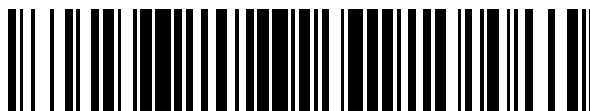


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 660 548**

51 Int. Cl.:

<b>C14C 3/22</b>	(2006.01)	<b>C08G 77/14</b>	(2006.01)
<b>C08F 220/18</b>	(2006.01)		
<b>C08F 220/02</b>	(2006.01)		
<b>C14C 3/10</b>	(2006.01)		
<b>C14C 3/18</b>	(2006.01)		
<b>C14C 3/06</b>	(2006.01)		
<b>C14C 9/00</b>	(2006.01)		
<b>C14C 3/28</b>	(2006.01)		
<b>C08L 83/06</b>	(2006.01)		
<b>C08L 23/22</b>	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.12.2011 PCT/IB2011/055400**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **07.06.2012 WO12073210**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.12.2011 E 11845915 (5)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.01.2018 EP 2646581**

54 Título: **Procedimiento para la elaboración de cuero y formulaciones acuosas adecuadas para ello**

30 Prioridad:

**02.12.2010 EP 10193550**

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

**22.03.2018**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)  
Carl-Bosch-Strasse 38  
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**BOHRES, EDWARD y  
DANISCH, PETER**

74 Agente/Representante:

**DURAN-CORRETJER, S.L.P**

**ES 2 660 548 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

Procedimiento para la elaboración de cuero y formulaciones acuosas adecuadas para ello

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la elaboración de cuero, que se caracteriza por que se tratan productos semiacabados, cuero en costra o pieles en tripa con al menos un baño de curtido acuoso que contiene

- 10 (A) al menos un copolímero orgánico anfífilo,  
 (B) al menos un compuesto de silicona que presenta al menos un grupo ácido carboxílico o al menos un grupo anhídrido de ácido carboxílico por molécula,  
 (C) al menos un compuesto tensioactivo, elegido entre emulsionantes que presentan al menos un átomo de P por molécula,  
 (D) al menos un compuesto tensioactivo, elegido entre aminoácidos *N*-acilados,  
 15 (E) al menos un compuesto tensioactivo que contiene al menos un resto alquilo C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub>, sin ramificar o ramificado, o al menos un resto poliisobuteno y al menos un grupo iónico o ionizable en medio acuoso, y que es diferente del copolímero anfífilo (A) y del compuesto tensioactivo (C),

20 y que no contiene ceras ni aceites.

Además, la presente invención se refiere al cuero elaborado según la invención. Además, la presente invención se refiere a formulaciones acuosas que son adecuadas para la ejecución del procedimiento según la invención.

25 Para la elaboración de cuero pueden emplearse polímeros durante el precurtido, el curtido propiamente dicho y el recurtido. En ello, los polímeros pueden desempeñar distintas funciones. Así, por ejemplo, pueden tener un efecto curtiente, recurtiente, hidrofobizante, engrasante o dispersante. La elección de los polímeros puede influir en las propiedades del producto final de cuero. En la bibliografía se hacen distintas propuestas para la elección de los polímeros.

30 En el documento EP 1087021 se describe el uso de copolímeros preparados a partir de un componente monómero hidrófilo como, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilamida, metacrilamida o anhídrido de ácido maleico, y un componente monómero hidrófobo como, por ejemplo, acrilato de alquilo C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub> o metacrilato de alquilo C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>, y neutralizados. Los copolímeros se emplean como componentes en agentes de tratamiento del cuero que contienen polisiloxano. Sin embargo, se observa que el cuero elaborado con los agentes de tratamiento del cuero descritos en  
 35 el documento EP 1087021 presenta en algunos casos faltas de homogeneidad en la distribución de la grasa a causa de la difusión y, por lo tanto, una coloración desigual, y puede tener un aspecto manchado. Además, algunos de los cueros elaborados según el documento EP 1087021 tienen tendencia a la soltura de la flor o la separación en dos capas.

40 Del documento WO 2009/030697 se conocen formulaciones que pueden contener determinados copolímeros, compuestos de silicona y emulsionantes, así como preferentemente grasas o aceites. Son adecuadas para elaborar cueros con muy buenas propiedades.

45 Sin embargo, se ha demostrado que, en el tratamiento de productos semiacabados, cuero en costra o pieles en tripa en agua dura o muy dura, por ejemplo, de 20 °dH o más, por ejemplo, 60 °dH, o en el procesamiento de pieles en tripa no desencaladas por completo, pueden producirse numerosos problemas de coloración o engrase. Además de una coloración muy desigual, debe mencionarse aquí especialmente un efecto de tipo envejecido. Se observa que los cueros curtidos en agua muy dura, al doblarlos repetidamente, se aclaran rápidamente en el punto de flexión y solo pueden enderezarse con dificultad.

50 Por lo tanto, el objetivo consistió en poner a disposición un procedimiento para la elaboración de cuero, mediante el cual pudieran obtenerse cueros que no presentaran las desventajas mencionadas anteriormente ni al elaborarlos en agua dura ni al partir de pieles en tripa sin desencalar por completo. Además, el objetivo consistió en poner a disposición cueros que no presentaran las desventajas mencionadas anteriormente y el objetivo consistió en poner a  
 55 disposición formulaciones mediante las cuales pudieran elaborarse cueros que, a pesar de su procesamiento en agua dura o con el uso de pieles en tripa sin desencalar por completo, solo presentaran un escaso efecto de tipo envejecido.

60 Por consiguiente, se encontró el procedimiento definido al principio, abreviado también como procedimiento según la invención.

Para la ejecución del procedimiento según la invención, se parte normalmente de productos semiacabados, cuero en costra o pieles en tripa, especialmente de pieles en tripa piqueladas. A este respecto, por productos semiacabados se entienden pieles animales ya curtidas, pero sin recurrir ni engrasar. Por ejemplo, los productos semiacabados pueden ser los denominados blancos húmedos o azules húmedos. En cuanto al cuero en costra, puede ser cuero  
 65 curtido con cromo, curtido vegetalmente o de otra manera sin cromo, recurtido con cromo, vegetalmente o de otra

manera sin cromo y seco.

Los productos semiacabados, el cuero en costra o las pieles en tripa pueden proceder de cualquier animal, por ejemplo, de vacas, cerdos, cabras, ovejas, canguros, animales salvajes, especialmente ciervos, de peces y de aves, especialmente avestruces. En ello, para el procedimiento según la invención no es importante si los animales han muerto, por ejemplo, sacrificados o por actividades cinegéticas o si han perecido por causas naturales. Entre los procedimientos convencionales de pretratamiento se cuentan, por ejemplo, el depilado, el desencalado, el adobo, el piquelado y, dado el caso, el curtido, así como etapas de trabajo mecánico como, por ejemplo, el descarnado de las pieles.

En el marco de la presente invención, puede partirse de pieles en tripa sin desencalar por completo o de pieles en tripa totalmente desencaladas, por ejemplo, aquellas que adquieren un color rojo violeta al rociarlas con tintura de fenoltaleína. Por el contrario, si la piel en tripa mantiene una sección transversal incolora, se asume que se cuenta con una piel en tripa totalmente desencalada.

Según la invención, se tratan productos semiacabados, cuero en costra o pieles en tripa con al menos un baño de curtido acuoso que contiene

(A) al menos un copolímero orgánico anfífilo,

(B) al menos un compuesto de silicona que presenta al menos un grupo ácido carboxílico o al menos un grupo anhídrido de ácido carboxílico por molécula,

(C) al menos un compuesto tensioactivo, elegido entre emulsionantes que presentan al menos un átomo de P por molécula,

(D) al menos un compuesto tensioactivo, elegido entre aminoácidos *N*-acilados,

(E) al menos un compuesto tensioactivo que contiene al menos un resto alquilo C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub>, sin ramificar o ramificado, o al menos un resto poliisobuteno y al menos un grupo iónico o ionizable en medio acuoso, y que es diferente del copolímero anfífilo (A) y del compuesto tensioactivo (C), y que no contiene ceras ni aceites.

Por "que no contiene ceras ni aceites" se entiende, en el contexto de la presente invención, que el baño de curtido acuoso empleado en el procedimiento según la invención contiene menos del 0,5 % en peso, con respecto a la totalidad del baño de curtido acuoso empleado, de ceras o aceites naturales o sintéticos.

En ello, por aceites se entienden sustancias insolubles en agua y líquidas a temperatura ambiente, por ejemplo, aceites naturales, aceites esenciales y aceites sintéticos.

Algunos ejemplos de aceites naturales son triglicéridos líquidos a temperatura ambiente, por ejemplo, aceite de pescado, aceite de pie de buey, aceite de oliva, aceite de semillas de algodón, aceite de ricino, aceite de girasol y aceite de cacahuete.

Como ejemplos de aceites sintéticos cabe mencionar vaselina líquida, aceite de parafina, aceites minerales, aceites sintéticos, parafinas funcionalizadas como, por ejemplo, parafinas cloradas o sulfocloradas.

Como ejemplos de ceras naturales cabe mencionar triglicéridos nativos sólidos a temperatura ambiente como, por ejemplo, lanolina, cera de abeja o cera de goma laca.

Por ceras sintéticas han de entenderse, en el marco de la presente invención, hidrocarburos sintéticos hidrófobos que son sólidos a temperatura ambiente, a temperaturas superiores, por ejemplo, en el intervalo de 40 a 150 °C, se funden sin descomponerse y en la masa fundida, incluso a una temperatura de pocos °C por encima del punto de fusión, presentan una viscosidad relativamente baja, por ejemplo, una viscosidad cinemática de la masa fundida  $v$  (letra griega  $\nu$ ) en el intervalo de 100 a 2.000 mm<sup>2</sup>/s, medida a 100 °C.

