

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 688 983**

51 Int. Cl.:

C14C 3/26	(2006.01)	C14C 3/08	(2006.01)
C14C 3/28	(2006.01)		
C07D 251/44	(2006.01)		
C07D 253/00	(2006.01)		
C07D 253/065	(2006.01)		
C07D 253/07	(2006.01)		
C07D 253/075	(2006.01)		
C14C 3/04	(2006.01)		
C14C 3/02	(2006.01)		
C14C 3/00	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.10.2011** **PCT/EP2011/004973**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.05.2012** **WO12055481**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.10.2011** **E 11771023 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.09.2018** **EP 2633088**

54 Título: **Curtido no metálico**

30 Prioridad:

28.10.2010 EP 10014057

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

07.11.2018

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 2 688 983 T3

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

DESCRIPCIÓN

Curtido no metálico

5 En la producción de cuero, el proceso de curtido es de mucha importancia para las propiedades y la calidad del cuero resultante. Entre los distintos curtidos conocidos en la técnica, es decir mineral, vegetal y sintético, el curtido basado en cromo es una forma de curtido convencional y ampliamente extendida que es fácilmente factible a escala industrial en la mayoría de diversos tipos de pieles y cueros, y proporciona cueros curtidos con propiedades satisfactorias (tales como
10 altas temperaturas de contracción T_S , flexibilidad y aplicabilidad para el procesamiento posterior tal como neutralización, recurtido, engrase, teñido, acabado).

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

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

20 En el documento WO 94/10345 A1 se describe un curtido metálico donde en una primera etapa (a) el sustrato se trata previamente con ciertos compuestos de la Fórmula definida (1) que contiene dos sustituyentes seleccionados de carboxi e hidroxí, y un grupo reactivo definido, y en una segunda etapa (b) se aplica un curtido metálico. El tratamiento previo (a) se realiza para mejorar el curtido con agentes de curtido metálicos en la etapa posterior (b).

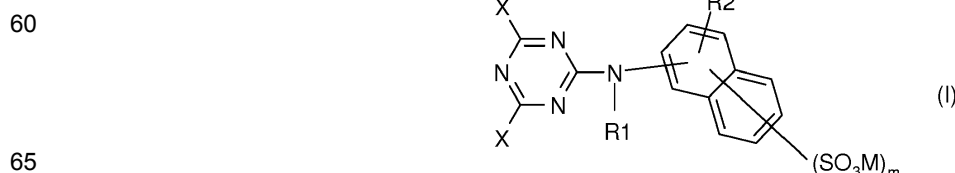
25 En un artículo de Evans y otros, en J.A.L.C.A. vol. 82 (1987) páginas 88-95, mencionado en la introducción del documento WO 94/10345 A1 y que se refiere a un tratamiento previo de ciertos sustratos de colágeno con ácidos 1,2-dicarboxílicos y posterior curtido con aluminio, se describe el tratamiento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

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

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

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

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



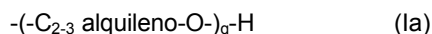
Por lo tanto, la invención en primer lugar proporciona un proceso para la producción de cuero, pieles o pellejos curtidos mediante curtido no metálico, que comprende la etapa de curtir un cuero, piel o pellejo macerados curtidos con un agente de curtido (A), el agente de curtido (A) es al menos un compuesto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

5 en donde

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

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

10



R2 significa hidrógeno o hidroxilo,

15

m significa 1, 2 o 3,

q es de 1 a 10,

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

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

20

Además, la invención se refiere al uso de una composición de curtido acuoso (T) libre de compuestos metálicos de actividad de curtido, dicha composición de curtido (T) comprende además un tensioactivo (B) y/o un tampón (C_1) para mantener un pH ácido a neutro, como agente curtiente (A) en un proceso de curtido de la invención.

25

Además, la invención se refiere al uso del cuero, pieles o pellejos curtidos producidos de acuerdo con el procedimiento de la invención para su procesamiento posterior por al menos un tratamiento adicional seleccionado del grupo que consiste en

30

(a) recurtido con un agente de curtido no mineral (F) como se define en las reivindicaciones 10 u 11, que es diferente del agente de curtido (A) como se define en la reivindicación 1,

(b) engrase,

(c) teñido, y

(d) acabado.

