) a base de polisacáridos.

5. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 4, en el que la composición (T1) acuosa comprende el espesante (E) a base de polisacáridos.

6. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el baño de curtido comprende un amortiguador (C2) para lograr un pH casi neutro a básico al comienzo del paso de curtido.

7. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 para la producción de cuero, piel o pellejo curtidos sin metal, en el que el paso de curtido con el agente (A) de curtido es un curtido previo, un curtido principal o un curtido completo o un curtido previo y un curtido principal.

8. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 7, en el que un agente (F) de curtido no mineral, el cual es diferente del agente (A) de curtido como se definió en la reivindicación 1, es usado antes, después o junto con el agente (A) de curtido en curtido previo, en curtido principal o en curtido completo, o en combinación con el agente (A) de curtido en el curtido completo.

9. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 8, en el que el agente (F) de curtido no mineral es seleccionado de entre el grupo que consiste en

(F1) un agente vegetal de curtido,

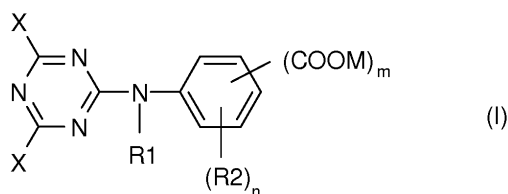
(F2) un tanino sintético,

(F3) una resina o polímeros sintéticos, semisintéticos o naturales,

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

mezclas de ellos.

- 5 10. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 7, en el que los sustratos son curtidos con agente (A) de curtido en un curtido principal o completo y luego son sometidos a un curtido complementario con un agente (F) de curtido no mineral, como se definió en las reivindicaciones 8 o 9.
11. Un proceso de acuerdo con las reivindicaciones 8, 9, o 10 en el que el agente (F) de curtido no mineral es empleado en una cantidad menor, comparada con la cantidad del agente (A) de curtido.
- 10 12. Uso de la composición (T1) de curtido como se definió en las reivindicaciones 3, 4 o 5, como agente (A) de curtido en un proceso de curtido como se definió en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.
13. Uso de cuero, pieles o pellejos curtidos producidos de acuerdo con un proceso como se definió en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 para procesamiento adicional mediante por lo menos un tratamiento adicional seleccionado de entre el grupo consistente en
- 15 (a) nuevo curtido con un agente (F) de curtido no mineral, como se define las reivindicaciones 8 o 9, el cual es diferente del agente (A) de curtido como se definió la reivindicación 1,
- (b) engrasado,
- (c) tinción, y
- (d) acabado.
- 20 14. Uso del cuero, pieles o pellejos curtidos producidos de acuerdo con un proceso como se definió en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 para procesamiento adicional mediante un tratamiento adicional que comprende el nuevo curtido con un agente (F) de curtido no mineral, como se define en las reivindicaciones 8 o 9.
15. Uso de cuero, pieles o pellejos curtidos producidos de acuerdo con un proceso como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 para procesamiento adicional mediante un tratamiento adicional que comprende un nuevo curtido con agente (F) no mineral de curtido como se define en las reivindicaciones 8 o 9, engrasado y opcionalmente tinción y/o acabado.
- 25 16. Cuero, pieles o pellejos curtidos obtenibles mediante un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.
- 30 17. Composición (T) acuosa de curtido para uso en un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, composición que es una solución o dispersión que comprende agente (A) de curtido que es por lo menos un compuesto de la fórmula (I),



en la que

- 35 X significa flúor o cloro, o $(^+NR_3)_1$, 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 .

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



R2 significa hidrógeno, hidroxilo, alquilo C_{1-4} o alcoxi C_{1-4} ,

m significa 1 o 2,

n significa 0 a 2,

q es desde 1 a 10, y

M significa hidrógeno o un catión de metal alcalino o un catión amonio, donde el catión amonio es una amina terciaria con protón o un catión amonio cuaternario,

5 donde la composición acuosa está libre de compuestos de metal con actividad de curtido.

18. Una composición para curtido de acuerdo con la reivindicación 17, en la que la composición (T) es una composición (T1), donde la composición (T1) comprende además un tensioactivo (B), preferiblemente un tensioactivo no iónico, y/o un amortiguador (C1) para mantener un pH ácido a neutro y/o un espesante (E) a base de polisacáridos.

10 19. Una composición para curtido de acuerdo con la reivindicación 17 o reivindicación 18, en el que la composición para curtido comprende 10 a 50 % en peso de agente (A) de curtido, donde el % en peso está basado en el peso total de la composición (T), y/o en la que la relación en peso de tensioactivo (B) a agente (A) de curtido en la composición (T) es de 0.002 a 0.4.