Las ceras sintéticas son especialmente aquellos hidrocarburos que son sólidos a temperatura ambiente, pero se funden a 40 °C y

A este respecto, por hidrófobo se entiende, en el marco de la presente invención, por ejemplo, que los compuestos hidrófobos se disuelven en agua en menos de 0,1 g/l, especialmente en cantidades de 0,1 a 1 µg/l, medidos a temperatura ambiente. Los compuestos hidrófobos sólidos en el marco de la presente invención presentan preferentemente un ángulo de contacto con el agua a temperatura ambiente de al menos 90 °, en lo que la superficie de los compuestos hidrófobos sólidos en cuestión es lisa.

Para la ejecución del procedimiento según la invención se tratan productos semiacabados, cuero en costra o pieles en tripa con un baño de curtido acuoso. Las proporciones adecuadas del baño de curtido son, por ejemplo, del 1 al 250 %, preferentemente de al menos el 50 %. Los baños de curtido acuosos en el sentido de la presente invención pueden contener en total hasta el 40 % en volumen, preferentemente en total hasta el 20 % en volumen de uno o varios disolventes orgánicos, por ejemplo, metanol, etanol, isopropanol o etilenglicol. En una variante especialmente preferida de la presente invención, los baños de curtido acuosos no contienen disolventes orgánicos.

Para la ejecución del procedimiento según la invención, el tratamiento se lleva a cabo con al menos un baño de curtido acuoso, por ejemplo, con dos o tres baños de curtido independientes que contienen los componentes (A) a (E) descritos a continuación, preferentemente solo con un baño de curtido acuoso que contiene los componentes (A) a (E) descritos a continuación.

Como componente (A), el baño de curtido acuoso empleado en el procedimiento según la invención contiene (A) al menos un copolímero orgánico anfífilo, denominado también copolímero (A) en el marco de la presente invención. El copolímero (A) puede ser un copolímero de bloques, un copolímero de injerto o preferentemente un copolímero estadístico.

El copolímero (A) contiene elementos hidrófilos e hidrófobos, preferentemente por la incorporación por polimerización de comonómeros hidrófilos e hidrófobos. Algunos comonómeros hidrófilos adecuados son, por ejemplo, ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados, ácidos dicarboxílicos etilénicamente insaturados, anhídridos de ácidos mono y dicarboxílicos etilénicamente insaturados y ácidos sulfónicos etilénicamente insaturados.

En una forma de realización de la presente invención, el copolímero (A) contiene además al menos uno, preferentemente al menos dos comonómeros hidrófilos diferentes incorporados. Los comonómeros hidrófobos adecuados son, por ejemplo, compuestos aromáticos con al menos un enlace doble etilénico, por ejemplo, *para*-metilestireno,  $\alpha$ -metilestireno y especialmente estireno,  $\alpha$ -olefinas en sentido más estricto, por ejemplo, etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno, 1-eicoseno y, además, ésteres alquílicos C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub> de ácido (met)acrílico.

En una forma de realización de la presente invención, el copolímero (A) se elige entre aquellos copolímeros preferentemente estadísticos que se obtienen por copolimerización de

- (a) al menos un ácido carboxílico C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> etilénicamente insaturado, al menos un ácido dicarboxílico C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> etilénicamente insaturado o su anhídrido, abreviado también como comonómero (a),
- (b) al menos un (met)acrilato de un alcohol C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>  $\alpha$ -ramificado, abreviado también como comonómero (b),
- (c) al menos un (met)acrilato de un alcohol primario C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>, abreviado también como comonómero (c).

Algunos ejemplos de ácidos carboxílicos C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> etilénicamente insaturados (a) son preferentemente ácidos carboxílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados como, por ejemplo, ácido (E) o (Z)-crotónico y especialmente ácido (met)acrílico.

Algunos ejemplos de ácidos dicarboxílicos C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> etilénicamente insaturados (a) son ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido metacónico, ácido metilmalónico, preferentemente ácido itacónico, ácido fumárico y ácido maleico y, con preferencia muy especial, ácido maleico.

Algunos ejemplos de anhídridos (a) son anhídrido de ácido maleico, anhídrido de ácido itacónico, anhídrido de ácido citracónico, anhídrido de ácido metilmalónico, preferentemente anhídrido de ácido itacónico y anhídrido de ácido maleico y, con preferencia muy especial, anhídrido de ácido maleico.

En una forma de realización de la presente invención, el copolímero (A) puede contener dos o más ácidos carboxílicos C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> etilénicamente insaturados (a) diferentes, dos o más ácidos dicarboxílicos C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> etilénicamente insaturados (a) diferentes o dos o más anhídridos (a) diferentes incorporados por polimerización.

En una forma de realización de la presente invención, el copolímero (A) puede contener un ácido carboxílico C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> etilénicamente insaturado (a) y un ácido dicarboxílico C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> etilénicamente insaturado (a) o un anhídrido (a) incorporados por polimerización.

Preferentemente, sin embargo, el copolímero (A) solo contiene un ácido carboxílico C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> etilénicamente insaturado (a), un ácido dicarboxílico C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> etilénicamente insaturado (a) o un anhídrido (a) incorporado por polimerización.

El copolímero (A) contiene además al menos un comonómero (b) incorporado por polimerización. El comonómero (b) es un (met)acrilato de un alcohol C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>  $\alpha$ -ramificado. Por alcoholes C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>  $\alpha$ -ramificados se entienden, en el marco de la presente invención, alcoholes secundarios con tres a diez átomos de C y preferentemente alcoholes terciarios con cuatro a diez átomos de C, que pueden ser cíclicos o preferentemente no cíclicos. Por tanto, el término alcoholes engloba también cicloalcoholes. Algunos ejemplos de alcoholes secundarios con tres a diez átomos de C son isopropanol, *sec*-butanol, *sec*-pentanol (pentan-2-ol), pentan-3-ol, ciclopentanol, ciclohexanol, *sec*-hexanol (hexan-2-ol), hexan-3-ol, *sec*-heptanol (heptan-2-ol), heptan-3-ol, *sec*-decanol y decan-3-ol. Los ejemplos preferidos son *terc*-butanol y *terc*-amilalcohol.

En una variante de la presente invención, el copolímero (A) contiene dos o más comonómeros (b) diferentes incorporados por polimerización.

Sin embargo, se prefiere que el copolímero (A) solo contenga un comonómero (b) incorporado por polimerización.

Algunos comonómeros (b) especialmente preferidos son (met)acrilato de *terc*-amilo, acrilato de *terc*-butilo y especialmente metacrilato de *terc*-butilo.

5 El copolímero (A) contiene además al menos un comonómero (c) incorporado por polimerización. El comonómero (c) es un (met)acrilato de un alcohol primario C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>, preferentemente de un alcohol primario C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>. Los alcoholes primarios C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>, en el marco de la presente invención, son alcoholes primarios de cadena lineal o preferentemente ramificada que presentan un grupo OH primario. Algunos ejemplos de alcoholes primarios C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub> son n-butanol, n-pentanol, n-hexanol, n-heptanol, n-octanol, n-nonanol, n-decanol, n-dodecanol, n-tetradecanol, n-hexadecanol, n-octadecanol y n-eicosanol. Algunos ejemplos de alcoholes primarios C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub> ramificados son isobutanol, isopentanol, isohexanol, isooctanol, alcohol isoestearílico y alcohol isopalmitílico. Algunos ejemplos de alcoholes primarios C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> son alcohol 2-etilhexílico, alcohol 3-n-propilheptílico, 2-n-propilheptanol, alcohol 3-isopropilheptílico, isooctanol, alcohol isoestearílico y alcohol isopalmitílico.

15 En una forma de realización de la presente invención, al menos un comonómero (c) es un (met)acrilato de un alcohol primario C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub> β o γ-ramificado, con preferencia muy especial alcohol 2-etilhexílico, 2-n-propilheptanol, alcohol 3-n-propilheptílico y alcohol 3-isopropilheptílico.

20 En una variante de la presente invención, el copolímero (A) contiene dos o más comonómeros (c) diferentes incorporados por polimerización.

Sin embargo, se prefiere que el copolímero (A) solo contenga un comonómero (c) incorporado por polimerización.

25 En una forma de realización de la presente invención, el copolímero (A) puede obtenerse por copolimerización de

- (a) un total del 5 al 30 % en peso, preferentemente del 10 al 25 % en peso de un ácido carboxílico C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> etilénicamente insaturado, de un ácido dicarboxílico C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> etilénicamente insaturado o de su anhídrido,
- (b) un total del 5 al 30 % en peso, preferentemente del 10 al 20 % en peso de un metacrilato de alcohol C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> α-ramificado,
- 30 (c) un total del 40 al 90 % en peso, preferentemente del 55 al 80 % en peso de un acrilato de alcohol primario C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>.

35 En ello, los datos de % en peso se refieren a la suma del comonómero (b) y el comonómero (c) incorporados por copolimerización y el ácido carboxílico C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> etilénicamente insaturado (a), el ácido dicarboxílico C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> etilénicamente insaturado (a) o el anhídrido (a).

40 En una forma de realización de la presente invención, el copolímero (A) puede contener uno o varios otros comonómeros (d) incorporados por polimerización. Algunos ejemplos de comonómeros (d) adecuados son ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, preferentemente formiato de vinilo, propionato de vinilo y especialmente acetato de vinilo. Otros ejemplos de comonómeros (d) adecuados son compuestos aromáticos vinílicos como, por ejemplo, α-metilestireno, *para*-metilestireno y especialmente estireno. Otros ejemplos de comonómeros (d) adecuados son α-olefinas C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>, por ejemplo, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 1-n-C<sub>16</sub>H<sub>32</sub>, 1-n-C<sub>18</sub>-C<sub>36</sub>, 1-eicoseno y 1-n-docosanol.