35

En un aspecto adicional, la invención se refiere a cuero, pieles o pellejos curtidos obtenibles por el proceso de la invención.

En otra modalidad adicional, la invención se refiere a una composición de curtido (T) acuosa como se definió anteriormente en la presente descripción, cuya composición es una solución o dispersión que comprende el agente de curtido (A), para usar en el procedimiento de la invención.

40

El agente de curtido (A) puede consistir de más de un compuesto de la Fórmula (I). En caso del agente de curtido (A) que contiene un radical de la Fórmula (Ia) este puede ser una mezcla de compuestos de la Fórmula (I), en la que q también puede calcularse y expresarse como un número promedio de unidades alquilenoxi en el radical alquilenoxi de la Fórmula (Ia) por compuesto de la Fórmula (I), basado en todos los radicales de la Fórmula (Ia) en la mezcla. Preferentemente, el agente de curtido (A) es solo un compuesto de la Fórmula (I), en el caso de que R1 no sea el radical de la Fórmula (Ia). En el caso de que R1 sea el radical de la Fórmula (Ia), el agente de curtido (A) también puede comprender compuestos de la Fórmula (I) con una distribución de longitudes de cadena del radical de la Fórmula (Ia).

45

X preferentemente significa cloro o flúor. Más preferentemente X significa cloro.

50

En el caso que q sea de 2 a 10, el radical alquilenoxi de la Fórmula (Ia) puede comprender además una mezcla de ambas unidades etilenoxi y unidades propilenoxi.

Si q es de 2 a 10, entonces el radical de la Fórmula (Ia) contiene preferentemente al menos dos unidades etilenoxi.

55

En el caso de los compuestos de la Fórmula (I) con $q > 5$, preferentemente al menos 40 % del número total de unidades alquilenoxi en el radical de la Fórmula (Ia) son etilenoxi.

60

En el caso de que el agente de curtido (A) sea una mezcla de dos o más compuestos de la Fórmula (I) donde R1 en estos compuestos de la Fórmula (I) son radicales de la Fórmula (Ia), preferentemente el promedio de q de unidades alquilenoxi por compuesto de la Fórmula (I) en la mezcla es de 1,0 a 10,0.

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

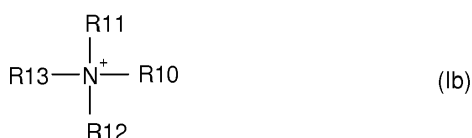
65

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

Más preferentemente R1 se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, metilo y etilo, incluso más preferentemente R1 es hidrógeno o metilo, especialmente preferentemente R1 es hidrógeno.

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

Preferentemente, el catión de metal alcalino se selecciona del grupo que consiste en litio, sodio y potasio, con mayor preferencia el catión de metal alcalino es sodio. Preferentemente, el catión de amonio es un catión de la Fórmula (Ib),



en donde

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

Preferentemente,

R10 es H o C₁₋₄-alquilo, y

R11, R12 y R13 son iguales o diferentes e independientemente uno del otro se seleccionan del grupo que consiste en C₁₋₄-alquilo, C₂₋₃-hidroxialquilo; o

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

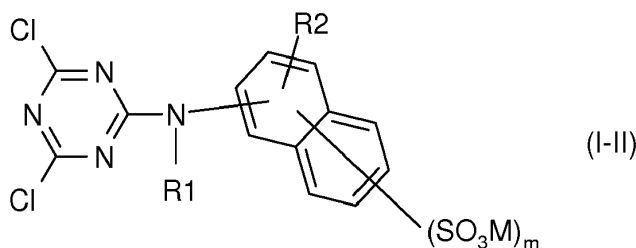
R10, R11 y R12 son iguales o diferentes e independientemente uno del otro son C₁₋₄-alquilol o C₂₋₃-hidroxialquilo, y R13 es bencilo.