45 En una forma de realización de la presente invención, el copolímero (A) contiene en total hasta el 50 % en peso, preferentemente del 1 al 30 % en peso del comonómero adicional (d) incorporado por polimerización, con respecto a la suma del comonómero (b) y el comonómero (c), y el ácido carboxílico C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> etilénicamente insaturado (a), el ácido dicarboxílico C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> etilénicamente insaturado (a) o el anhídrido (a).

50 En una forma de realización preferida de la presente invención, el copolímero (A) no contiene ningún comonómero (d) incorporado por polimerización.

55 En una forma de realización de la presente invención, el copolímero (A) presenta a temperatura ambiente una viscosidad dinámica en el intervalo de 50 a 4.000 mPa·s, preferentemente en el intervalo de 75 a 2.500 mPa·s, determinada según la norma DIN EN ISO 2555 (viscosímetro Brookfield DV-E, husillo n.º 3 del juego de husillos RV, 50 rpm).

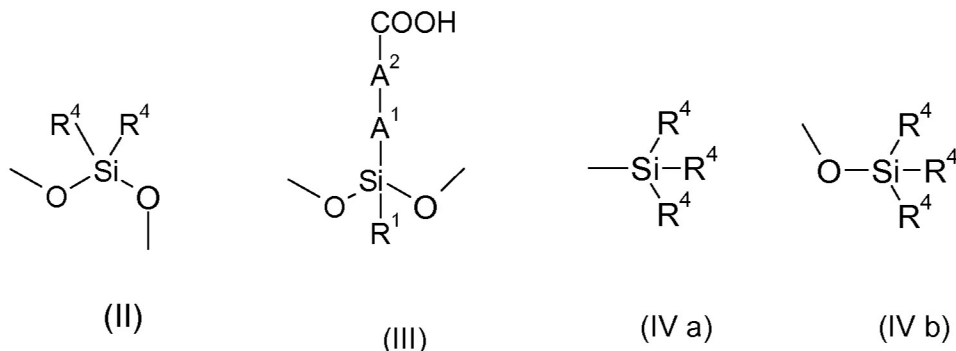
60 En una forma de realización de la presente invención, el ácido carboxílico C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> etilénicamente insaturado (a) incorporado por polimerización o el ácido dicarboxílico C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> etilénicamente insaturado (a) incorporado por polimerización se encuentran en una forma al menos parcialmente neutralizada.

65 En una forma de realización de la presente invención, el anhídrido de ácido dicarboxílico C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> etilénicamente insaturado (a) incorporado por polimerización se encuentra en una forma al menos parcialmente hidrolizada y, en su caso, al menos parcialmente neutralizada.

En el procedimiento según la invención se incorpora, además (B) al menos un compuesto de silicona que presenta

al menos un grupo ácido carboxílico o al menos un grupo anhídrido de ácido carboxílico por molécula, abreviado también como compuesto de silicona (B) o componente (B).

5 En una forma de realización, el compuesto de silicona (B) es aquel que presenta elementos estructurales de las fórmulas (II) y (III) y opcionalmente elementos estructurales (IV a) y/o (IV b).



10 Los elementos estructurales representados anteriormente están ordenados respectivamente de manera que se formen cadenas Si-O-Si-O. En teoría, la formación de grupos Si-Si es posible, pero en la mayoría de los casos desempeña un papel secundario.

Las variables en las fórmulas (II), (III), (IV a) y (IV b) se definen de la manera siguiente:

15  $R^4$ , iguales o diferentes e independientemente entre sí, son hidrógeno, hidroxilo, alquilo  $C_1$ - $C_4$  como metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, *sec*-butilo y *terc*-butilo, especialmente metilo; arilo  $C_6$ - $C_{14}$ , por ejemplo, fenilo, 1-naftilo, 2-naftilo, 1-antrilo, 2-antrilo, 9-antrilo, 1-fenantrilo, 2-fenantrilo, 3-fenantrilo, 4-fenantrilo y 9-fenantrilo, preferentemente fenilo, 1-naftilo y 2-naftilo, con preferencia especial fenilo; 20 alcoxi  $C_1$ - $C_4$  como metoxi, etoxi, n-propoxi, isopropoxi, n-butoxi, isobutoxi, *sec*-butoxi, *terc*-butoxi; amino, monoalquil( $C_1$ - $C_4$ )amino, por ejemplo,  $-NHCH_3$ ,  $-NHC_2H_5$ ,  $-NH(CH_2)_2CH_3$ ,  $-NH(CH_2)_3CH_3$ ,  $-NH-CH(CH_3)_2$ ,  $NHC(CH_3)_3$ ; 25 dialquil( $C_1$ - $C_4$ )amino,  $-N(CH_3)_2$ ,  $-N(C_2H_5)_2$ ,  $-N(CH_3)(C_2H_5)$ ,  $-N[(CH_2)_2CH_3]_2$ ,  $-N(CH_3)CH(CH_3)_2$ ; o  $A^1$ - $A^2$ -COOH.

En una forma de realización preferida de la presente invención, todos los  $R^4$  son iguales y respectivamente metilo.

30 En otra forma de realización preferida, los elementos estructurales (II) son respectivamente iguales, en que en (II), respectivamente, un  $R^4$  es metilo y el otro  $R^4$  es fenilo.

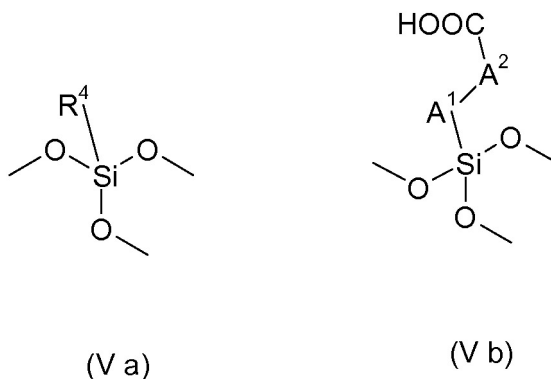
En una forma de realización de la presente invención, los elementos estructurales de la fórmula (IV a) se eligen entre los grupos siguientes:  $Si(CH_3)_3$ ,  $Si(CH_3)_2C_6H_5$ ,  $Si(CH_3)_2OH$ ,  $Si(CH_3)C_6H_5OH$ .

35 En una forma de realización de la presente invención, en los elementos estructurales de las fórmulas (IV a) o (IV b), respectivamente, dos  $R^4$  son iguales y se eligen entre  $CH_3$  y  $C_6H_5$  y el tercer  $R^4$  es  $A^1$ - $A^2$ -COOH.

40  $A^1$  representa un enlace directo, oxígeno, un grupo amino de la fórmula  $-NR^5$ , un grupo carbonilo, un grupo amido de la fórmula  $-NR^5-CO-$  o  $-CO-NR^5-$  o 45 un grupo éster de la fórmula  $CO-O$  o  $O-CO$ ;  $R^5$ , iguales o diferentes, se eligen independientemente entre sí entre hidrógeno y alquilo  $C_1$ - $C_4$  como metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, *sec*-butilo y *terc*-butilo.

50  $A^2$ , iguales o diferentes, son alquilenos  $C_5$ - $C_{25}$  lineal o ramificado, sin sustituir o sustituido con uno o más restos alquilo  $C_1$ - $C_4$  o fenilo, por ejemplo,  $-(CH_2)_5-$ ,  $-(CH_2)_6-$ ,  $-(CH_2)_7-$ ,  $-(CH_2)_8-$ ,  $-(CH_2)_9-$ ,  $-(CH_2)_{10}-$ ,  $-(CH_2)_{11}-$ ,  $-(CH_2)_{12}-$ ,  $-(CH_2)_{13}-$ ,  $-(CH_2)_{14}-$ ,  $-CH(CH_3)-CH_2-CH_2-CH_2-CH(CH_3)-$ ,  $-C(CH_3)_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH(CH_3)-$ ,  $-CH(C_6H_5)-CH_2-CH_2-CH_2-CH(CH_3)-$ , preferentemente  $-(CH_2)_8-$ ,  $-(CH_2)_9-$ ,  $-(CH_2)_{10}-$ ,  $-(CH_2)_{11}-$ ,  $-(CH_2)_{12}-$ , en que los restos alquilenos  $C_5$ - $C_{25}$  pueden estar interrumpidos por uno a ocho átomos de oxígeno no unidos directamente entre sí.

El compuesto de silicona (B), que contiene los elementos estructurales de las fórmulas generales (II), (III) y opcionalmente (IV a) y/o (IV b), puede ser lineal o tener una estructura cíclica o ramificada. Un compuesto de silicona (B) ramificado, que contiene los elementos estructurales (II), (III) y opcionalmente (IV a) y/o (IV b), generalmente contiene elementos estructurales adicionales, por ejemplo, de las fórmulas (V a) o (V b)



en las que las variables se definen como se indica anteriormente. Un compuesto de silicona (B) cíclico sin ramificar, que contiene los elementos estructurales de las fórmulas generales (II) y (III), no contiene normalmente elementos estructurales de las fórmulas (IV a) ni (IV b).

Los elementos estructurales (II), (III) y opcionalmente (V a) y (V b) pueden distribuirse alternados, en bloques y preferentemente de manera estadística en el compuesto de silicona (B).

En una forma de realización de la presente invención, el compuesto de silicona (B) contiene de 1 a 50, preferentemente de 2 a 25, con preferencia especial como media de 2,5 a 15 grupos carboxilo por molécula.

En una forma de realización de la presente invención, el peso molecular M<sub>w</sub> del compuesto de silicona (B) se encuentra en el intervalo de 5.000 a 150.000 g/mol, preferentemente de 10.000 a 100.000 g/mol.

La determinación del peso molecular puede realizarse mediante procedimientos conocidos por el experto, por ejemplo, mediante procedimientos de dispersión de la luz o determinaciones de viscosidad.

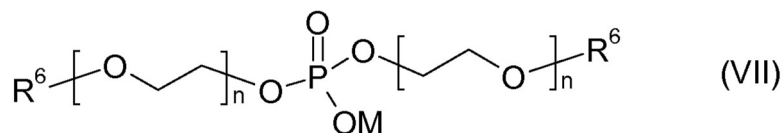
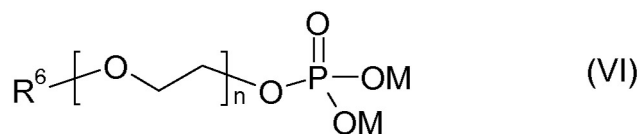
En una forma de realización de la presente invención, todos o al menos una proporción considerable, por ejemplo, un tercio o la mitad de los grupos ácido carboxílico en el compuesto de silicona (B) están neutralizados. Para la neutralización son adecuadas, por ejemplo, sales básicas como hidróxidos o carbonatos de metales alcalinos como, por ejemplo, Na y K. También son adecuados para la neutralización amoníaco, alquilaminas como, por ejemplo, metilamina, dimetilamina, trimetilamina, etilamina, dietilamina, trietilamina, etilendiamina, alcanolaminas como, por ejemplo etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, *N*-metiletanolamina, *N*-metildietanolamina o *N*-(*n*-butil)-dietanolamina.

Como componente (C), el baño de curtido acuoso empleado en el procedimiento según la invención contiene (C) al menos un compuesto tensioactivo, elegido entre emulsionantes que presentan a menos un átomo de P por molécula, abreviado también como emulsionante (C).

Los emulsionantes (C) se eligen preferentemente entre fosfatos de alcoholes alcoxilados y especialmente etoxilados (resto alquilo C<sub>12</sub>-C<sub>30</sub>, preferentemente C<sub>16</sub>-C<sub>20</sub>, grado de alcoxilación, preferentemente grado de etoxilación, de 2 a 10, preferentemente de 3 a 5) y fosfatos de alquenos alcoxilados y especialmente etoxilados (resto alquilo C<sub>12</sub>-C<sub>30</sub>, preferentemente C<sub>14</sub>-C<sub>20</sub>, con uno a tres enlaces dobles C-C, grado de alcoxilación, preferentemente grado de etoxilación, de 2 a 10, preferentemente de 3 a 5). Los fosfatos de alcoholes o alquenos alcoxilados y especialmente etoxilados pueden estar parcial o totalmente neutralizados, por ejemplo, con un compuesto básico de un metal alcalino, especialmente con hidróxido de potasio o hidróxido de sodio, o con una amina orgánica, especialmente con etanolamina, dietanolamina, *N*-metiletanolamina o trietanolamina.

Los ejemplos preferidos de restos alquilo C<sub>12</sub>-C<sub>30</sub> son *n*-alquilo C<sub>12</sub>-C<sub>30</sub>, especialmente laurilo (*n*-C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>), miristilo (*n*-C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>), palmitilo (*n*-C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>) y estearilo (*n*-C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>). Los ejemplos preferidos de restos alqueno C<sub>12</sub>-C<sub>30</sub> son *cis*-octadec-9-enilo, *cis,cis*-octadeca-9,12-dienilo y todo-*cis*-octadeca-9,12,15-trienilo.

En una forma de realización de la presente invención se elige como emulsionante (C) al menos un compuesto de la fórmula general (VI) o (VII),



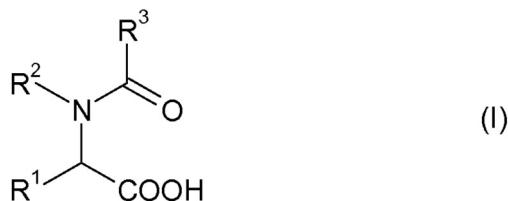
M iguales o diferentes, se eligen entre hidrógeno, metal alcalino, especialmente sodio o potasio, además amonio, amonio sin sustituir u orgánico, especialmente amonio orgánico, que deriva de etanolaminas, por ejemplo etanolamonio, dietanolamonio, trietanolamonio, *N*-metiletanolamonio, *N,N*-dimetiletanolamonio.

$R^6$  diferentes o preferentemente iguales, se eligen entre alquilo  $C_{12}$ - $C_{30}$ , alqueno  $C_{12}$ - $C_{30}$  con uno a tres enlaces dobles C-C, preferentemente alquilo  $C_{16}$ - $C_{20}$ , alqueno  $C_{14}$ - $C_{20}$  con uno a tres enlaces dobles C-C, en que en los restos alqueno  $C_{12}$ - $C_{30}$ , el o los enlaces dobles son preferentemente *cis*.

$n$  o preferentemente iguales, son un número en el intervalo de 2 a 10, preferentemente de 3 a 5.

Como componente (D), el baño de curtido acuoso empleado en el procedimiento según la invención contiene (D) al menos un compuesto tensioactivo, elegido entre aminoácidos *N*-acilados, abreviado también como emulsionante (D).

Son adecuados  $\beta$ -aminoácidos *N*-acilados y especialmente  $\alpha$ -aminoácidos *N*-acilados, por ejemplo, de la fórmula (I)



y sus correspondientes sales de metal alcalino o de amonio, en los que las variables se definen de la manera siguiente:

$R^1$  se elige entre hidrógeno,

alquilo  $C_1$ - $C_4$  como metilo, etilo, *n*-propilo, isopropilo, *n*-butilo, isobutilo, *sec*-butilo y *terc*-butilo, especialmente metilo; arilo  $C_6$ - $C_{14}$ , por ejemplo, fenilo, 1-naftilo, 2-naftilo, 1-antrilo, 2-antrilo, 9-antrilo, 1-fenantrilo, 2-fenantrilo, 3-fenantrilo, 4-fenantrilo y 9-fenantrilo, preferentemente fenilo, 1-naftilo y 2-naftilo, con preferencia especial fenilo;

$R^2$  se elige entre hidrógeno y preferentemente alquilo  $C_1$ - $C_4$ , como metilo, etilo, *n*-propilo, isopropilo, *n*-butilo, isobutilo, *sec*-butilo y *terc*-butilo, especialmente metilo;

el grupo  $\text{CO-R}^3$  deriva generalmente de ácidos grasos saturados o insaturados. Por ácidos grasos saturados se entienden ácidos carboxílicos con grupos alquilo  $C_9$ - $C_{20}$  que pueden ser lineales o ramificados, sustituidos o sin sustituir.  $R^3$  puede ser, por ejemplo, *n*-nonilo, *n*-decilo, *n*-dodecilo, *n*-tetradecilo, *n*-pentadecilo, *n*-octadecilo, *n*-eicosilo.

$\text{CO-R}^3$  puede derivar de un ácido graso insaturado con nueve a veinte átomos de C y de uno a cinco enlaces dobles C-C, en que los enlaces dobles C-C pueden estar, por ejemplo, aislados o ser alílicos, por ejemplo, el resto acilo del ácido linoleico, el ácido linolénico y, con preferencia muy especial, del ácido oleico.

En una forma de realización de la presente invención todos o al menos una proporción considerable, por ejemplo, un tercio o la mitad, de los grupos carboxilo en el aminoácido *N*-acilado empleado como emulsionante (D) están neutralizados. Para la neutralización son adecuadas, por ejemplo, sales básicas como hidróxidos o carbonatos de los metales alcalinos como, por ejemplo, Na y K. También son adecuados para la neutralización amoníaco, alquilaminas como, por ejemplo, metilamina, dimetilamina, trimetilamina, etilamina, dietilamina, trietilamina, etilendiamina, y muy especialmente alcanolaminas como, por ejemplo, etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, *N*-metiletanolamina, *N*-metildietanolamina o *N*-(*n*-butil)-dietanolamina.

Como representantes ejemplares de compuestos de la fórmula (I) cabe mencionar *N*-oleilsarcosina, *N*-estearilsarcosina, *N*-laurilsarcosina y *N*-isononanoilsarcosina, así como las correspondientes sales de sodio, sales de etanolamonio, sales de dietanolamonio, así como sales de *N*-metildietanolamonio.