Con mayor preferencia, el catión de amonio se selecciona del grupo que consiste en monohidrogen-tri(C₂₋₃-alcanol)-amonio, tetra(C₁₋₄-alquil)-amonio, tri(C₁₋₄-alquil)-mono(C₂₋₃-alcanol)-amonio, di(C₂₋₃-alcanol)-di(C₁₋₄alquil)-amonio, mono(C₁₋₄-alquil)-tri(C₂₋₃-alcanol)-amonio, monobencil-tri(C₁₋₄alquil)-amonio y monobencil-tri(C₂₋₃-alcanol)-amonio.

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

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

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

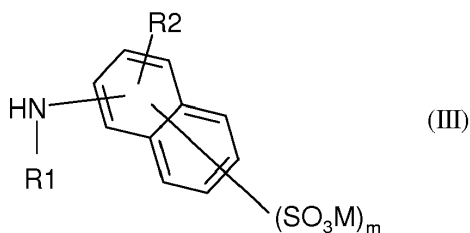


con mayor preferencia un compuesto de la Fórmula (I-II).

Los compuestos de la Fórmula (I) se conocen o pueden producirse de acuerdo con métodos conocidos, preferentemente por reacción de un compuesto de la Fórmula (II),



con un compuesto de la Fórmula (III),



donde X, R1, R2, m, y M tienen la definición que se dio anteriormente, además con todas sus modalidades preferidas.

Los compuestos de la Fórmula (III) se conocen o pueden producirse de manera similar a los métodos conocidos.

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

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

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

Preferentemente, se usa $1,00 \pm 0,05$ mol del compuesto de la Fórmula (II) por mol del compuesto de la Fórmula (III).

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

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

La dispersión del compuesto de la Fórmula (II) o del compuesto de la Fórmula (III), preferentemente para la dispersión en agua, puede lograrse mediante agitación completa o por 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 donde el grupo de ácido sulfónico del compuesto de la Fórmula (III) está en forma protonada, preferentemente para dispersar en agua, el tensioactivo (B) puede emplearse en una concentración eficiente adecuada, por ejemplo, en una relación en peso del tensioactivo (B) al compuesto de la Fórmula (II) o al compuesto de la Fórmula (III) preferentemente en el intervalo de 0,002 a 2, con mayor preferencia de 0,004 a 1, aun con mayor preferencia de 0,005 a 0.5.

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

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

Cuando R1 es un radical de la Fórmula (Ia) y q es de 2 a 10, la cantidad de tensioactivo (B) puede reducirse o el uso del tensioactivo (B) puede incluso omitirse.