- 5 Como componente (E), abreviado también (co)polímero (E), el baño de curtido acuoso empleado en el procedimiento según la invención contiene al menos un compuesto tensioactivo que contiene al menos un resto alquilo C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub> sin ramificar o ramificado o al menos un resto poliisobuteno y al menos un grupo iónico o ionizable en medio acuoso. El (co)polímero (E) es diferente del copolímero anfífilo (A) y del compuesto tensioactivo (C).
- Los grupos iónicos en relación con el (co)polímero (E) son, por ejemplo, grupos ácido sulfónico, grupos -N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)-, grupos -N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> y especialmente grupos carboxilato.
- 10 Los grupos ionizables en medio acuoso en relación con el (co)polímero (E) son, por ejemplo, grupos ácido carboxílico y grupos anhídrido de ácido succínico. Los grupos anhídrido de ácido succínico (grupos anhídrido succínico) se transforman fácilmente en grupos iónicos en disolución acuosa por hidrólisis y desprotonación.
- 15 En una forma de realización de la presente invención, el (co)polímero (E) tiene un peso molecular medio M<sub>n</sub> en el intervalo de 500 a 5.500 g/mol, preferentemente de 800 a 2.300 g/mol.
- Por restos poliisobuteno se entienden, en el marco de la presente invención, restos alquilo ramificados que esencialmente presentan de forma alternante grupos CH<sub>2</sub> y grupos C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.
- 20 Un (co)polímero (E) con al menos un resto alquilo C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub> puede prepararse, por ejemplo, mediante homo o copolimerización de un alqueno C<sub>12</sub>-C<sub>32</sub>. Como comonómeros son adecuadas una o varias olefinas, por ejemplo, etileno, propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, especialmente etileno y propileno, y, además, estireno. En tales realizaciones, el (co)polímero (E) se construye a partir de un alqueno C<sub>12</sub>-C<sub>32</sub> y, en su caso, etileno, propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno o estireno.
- 25 Un (co)polímero (E) con uno o varios restos isobuteno puede prepararse por homo o copolimerización de isobuteno. Como comonómeros son adecuadas una o varias 1-olefinas, preferentemente etileno, propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno o estireno, especialmente 1-propileno. En tales realizaciones, el (co)polímero (E) se construye a partir de isobuteno y, en su caso, etileno, propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno o estireno.
- 30 En una forma de realización de la presente invención, el (co)polímero (E) es un copolímero que puede prepararse por copolimerización de un alqueno C<sub>12</sub>-C<sub>32</sub> o isobuteno con un total de hasta el 25 % en peso de uno o varios comonómeros elegidos entre etileno, propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno o, en caso de isobuteno como comonómero principal, 1-dodeceno.
- 35 En una forma de realización de la presente invención, el (co)polímero (E) presenta un resto poliisobutilo y uno o dos grupos ácido carboxílico por molécula.
- 40 En otra forma de realización de la presente invención, el (co)polímero (E) es un (co)polímero funcionalizado. Esto debe entenderse como que se emplea un (co)polímero de un alqueno C<sub>12</sub>-C<sub>32</sub> o isobuteno, según se describe anteriormente, en una forma modificada por la introducción de uno o varios grupos funcionales. Los grupos funcionales pueden introducirse especialmente por reacciones análogas a la polimerización. Preferentemente, pueden emplearse para ello (co)polímeros de alqueno C<sub>12</sub>-C<sub>32</sub> o isobuteno que se han hecho reaccionar sobre los enlaces dobles que quedan después del proceso de (co)polimerización en reacciones análogas a la polimerización como hidroborationes, oxidaciones y especialmente reacciones eno con ácidos mono o dicarboxílicos etilénicamente insaturados o sus anhídridos. Algunos ejemplos de ácidos mono o dicarboxílicos etilénicamente insaturados y sus anhídridos son ácido acrílico, ácido metacrílico, anhídrido de ácido itacónico, ácido maleico y especialmente anhídrido de ácido maleico.
- 50 En una forma de realización especialmente preferida de la presente invención, el (co)polímero (E) es un poliisobuteno funcionalizado mediante una reacción eno con ácido acrílico o, preferentemente, con ácido maleico o anhídrido de ácido maleico.
- 55 Para la ejecución del procedimiento según la invención puede emplearse, por ejemplo, del 0,1 al 30 % en peso del copolímero (A) con respecto al peso (dividido) de la piel en tripa o la piel piquelada en cuestión o del producto semiacabado en cuestión.
- 60 Para la ejecución del procedimiento según la invención puede emplearse, por ejemplo, del 0,01 al 20 % en peso del compuesto de silicona (B), con respecto al peso dividido de la piel en tripa o la piel piquelada en cuestión o del producto semiacabado en cuestión.
- 65 Para la ejecución del procedimiento según la invención puede emplearse, por ejemplo, del 0,01 al 20 % en peso del emulsionante (C), con respecto al peso dividido de la piel en tripa o la piel piquelada en cuestión o del producto semiacabado en cuestión.

Para la ejecución del procedimiento según la invención puede emplearse, por ejemplo, del 0,01 al 20 % en peso del emulsionante (D), con respecto al peso dividido de la piel en tripa o la piel piquelada en cuestión o del producto semiacabado en cuestión.

5 Para la ejecución del procedimiento según la invención puede emplearse, por ejemplo, del 0,01 al 30 % en peso del (co)polímero (E), con respecto al peso dividido de la piel en tripa o la piel piquelada en cuestión o del producto semiacabado en cuestión.

10 En una forma de realización de la presente invención, el baño de curtido acuoso empleado en el procedimiento según la invención presenta un contenido de principios activos del 0,1 al 50 % en peso, preferentemente de hasta el 15 % en peso, con respecto en cada caso al producto semiacabado o la piel en tripa que se trata.

15 El procedimiento según la invención puede ejecutarse en agua blanda o dura. También es adecuada, por ejemplo, un agua con una dH (dureza alemana) por encima de 20 °. También es adecuada el agua extremadamente dura, por ejemplo, con una dureza por encima de 60 °dH, especialmente de hasta 200 °dH.

El procedimiento según la invención puede ejecutarse, por ejemplo, como procedimiento de curtido, como procedimiento de recurtido o como procedimiento de hidrofobización.

20 En general, el procedimiento según la invención se lleva a cabo dejando actuar al menos un baño de curtido acuoso que contiene los componentes mencionados anteriormente (A) a (E) sobre una piel en tripa, especialmente una piel piquelada o un producto semiacabado. El procedimiento según la invención se ejecuta preferentemente a un pH de 2,5 a 11, preferentemente de entre 4,5 y 6, en lo que frecuentemente se observa que el pH puede aumentar de aproximadamente 0,3 a 3 unidades durante la ejecución del procedimiento según la invención.

25 El procedimiento según la invención se ejecuta generalmente a temperaturas de 10 a 60 °C, preferentemente de 20 a 40 °C. Ha dado buen resultado una duración de 10 minutos a 12 horas y se prefieren de 1 a 3 horas. El procedimiento según la invención puede ejecutarse en los recipientes habituales para el curtido, por ejemplo, por abatanado en toneles o en tambores giratorios.

30 El procedimiento de curtido según la invención se ejecuta generalmente a temperaturas de 10 a 45 °C, preferentemente de 20 a 30 °C. Ha dado buen resultado una duración de 10 minutos a 12 horas y se prefieren de 1 a 3 horas. El procedimiento de curtido según la invención puede ejecutarse en los recipientes habituales para el curtido, por ejemplo, por abatanado en toneles o en tambores giratorios.

35 En una variante del procedimiento de curtido según la invención, se emplean además uno o varios curtientes convencionales, por ejemplo, un curtiente de cromo, un curtiente mineral, sintano, un curtiente polimérico o un curtiente vegetal, como se describen, por ejemplo, en la publicación Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, volumen A15, páginas 259 a 282 y especialmente la página 268 y siguientes, 5.<sup>a</sup> edición (1990), editorial Chemie Weinheim. La relación ponderal recomendada entre el copolímero (A) y el curtiente convencional o la suma de curtientes convencionales es de 0,01:1 a 100:1. En una variante ventajosa del procedimiento según la invención se añaden solo algunas ppm del curtiente convencional a los baños de curtido descritos anteriormente. Sin embargo, es especialmente ventajoso prescindir por completo de la adición de curtientes convencionales.

45 El procedimiento según la invención para la elaboración de cuero puede llevarse a cabo ventajosamente como procedimiento para el recurtido de cuero con el uso de un baño de curtido acuoso que contiene los componentes (A) a (E), denominado también en lo que sigue procedimiento de recurtido según la invención. El procedimiento de recurtido según la invención parte de productos semiacabados curtidos de manera convencional, es decir, productos semiacabados curtidos con curtientes de cromo, curtientes minerales, curtientes poliméricos, aldehídos, sintanos o curtientes de resina. Para la ejecución del procedimiento de recurtido según la invención se deja actuar sobre los productos semiacabados un baño de curtido acuoso que contiene los componentes (A) a (E).

50 En una variante, puede partirse de productos semiacabados que han sido elaborados por el procedimiento de curtido según la invención.

55 El procedimiento de recurtido según la invención puede ejecutarse en las condiciones por lo demás normales para el recurtido. Se recomienda elegir una o varias, es decir, por ejemplo, de 2 a 6 etapas de actuación y entre las etapas de actuación puede enjuagarse con agua. La temperatura de las etapas de actuación individuales se encuentra respectivamente en el intervalo de 5 a 60 °C, preferentemente de 20 a 45 °C. Se recomienda emplear otros agentes usados normalmente durante el recurtido, por ejemplo, engrasantes, recurtientes a base de curtientes de resina y vegetales, cargas, tientes para el cuero o emulsionantes.

60 En general, el procedimiento de hidrofobización según la invención se lleva a cabo dejando actuar al menos un baño de curtido acuoso que contiene los componentes mencionados anteriormente (A) a (E) sobre una piel en tripa, especialmente una piel piquelada o un producto semiacabado. El procedimiento de hidrofobización según la invención se ejecuta preferentemente a un pH de 2,5 a 11, preferentemente de 4,5 a 6, en lo que frecuentemente se

observa que el pH puede aumentar de aproximadamente 0,3 a 3 unidades durante la ejecución del procedimiento de hidrofobización según la invención.

5 El procedimiento de hidrofobización según la invención se ejecuta generalmente a temperaturas de 10 a 60 °C, preferentemente de 20 a 40 °C. Ha dado buen resultado una duración de 10 minutos a 12 horas y se prefieren de 1 a 3 horas. El procedimiento según la invención puede ejecutarse en los recipientes habituales para el curtido, por ejemplo, por abatanado en toneles o en tambores giratorios.