El tensioactivo (B) se selecciona preferentemente del grupo que consiste en

- (B1) tensioactivo no iónico,
(B2) tensioactivo aniónico,
(B3) tensioactivo catiónico,
(B4) tensioactivo anfótero y
- 5 mezclas de dos o más de estos,
con la condición de que el tensioactivo (B) no tiene un sustituyente capaz de reaccionar con el compuesto de la Fórmula (II) en las condiciones de reacción elegidas, particularmente, no tiene un grupo amino primario o secundario. Las mezclas preferidas son mezclas de (B2) con (B1) y/o (B4), de (B3) con (B1) y/o (B4) o de (B1) con (B4).
- 10 Preferentemente, el tensioactivo no iónico (B1) se selecciona del grupo que consiste en oligo- o poliglicoléteres de alcoholes alifáticos, oligo- o poliglicolésteres de ácidos carboxílicos alifáticos, amidas de ácido graso oxialquilatadas y ésteres parciales oxialquilatados de glicerol o sorbitol con ácidos grasos.
- 15 Preferentemente, la oxialquilación de las amidas de ácido graso y la oxialquilación de los ésteres parciales de glicerol o sorbitol con ácidos grasos conduce a cadenas de oligo- o poliglicoléter.
- 20 Preferentemente cualquier cadena de oligo- o poliglicoléter contiene 2 a 60, con mayor preferencia 2 a 24 unidades oxialquilenas que son unidades de oxietileno y opcionalmente oxipropileno, y preferentemente al menos 40 % molar, con mayor preferencia al menos 50 % molar son unidades de oxietileno y preferentemente, el tensioactivo no iónico (B1) contiene al menos dos unidades de oxietileno.
- 25 Preferentemente, el radical alifático lipofílico en el alcohol alifático, los ácidos carboxílicos alifáticos, las amidas de ácido graso y los ácidos grasos contiene 8 a 24 átomos de carbono. El radical alifático puede ser saturado o insaturado (preferentemente contiene solamente un enlace doble) y puede ser lineal o ramificado, el ramificado preferentemente saturado.
- Como ejemplos de alcoholes alifáticos pueden mencionarse alcohol laurilo, cetílico, miristilo, estearílico u oleílico, y los C₉₋₁₅-oxoalcoholes.
- 30 Como ejemplos de ácidos carboxílicos alifáticos y de amidas de ácidos grasos pueden mencionarse, el ácido láurico, palmítico, mirístico, esteárico, behénico, aráquico u oleico o amida.
- 35 El oligo- o poliglicoléteres de alcoholes alifáticos puede producirse por oxietilación y, si las unidades de oxipropileno también están presentes, la oxipropilación de los alcoholes alifáticos correspondientes.
- Las amidas de ácido graso oxialquilatadas pueden producirse, por ejemplo, por oxietilación, y si las unidades de oxipropileno también están presentes, por la oxipropilación de las amidas del ácido graso correspondientes, por ejemplo, de dietanolamida o diisopropanolamida de ácidos alifáticos.
- 40 Los oligo- o poliglicolésteres y monoésteres de sorbitol pueden producirse por ejemplo por esterificación de un oligo- o poli-etileno correspondiente y opcionalmente -propileno-glicoléter o sorbitol. Los monoglicéridos pueden ser productos de saponificación parcial de los triglicéridos de origen natural correspondientes.
- 45 Preferentemente, el tensioactivo aniónico (B2) se selecciona del grupo que consiste en policarboxilatos aniónicos, ácidos grasos alifáticos en forma de sal (jabones), metiltauridos de ácidos grasos alifáticos y derivados aniónicos de tensioactivos no iónicos, preferentemente de tensioactivo no iónicos (B1), en particular productos de carboximetilación o productos de carboxietilación de tensioactivos no iónicos (B1) o monoésteres de ácido sulfúrico o monoésteres de ácidos fosfóricos de tensioactivos no iónicos (B1), en particular en forma de sal de metal alcalino.
- 50 Los policarboxilatos aniónicos preferidos son poliacrilatos y polimetacrilatos.
- 55 Preferentemente, el tensioactivo catiónico (B3) se selecciona del grupo que consiste en derivados terciarios o preferentemente cuaternarios de aminas grasas, por ejemplo con 8 a 24 átomos de carbono en la cadena de amina grasa, y en el cual los sustituyentes del grupo amino terciario o un grupo amonio cuaternario son C₁₋₄ alquilo (preferentemente metilo o etilo) o hidroxil-C₁₋₄-alquilo (preferentemente etanol o isopropanol) y opcionalmente bencilo, y donde, si se desea, el grupo amino terciario o un grupo amonio cuaternario también pueden contener una cadena de oligo- o poliglicoléter de manera análoga como se mencionó anteriormente en los tensioactivos no iónicos (B1). Como ejemplos de aminas grasas pueden mencionarse lauril, cetil, miristil, estearil u oleil amina y el grupo amino puede sustituirse con dos grupos metilo o etilo y opcionalmente un grupo metilo o bencilo, o con tres grupos metilo o etilo o con dos grupos etanol. Si el grupo amino terciario o un grupo amonio cuaternario es oxialquilatado este puede contener preferentemente un total de 2 a 40, con mayor preferencia 2 a 24 grupos alquilenoxi, preferentemente al menos 40 % molar del cual son etilenoxi y el resto son propilenoxi. Los grupos amino terciarios son preferentemente protonados, por ejemplo, con ácido clorhídrico, fosfórico o ácido alcanico C₂₋₂₀-, preferentemente C₂₋₅.
- 60
- 65 Preferentemente, los tensioactivos anfóteros (B4) son derivados aniónicos de (B3), por ejemplo, productos de la carboximetilación de (B3), productos de la carboxietilación de (B3), monoésteres del ácido sulfúrico o sulfámico de (B3),

o mono- o diésteres del ácido fosfórico de (B3) de aquellos tensioactivos catiónicos (B3) que contienen un grupo hidroxilo, betainas y sulfobetainas.