10 El procedimiento de hidrofobización según la invención puede ejecutarse en las condiciones por lo demás normales para la hidrofobización. Se recomienda elegir una o varias, es decir, por ejemplo, de 1 a 6 etapas de actuación y entre las etapas de actuación puede enjuagarse con agua. La temperatura de las etapas de actuación individuales se encuentra respectivamente en el intervalo de 5 a 60 °C, preferentemente de 20 a 40 °C. Se recomienda emplear otros agentes usados normalmente durante el recurtido, por ejemplo, engrasantes, recurtientes a base de curtientes de resina, polímeros, sintano y curtientes vegetales, cargas, tientes para el cuero o emulsionantes.

15 Otro aspecto de la presente invención son cueros elaborados mediante el procedimiento de curtido según la invención o el procedimiento de recurtido según la invención o mediante una combinación del procedimiento de curtido según la invención y el procedimiento de recurtido según la invención. Los cueros según la invención se caracterizan por una calidad ventajosa en conjunto, por ejemplo, son especialmente suaves y de flor firme. Los cueros según la invención contienen un copolímero (A), un (co)polímero (E) y un compuesto de silicona (E) y, en su caso, un tinte para el cuero distribuidos de manera especialmente uniforme en la sección transversal. Además, los cueros según la invención no tienen tendencia a la formación de manchas de grasa.

20 Otro aspecto de la presente invención es el uso del cuero según la invención para la elaboración de prendas de vestir, muebles o piezas interiores de automóviles. Como prendas de vestir, en el sentido de la invención, cabe mencionar, por ejemplo, chaquetas, pantalones, zapatos, guantes, cinturones o tirantes. Como muebles, en relación con la presente invención, cabe mencionar aquellos muebles que contienen elementos de cuero. Como ejemplos cabe mencionar muebles de asiento como, por ejemplo, sillones, sillas o sofás. Como piezas interiores de automóviles cabe mencionar, por ejemplo, asientos de automóviles, cubiertas para volantes y cubiertas para salpicaderos.

25 Otro aspecto de la presente invención son prendas de vestir que contienen o están elaboradas con cueros según la invención. Otro aspecto de la presente invención son muebles que contienen o están elaborados con cueros según la invención. Otro aspecto de la presente invención son piezas interiores de automóviles que contienen o están elaborados con cueros según la invención.

30 Otro aspecto de la presente invención son formulaciones acuosas, abreviadas como formulaciones acuosas según la invención, por ejemplo, disoluciones, dispersiones o especialmente emulsiones acuosas que contienen

- 40 (A) al menos un copolímero orgánico anfífilo,  
 (B) al menos un compuesto de silicona que presenta al menos un grupo ácido carboxílico o al menos un grupo anhídrido de ácido carboxílico por molécula,  
 (C) al menos un compuesto tensioactivo, elegido entre emulsionantes que presentan al menos un átomo de P por molécula,  
 45 (D) al menos un compuesto tensioactivo, elegido entre aminoácidos *N*-acilados,  
 (E) al menos un (co)polímero que contiene al menos un resto alquilo C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub>, sin ramificar o ramificado, o al menos un resto poliisobuteno, y que es diferente del copolímero anfífilo (A).

50 Las formulaciones acuosas según la invención no contienen aceites ni ceras. Las formulaciones acuosas según la invención son especialmente adecuadas para la ejecución del procedimiento según la invención.

Los componentes (A) a (E) han sido descritos anteriormente.

55 En una forma de realización de la presente invención se prepara un baño de curtido acuoso para el procedimiento según la invención diluyendo una formulación acuosa según la invención con agua y, en su caso, añadiéndole uno o varios curtientes convencionales o tientes para cuero.

60 En una forma de realización de la presente invención, las formulaciones acuosas según la invención presentan un contenido de sólidos en el intervalo del 10 al 85 %, preferentemente del 20 al 65 %, con preferencia especial de al menos el 25 % en peso.

En una forma de realización de la presente invención, el (co)polímero (E) presenta un resto poliisobutilo y uno o dos grupos ácido carboxílico por molécula.

65 En una forma de realización de la presente invención, las formulaciones acuosas según la invención presentan un pH en el intervalo de 3 a 10, preferentemente en el intervalo de 4 a 8.

En una forma de realización de la presente invención, el copolímero orgánico anfífilo (A) puede obtenerse por copolimerización de los comonómeros siguientes

- 5 (a) al menos un ácido carboxílico C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> etilénicamente insaturado, al menos un ácido dicarboxílico C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> etilénicamente insaturado o su anhídrido,  
 (b) al menos un (met)acrilato de un alcohol C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> α-ramificado,  
 (c) al menos un (met)acrilato de un alcohol primario C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>.

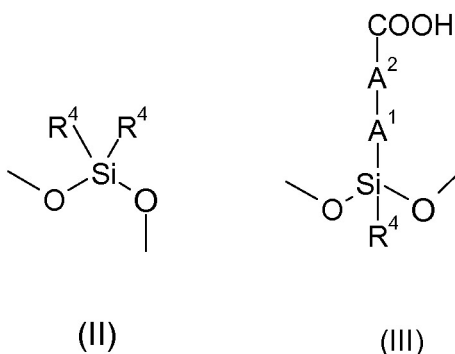
- 10 En una forma de realización, el ácido carboxílico (a) se elige entre ácidos (met)acrílicos, especialmente ácido acrílico.

En una forma de realización de la presente invención, al menos un comonómero (b) es un metacrilato de un alcohol terciario C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>.

- 15 En una forma de realización de la presente invención, al menos un comonómero (c) es un acrilato de un alcohol primario C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub> β o γ-ramificado.

- 20 En una forma de realización de la presente invención, al menos un comonómero (b) es un metacrilato de un alcohol terciario C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> y al menos un comonómero (c) es un acrilato de un alcohol primario C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub> β o γ-ramificado.

En una forma de realización de la presente invención, el compuesto de silicona (B) se elige entre polisiloxanos que contienen elementos estructurales de las fórmulas (II), (III) y opcionalmente (IV a) y (IV b)



- 25 -OSi(R<sup>4</sup>)<sub>3</sub> (IV b)

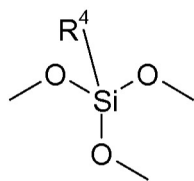
en las que las variables se definen de la manera siguiente:

- 30 R<sup>4</sup>, iguales o diferentes e independientemente entre sí, son hidrógeno, hidroxilo, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, arilo C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, amino, monoalquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amino, dialquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amino o A<sup>1</sup>-A<sup>2</sup>-COOH,

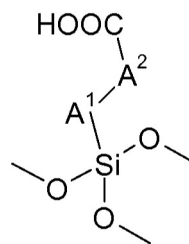
A<sup>1</sup> es un enlace directo, oxígeno o un grupo amino, carbonilo, amido o éster,

- 35 A<sup>2</sup>, iguales o diferentes, son alquileno C<sub>5</sub>-C<sub>25</sub> lineal o ramificado.

En una forma de realización de la presente invención, el compuesto de silicona (B) puede presentar elementos estructurales adicionales, por ejemplo, de las fórmulas (V a) o (V b)



(V a)

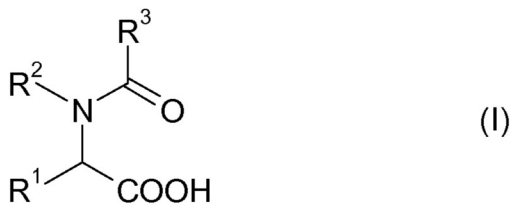


(V b)

en las que las variables se definen como anteriormente.

5 En una forma de realización de la presente invención, el emulsionante (C) se elige entre fosfatos de alcoholes alcoxilados y especialmente etoxilados (resto alquilo C<sub>12</sub>-C<sub>30</sub>, preferentemente C<sub>16</sub>-C<sub>20</sub>, grado de alcoxilación, preferentemente grado de etoxilación de 2 a 10, preferentemente de 3 a 5) y fosfatos de alquenoles alcoxilados y especialmente etoxilados (resto alquilo C<sub>12</sub>-C<sub>30</sub>, preferentemente C<sub>14</sub>-C<sub>20</sub>, con uno a tres enlaces dobles C-C, grado de alcoxilación, preferentemente grado de etoxilación de 2 a 10, preferentemente de 3 a 5).

10 En una forma de realización de la presente invención, el emulsionante (D) se elige entre al menos un compuesto de la fórmula general (I)



(I)

15 o su correspondiente sal de metal alcalino o amonio, en que las variables en la fórmula (I) se definen de la manera siguiente:

20 R<sup>1</sup> se elige entre hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y arilo C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>,  
R<sup>2</sup> se elige entre hidrógeno y alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, y  
CO-R<sup>3</sup> se elige entre restos acilo que derivan de ácidos grasos etilénicamente mono o poliinsaturados o saturados.

25 En una forma de realización de la presente invención, el (co)polímero (E) tiene un peso molecular medio M<sub>n</sub> en el intervalo de 500 a 2.500 g/mol, preferentemente de 800 a 2.300 g/mol.

En una forma de realización de la presente invención el (co)polímero es un (co)polímero funcionalizado.

La invención se explicará mediante ejemplos de trabajo.

30 I. Preparación de formulaciones acuosas según la invención

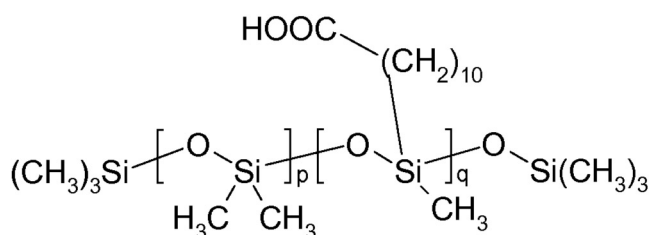
Se emplean los componentes siguientes:

35 (A.1): Copolímero del ejemplo I.1.2 del documento WO 2009/030697

(A.2): Copolímero del ejemplo I.2.2 del documento WO 2009/030697

(A.3): Copolímero del ejemplo I.6.2 del documento WO 2009/030697

40 (B.1): Polisiloxano de la fórmula



como cocondensado estadístico con  $q = 3$  y  $p = 145$  (valores medios, respectivamente), viscosidad cinemática de  $600 \text{ mm}^2/\text{s}$  a  $20 \text{ }^\circ\text{C}$

5 (C.1): Mezcla de mono y diésteres de ácido fosfórico con alcoholes oleílicos etoxilados que contienen como componente principal  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{-CH=CH-(CH}_2)_8\text{-O-(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_3\text{-P(O)(OH)}_2$ , enlace doble C-C en configuración (Z); n.º CAS 91254-26-1

10 (C.2): Mezcla de mono y diésteres de ácido fosfórico con alcoholes grasos etoxilados, n.º CAS 106233-09-4

(D.1): Sal de Na de *N*-oleilsarcósido

15 (E.1): Poliisobuteno, que se ha hecho reaccionar con un equivalente de ácido maleico en una reacción eno, viscosidad cinemática de la masa fundida a  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ :  $27.900 \text{ mm}^2/\text{s}$ , determinada respectivamente según la norma DIN 51562. Índice de saponificación  $87 \text{ mg}$  de  $\text{KOH/g}$ .  $M_n$ :  $1.000 \text{ g/mol}$ .

Cera de comparación (V-E.2): gachas de parafina, punto de fusión de  $36$  a  $38 \text{ }^\circ\text{C}$ .

20 A partir de los componentes de los componentes (A) a (E) se prepararon formulaciones acuosas con las composiciones según la tabla 1.

Tabla 1: Composición de las formulaciones acuosas según la invención EM.1 a EM.8

Formulación	(A)	(B.1)	(C)	(D.1)	(E)
EM.1	(A.1), 15	2	(C.1), 4	2,5	(E.1), 6
EM.2	(A.1), 20	4	(C.1), 5	4	(E.1), 5
EM.3	(A.2), 20	2	(C.2), 8	8	(E.1), 4
EM.4	(A.3), 20	2	(C.2), 8	8	(E.1), 4
EM.5	(A.1), 15	1	(C.2), 5	5	(E.1), 3
V-EM.6	(A.1), 15	1	(C.1), 3	--	(V-E.2), 15
V-EM.7	(A.2), 15	2	(C.1), 3	--	(V-E.2), 15
V-EM.8	(A.3), 15	1	(C.1), 3	--	(V-E.2), 20

25 Las cantidades indicadas en % en peso se refieren respectivamente al principio activo en la emulsión total.

Del componente (D) se preparó una mezcla previa compuesta por el 72 % en peso de agua desmineralizada, el 8 % en peso de una disolución de  $\text{NaOH}$  al 25 % en agua, así como el 20 % en peso del componente (D).

30 Para la preparación de las formulaciones acuosas EM.1 a EM.5 se partió del 30 % en peso, con respecto a la emulsión que se prepara, de agua desmineralizada. Se añadieron los componentes (D), (B) y (E.1) y la mezcla se calentó a  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ .

A continuación, el pH se ajustó a 10 con sosa cáustica (al 25 % en agua), se añadió el componente (C) y se agitó durante 60 minutos a  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ . Después se añadió el componente (A) y se agitó durante 10 minutos a  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ . El pH de la mezcla se ajustó a 8 y el volumen se completó con agua desmineralizada.

35 A continuación, se agitó con un aparato Ultraturax T50 (Jamke & Kunkel) a  $4.000 \text{ rpm}$  durante 60 segundos.

Para la preparación de las formulaciones acuosas V-EM.6 a V-EM.8 se partió del 30 % en peso, con respecto a la emulsión que se prepara, de agua desmineralizada. Se añadió el componente (C) y la mezcla se calentó a  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ .

40 A continuación, el pH se ajustó a 7 con sosa cáustica (al 25 % en agua), se añadieron el componente (B) y el componente (V-E.2) y se agitó durante 60 minutos a  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ . Después se añadió el componente (A) y se agitó durante 10 minutos a  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ . El pH de la mezcla se ajustó a 8 con sosa cáustica y el volumen se completó con agua desmineralizada.

45 A continuación, se agitó con un aparato Ultraturax T50 (Jamke & Kunkel) a  $4.000 \text{ rpm}$  durante 60 segundos.

Para comprobar la estabilidad de las emulsiones y las emulsiones de comparación, estas se agitaron con agua dura (80 °dH) en una relación de volumen 1:3 y 1:5 con un agitador magnético durante un espacio de tiempo de un minuto, y su estabilidad se comprobó visualmente después de una hora y después de 12 horas. Una emulsión de aspecto uniforme se consideró estable. El resultado se reproduce en la tabla 2.

5

Tabla 2: Estabilidad de las formulaciones acuosas EM.1 a EM.8 en mezcla con agua dura

Agente hidrofobizante (emulsión)	Agente hidrofobizante (emulsión) / agua 80 °dH 1:3		Agente hidrofobizante (emulsión) / agua 80 °dH 1:5	
	1 h	12 h	1 h	12 h
<b>EM.1</b>	estable	estable	estable	estable
<b>EM.5</b>	estable	estable	estable	estable
<b>EM.2</b>	estable	estable	estable	estable
<b>EM.3</b>	estable	estable	estable	estable
<b>EM.4</b>	estable	estable	estable	estable
<b>V-EM.6</b>	flocula	flocula	flocula	flocula
<b>V-EM.7</b>	flocula	flocula	flocula	flocula
<b>V-EM.8</b>	flocula	flocula	flocula	flocula

II. Elaboración de cuero para calzado hidrofobizado

10 Los datos en % son siempre % en peso y se refieren a la piel piquelada, si no se indica expresamente lo contrario. Los valores en % en las formulaciones de principios activos se refieren siempre al contenido de sólidos o de principios activos. La elaboración del cuero se llevó a cabo con agua dura de 80 °dH.

15 Dos piezas de cuero azul húmedo de vaca habituales en el comercio (US Packers) se plegaron hasta un grosor de 1,7-1,9 mm. La zona central se cortó en cuatro tiras, cada una de 800 g. A continuación, a las tiras en un tonel (50 l) con una proporción de baño de curtido del 200 % (con respecto al peso plegado) se les añadió el 2 % de formiato de sodio y el 0,6 % de bicarbonato de sodio en un intervalo de 10 minutos. El cuero se abatanó durante la noche en periodos de 3 minutos a intervalos de 30 minutos. Las tiras se distribuyeron después en toneles de abatanado independientes.

20 A continuación, a los toneles de abatanado independientes se les añadió el 200 % de agua (35 °C). Después, se añadió el 4 % de una disolución acuosa de ácido polimetacrílico al 40 % en peso (M<sub>n</sub> 30.000 g/mol, pH 5,5). Se abatanó durante 30 minutos y a continuación se añadió respectivamente el 5 % de curtiembre vegetal de mimosa, el 3 % de un curtiembre de resina a base de productos de condensación de melamina y el 1 % de un recurtiente a base de un producto de condensación de ácido fenolsulfónico con bases nitrogenadas orgánicas. Después de 30 minutos se añadió el 3 % de una disolución acuosa de tintes al 50 % en peso (contenido de sólidos), cuya composición de sólidos era la siguiente:

30 70 partes en peso del tinte del ejemplo 2.18 del documento EP-B 0970148, ejemplo 2.18  
30 partes en peso de Acid Brown 75 (complejo de hierro), índice de color 1.7.16.

35 Después, se añadió a 60 °C el 7 % de una de las formulaciones recién preparadas según la tabla 1 a cada tonel independiente y se abatanó durante 30 minutos. Se acidificó en varias etapas con ácido fórmico hasta un pH de 3,5, se abatanó otros 20 minutos a este pH y se vació el baño. En un baño de curtido recién preparado (100 % - 150 %) se llevó a cabo una fijación a 40 °C con el 3 % de sulfato de cromo habitual en el comercio (Chromitan® B, 33 % básico, contenido de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 27 %) con una duración de 90 minutos. A continuación, se lavó dos veces con el 150 % de agua cada vez y el cuero se almacenó durante la noche y seguidamente se extendió, se secó al vacío, se acondicionó y se ablandó.

5 Se obtuvieron los cueros según la invención L.1 a L.5, así como los cueros de comparación L.6 a L.8. En la elaboración de los cueros de comparación L.6 a L.8, el agente hidrofobizante precipitó en el tonel. Se observó una grasa en el baño de curtido y en las paredes de los toneles de abatanado. Debido a las precipitaciones durante la aplicación, las superficies de los cueros fueron más cerasas, manchadas y desiguales (efectos de tipo envejecido). Los cueros según la invención L.1 a L.5 presentaron una coloración uniforme y no mostraron efectos de tipo envejecido. El agente hidrofobizante no precipitó durante la aplicación. No se observó ninguna grasa en el baño de curtido ni en las paredes.



## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la elaboración de cuero, **caracterizado por que** se tratan productos semiacabados, cuero en costra o pieles en tripa con al menos un baño de curtido acuoso que contiene:

(A) al menos un copolímero orgánico anfífilo,

(B) al menos un compuesto de silicona que presenta al menos un grupo ácido carboxílico o al menos un grupo anhídrido de ácido carboxílico por molécula,

(C) al menos un compuesto tensioactivo, elegido entre emulsionantes que presentan al menos un átomo de P por molécula,

(D) al menos un compuesto tensioactivo, elegido entre aminoácidos *N*-acilados,

(E) al menos un compuesto tensioactivo que contiene al menos un resto alquilo C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub>, sin ramificar o ramificado, o al menos un resto poliisobuteno y al menos un grupo iónico o ionizable en medio acuoso, y que es diferente del copolímero anfífilo (A) y del compuesto tensioactivo (C),

y que no contiene ceras ni aceites.