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

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



en donde

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

X es seleccionado del grupo que consiste en -CH₂-CH₂-, -CH₂-CH(CH₃)-, -CH(CH₃)-CH₂- y combinaciones de estos preferentemente de -CH₂-CH₂-, -CH₂-CH(CH₃)- y combinaciones de estos,

R significa 2 a 60,

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

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

Preferentemente, la reacción del compuesto de la Fórmula (II) con el compuesto de la Fórmula (III) se lleva a cabo bajo condiciones de pH ácido a neutro, con mayor preferencia a un pH de 2 a 7, aun con mayor preferencia bajo condiciones ácidas, especialmente preferentemente a un pH de 2,5 a 6.

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

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

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

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

Un agente de curtido (A) que comprende más de un compuesto de la Fórmula (I) pueden ser producidos mediante el uso de más de un compuesto de la Fórmula (III) en la reacción del compuesto de la Fórmula (II) con el compuesto de la Fórmula (III), o mediante mezclado físico de los compuestos de la Fórmula (I). La mezcla física puede realizarse en forma seca y/o en forma disuelta o dispersada, preferentemente en forma disuelta o dispersada en agua.

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

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

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

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

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

- Preferentemente, en la composición (T), el tensioactivo (B) es el tensioactivo no iónico (B1). Si se usa un tensioactivo aniónico, catiónico o anfótero (B2), (B3) o (B4), su cantidad es preferentemente de 0,001 a 10 % molar, el % molar con respecto a la cantidad molar total del agente de curtido (A). Con mayor preferencia el tensioactivo (B) es solamente el tensioactivo no iónico (B1). Si el tensioactivo (B2) es un policarboxilato, su cantidad es preferentemente < 5 % en peso, con mayor preferencia de 0,01 a 4 % en peso, aun con mayor preferencia de 0,05 a 2 % en peso, el % en peso se basa siempre en el peso total del agente de curtido (A).
- La composición (T) tiene preferentemente un pH ácido a neutro, con mayor preferencia tiene un pH ácido. Para el ajuste de pH puede emplearse un tampón adecuado y la composición (T), por lo tanto, preferentemente, comprende un tampón (C1) para mantener un pH ácido a neutro, preferentemente para mantener un pH ácido, con mayor preferencia un pH de 1 a 7, aun con mayor preferencia para mantener un pH de 1 a 5.
- El tampón (C1) es preferentemente seleccionado del grupo que consiste en ftalato, oxalato y citrato de sodio y/o de potasio, mono- y di-hidrogenofosfato de sodio y/o de potasio, mezcla de ácido fosfórico y di-hidrogenofosfato de sodio y/o de potasio y mezclas de estos, preferentemente una combinación de KH_2PO_4 o NaH_2PO_4 y Na_2HPO_4 o K_2HPO_4 .
- La cantidad del tampón (C1) en la composición (T) se elige preferentemente de manera que se alcance el pH deseado mencionado anteriormente. La cantidad de tampón (C1) es preferentemente de 0,1 a 5 % en peso, el % en peso basado en el peso total de la composición (T).
- Las composiciones (T) pueden comprender además ventajosamente un agente (D) para proteger contra la acción dañina de microorganismos, preferentemente, el agente (D) es un aditivo bacteriostático y/o un microbicida, por ejemplo un fungicida.