2. Procedimiento, según la reivindicación 1, **caracterizado por que** el (co)polímero (E) tiene un peso molecular medio M<sub>n</sub> en el intervalo de 500 a 5.500 g/mol.

3. Procedimiento, según las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado por que** el (co)polímero (E) presenta un resto poliisobutilo y uno o dos grupos ácido carboxílico por molécula.

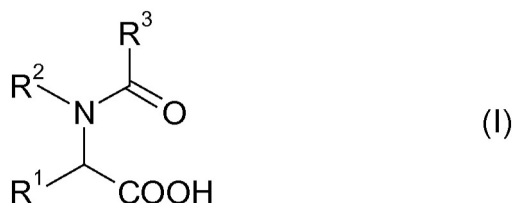
4. Procedimiento, según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** el copolímero orgánico anfífilo (A) puede obtenerse por copolimerización de los comonómeros siguientes:

(a) al menos un ácido carboxílico C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> etilénicamente insaturado, al menos un ácido dicarboxílico C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> etilénicamente insaturado o su anhídrido,

(b) al menos un (met)acrilato de un alcohol C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> α-ramificado,

(c) al menos un (met)acrilato de un alcohol primario C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>.

5. Procedimiento, según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por que** el aminoácido *N*-acilado (D) se elige entre al menos un compuesto de la fórmula general (I)



o su correspondiente sal de metal alcalino o amonio,

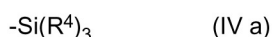
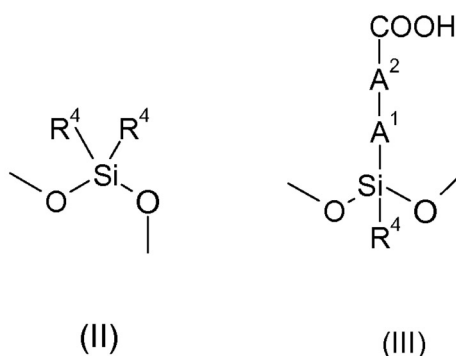
en que las variables en la fórmula (I) se definen de la manera siguiente:

R<sup>1</sup> se elige entre hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y arilo C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>,

R<sup>2</sup> se elige entre hidrógeno y alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

CO-R<sup>3</sup> se elige entre restos acilo que derivan de ácidos grasos etilénicamente mono o poliinsaturados o saturados.

6. Procedimiento, según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por que** el compuesto de silicona (B) se elige entre polisiloxanos que contienen elementos estructurales de las fórmulas (II), (I-II) y opcionalmente (IV a) y (IV b)



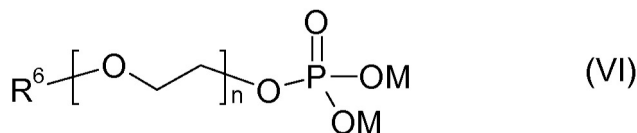
en las que las variables se definen de la manera siguiente:

5 R<sup>4</sup>, iguales o diferentes e independientemente entre sí, son hidrógeno, hidroxilo, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, arilo C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, amino, monoalquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amino, dialquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amino o A<sup>1</sup>-A<sup>2</sup>-COOH, A<sup>1</sup> es un enlace directo, oxígeno o un grupo amino, carbonilo, amido o éster, A<sup>2</sup>, iguales o diferentes, son alquilenos C<sub>5</sub>-C<sub>25</sub> lineal o ramificado.

10 7. Procedimiento, según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado por que** el tratamiento se ejecuta a temperaturas en el intervalo de 20 a 65 °C.

8. Procedimiento, según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado por que** como emulsionante (C) se emplea al menos un compuesto de la fórmula general

15



en el que las variables se definen de la manera siguiente:

20 M, iguales o diferentes, se eligen entre hidrógeno, metal alcalino, amonio, en su caso con uno o varios restos orgánicos,  
n es un número en el intervalo de 2 a 10,  
R<sup>6</sup> se elige entre alquilo C<sub>12</sub>-C<sub>30</sub> y alqueno C<sub>12</sub>-C<sub>30</sub>, con uno a tres enlaces dobles C-C.

25 9. Cuero elaborado según un procedimiento, según una de las reivindicaciones 1 a 8.

10. Formulación acuosa que contiene

- 30 (A) al menos un copolímero orgánico anfífilo,  
(B) al menos un compuesto de silicona que presenta al menos un grupo ácido carboxílico o al menos un grupo anhídrido de ácido carboxílico por molécula,  
(C) al menos un compuesto tensioactivo, elegido entre emulsionantes que presentan al menos un átomo de P por molécula,  
(D) al menos un compuesto tensioactivo, elegido entre aminoácidos N-acilados,  
35 (E) al menos un compuesto tensioactivo que contiene al menos un resto alquilo C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub>, sin ramificar o ramificado, o al menos un resto poliisobuteno y al menos un grupo iónico o ionizable en medio acuoso, y que es diferente del copolímero anfífilo (A) y del compuesto tensioactivo (C),

y que no contiene ceras ni aceites.

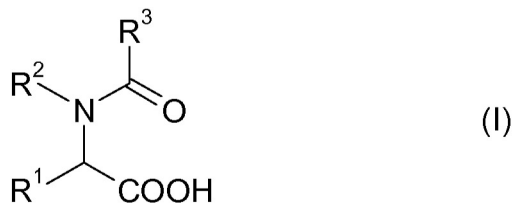
40 11. Formulación acuosa, según la reivindicación 10, **caracterizada por que** el (co)polímero (E) tiene un peso molecular medio M<sub>n</sub> en el intervalo de 500 a 5.500 g/mol.

45 12. Formulación acuosa, según las reivindicaciones 10 u 11, **caracterizada por que** el (co)polímero (E) presenta un resto poliisobuteno y uno o dos grupos ácido carboxílico por molécula.

13. Formulación acuosa, según una de las reivindicaciones 10 a 12, **caracterizada por que** el copolímero orgánico anfífilo (A) puede obtenerse por copolimerización de los comonómeros siguientes:

- 5 (a) al menos un ácido carboxílico C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> etilénicamente insaturado, al menos un ácido dicarboxílico C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> etilénicamente insaturado o su anhídrido,  
 (b) al menos un (met)acrilato de un alcohol C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> α-ramificado,  
 (c) al menos un (met)acrilato de un alcohol primario C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>.

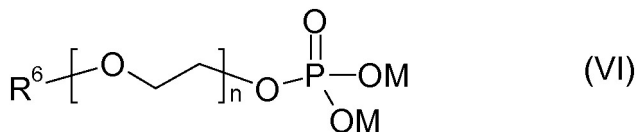
10 14. Formulación acuosa, según una de las reivindicaciones 10 a 13, **caracterizada por que** el aminoácido N-acilado (D) se elige entre al menos un compuesto de la fórmula general (I)



15 o su correspondiente sal de metal alcalino o amonio, en que las variables en la fórmula (I) se definen de la manera siguiente:

- R<sup>1</sup> se elige entre hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y arilo C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>,  
 R<sup>2</sup> se elige entre hidrógeno y alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,  
 CO-R<sup>3</sup> se elige entre restos acilo que derivan de ácidos grasos etilénicamente mono o poliinsaturados o saturados.

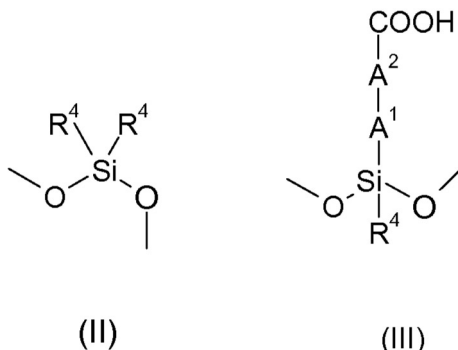
20 15. Formulación acuosa, según una de las reivindicaciones 10 a 14, **caracterizada por que** como emulsionante (C) se emplea al menos un compuesto de la fórmula general



25 en el que las variables se definen de la manera siguiente:

- M, iguales o diferentes, se eligen entre hidrógeno, metal alcalino, amonio, en su caso con uno o varios restos orgánicos,  
 30 n es un número en el intervalo de 2 a 10,  
 R<sup>6</sup> se elige entre alquilo C<sub>12</sub>-C<sub>30</sub> y alquenilo C<sub>12</sub>-C<sub>30</sub>, con uno a tres enlaces dobles C-C.

35 16. Formulación acuosa, según una de las reivindicaciones 10 a 15, **caracterizada por que** el compuesto de silicona (B) se elige entre polisiloxanos que contienen elementos estructurales de las fórmulas (II), (III) y opcionalmente (IV a) y (IV b)



40 en las que las variables se definen de la manera siguiente:

R<sup>4</sup>, iguales o diferentes e independientemente entre sí, son hidrógeno, hidroxilo, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, arilo C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, amino, monoalquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amino, dialquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amino o A<sup>1</sup>-A<sup>2</sup>-COOH,  
A<sup>1</sup> es un enlace directo, oxígeno o un grupo amino, carbonilo, amido o éster,  
A<sup>2</sup>, iguales o diferentes, son alquileo C<sub>5</sub>-C<sub>25</sub> lineal o ramificado.

- 5
17. Uso de formulaciones acuosas, según una de las reivindicaciones 10 a 16, como o para la preparación de baños de curtido acuosos para la elaboración de cuero.