- Como agente (D) pueden emplearse productos comercialmente disponibles, que pueden emplearse en pequeñas concentraciones, particularmente, de acuerdo con las recomendadas comercialmente. La cantidad de agente de (D) en la composición (T) es preferentemente de 0 a 10 % en peso, con mayor preferencia de 0,01 a 10 % en peso, aun con mayor preferencia de 0,02 a 1 % en peso, el % en peso basado en el peso total de la composición (T).
- De acuerdo con una característica particular adicional de la invención, las composiciones acuosas (T) pueden comprender además un espesante (E) basado en polisacárido.
- Como espesante (E) pueden emplearse productos conocidos per se, en particular gomas, carbohidratos, derivados de carbohidratos, por ejemplo, pectinas y derivados hidrófilos de celulosa, que forman soluciones viscosas con agua (soluciones coloidales o verdaderas). Pueden mencionarse gomas como las que se obtienen por fermentación y opcionalmente por modificación química de la exudados de plantas naturales, por ejemplo, goma xantano, goma tragacanto, goma guar, goma de carragenina, goma de alginato, goma de agar, goma ghatti, y derivados de carbohidratos solubles en agua en particular pectinas, por ejemplo, pectinas de frutas (por ejemplo, frutas cítricas o manzanas) y amilopectinas (por ejemplo, a partir de almidón de maíz o almidón de papa), e hidroxietilcelulosa. Las gomas, carbohidratos y derivados de carbohidratos pueden modificarse también químicamente, siempre que no contengan sustituyentes capaces de reaccionar con el agente de curtido (A) bajo condiciones de almacenamiento o aplicación, en particular ellos no contienen ningún grupo amino básico, especialmente ningún grupo amino primario o secundario.
- El espesante (E) puede emplearse en una proporción menor en la composición (T), particularmente lo suficiente para ajustar la viscosidad de (T), de manera que todavía sea capaz de fluir. Cuando se emplea el espesante (E) en la composición (T), este se añade preferentemente a una concentración tal que la viscosidad de la composición (T) a 20 °C es preferentemente $\leq 10,000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, con mayor preferencia de 200 a $10,000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, aun con mayor preferencia de 300 a $2,500 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, en especial preferentemente de 600 a $1,500 \text{ mPa}\cdot\text{s}$. La viscosidad es la viscosidad rotacional Brookfield™, husillo no. 3, 20 rpm.
- Preferentemente, la cantidad de espesante (E) en la composición (T) es de 0 a 5 % en peso, con mayor preferencia de 0,1 a 5 % en peso, el % en peso basado en el peso total de la composición (T).
- Las composiciones preferidas (T) son composiciones (T1) que comprenden, además del agente de curtido (A), tensioactivo (B) y/o tampón (C1), con mayor preferencia tensioactivo (B) o tensioactivo (B) y tampón (C1); preferentemente las composiciones (T1) comprenden además un agente (D) y/o un espesante (E).
- Por lo tanto, otra modalidad preferida de la invención es un proceso de curtido como se describió anteriormente, además con todas sus modalidades preferidas, en donde la composición (T) es una composición acuosa (T1) que comprende el agente de curtido (A) y que además comprende un tensioactivo (B) y/o un tampón (C1) para mantener un pH ácido a neutro.
- Por lo tanto, otra modalidad preferida de la invención es un proceso de curtido como se describe anteriormente, además con todas sus modalidades preferidas, en donde la composición (T) es una composición acuosa (T1) de un agente de curtido (A) que comprende un tensioactivo (B) y/o un tampón (C1) y que además comprende un agente (D) para proteger contra la acción dañina de microorganismos y/o un espesante (E) basado en polisacárido.

- Preferentemente, la composición (T) es una composición (T1) que comprende de 2 a 70 % en peso, preferentemente 10-50 % en peso, del agente de curtido (A), el % en peso basado en el peso total de la composición (T1);
- 5 tensioactivo (B) en una relación en peso de tensioactivo (B) a agente de curtido (A) de 0,001 a 1, con mayor preferencia de 0,002 a 0,4, aun con mayor preferencia de 0,005 a 0,1;
- 10 tampón (C1) en una cantidad tal para alcanzar un pH en la composición (T1) de 1 a 7, con mayor preferencia pH 1 a 5, preferentemente la cantidad del tampón (C1) es de 0,1 a 5 % en peso, el % en peso basado en el peso total de la composición (T1);
- de 0 a 10 % en peso, preferentemente de 0,01 a 10 % en peso, con mayor preferencia de 0,02 a 1 % en peso, de agente (D), el % en peso basado en el peso total de la composición (T1),
- 15 espesante (E) en una cantidad tal que la viscosidad de la composición (T1) a 20 °C (viscosidad rotacional de Brookfield medida con husillo núm. 3, 20 rpm) es $\leq 10\,000$ mPa·s, preferentemente de 200 a 10,000 mPa·s, con mayor preferencia de 300 a 2,500 mPa·s, aun con mayor preferencia 600 a 1,500 mPa·s, especialmente el espesante (E) se usa en una cantidad de 0 a 5 %, con mayor preferencia de 0,1 a 5 % en peso, el % en peso basado en el peso total de la composición (T1); y el contenido de sustancia seca de la composición (T1) es preferentemente de 4 a 75 % en peso, con mayor preferencia en el intervalo de 10 a 60 % en peso, el % en peso basado en el peso total de la composición (T1).
- El contenido de sustancia seca de (T) o (T1) pueden evaluarse de manera convencional per se, por ejemplo, mediante el cálculo basado en los reactivos y componentes empleados - en su mayoría por simple adición de las cantidades de las sustancias (expresadas en forma seca) añadidas para la producción de (T) o (T1) y la resta de cualquier agua formada durante la reacción-, o, la que es la forma preferida, al restar el contenido de agua determinado de manera convencional, por ejemplo, mediante valoración, por ejemplo, valoración de Karl Fischer, del peso total de (T) o (T1).
- 25 Particularmente de manera preferida, la composición (T) o (T1) es una composición (T2) que contiene el espesante (E), preferentemente en una cantidad $\geq 0,1$ % en peso, con mayor preferencia de 0,1 a 5 % en peso de (E), el % en peso basado en el peso total de la composición (T2). La viscosidad de la composición (T2) a 20 °C (viscosidad rotacional Brookfield medida de acuerdo con husillo núm. 3, 20 rpm) está preferentemente en el intervalo de 300 a 2,500 mPa·s, con mayor preferencia 600 a 1,500 mPa·s.
- 30 Esta composición (T2) es de estabilidad satisfactoria y es adecuada para el almacenamiento y transporte y puede usarse directamente. Puede diluirse fácilmente con agua y puede dosificarse directamente en el tambor de curtido, si se desea.
- Como sustrato para el tratamiento con un agente de curtido (A), particularmente para el curtido, puede usarse cualquiera de los cueros, pieles y pellejos animales convencionales como los empleados generalmente para el curtido, por ejemplo cueros de vaca, ternera o búfalo (por ejemplo también como cueros divididos), pieles de cabra, oveja o cerdo, pieles y pellejos de ante; pero además otros cueros y pieles por ejemplo de otros mamíferos (burrito, camello, lama, canguro, wallaroo (canguro grande), wallaby (canguro pequeño)), reptiles (serpientes, lagartos), peces (tiburones) o aves (avestruz), pieles con lana y pieles con pelos, pueden usarse en el proceso de la invención.
- 40 Los sustratos macerados (cueros, pieles o pellejos de animales) pueden haber sido procesados en la ribera antes del curtido, es decir recortado, remojado, encalado, desencalado y macerado de manera convencional. Antes de desencalar, los cueros, pieles o pellejos encalados usualmente se descarnan y, si es necesario, se dividen y opcionalmente se eliminan los pelos, se afeitan, etc. y, si es necesario, se elimina la grasa y/o se depilan.
- 45 Los cueros, pieles y pellejos macerados para usar como sustratos en el proceso de la invención pueden haber sido producidos de manera convencional, en la ribera, particularmente al desencalar los sustratos encalados y macerados, mediante el uso de agentes conocidos para cada una de las etapas de procesamiento mencionadas.
- El desencalado puede haber sido llevado a cabo de manera convencional con compuestos conocidos tales como ácidos, sales de amonio de ácidos carboxílicos alifáticos de bajo peso molecular, sulfato de amonio o fosfato sódico. Opcionalmente, la composición de desencalado puede contener una enzima por ejemplo como se menciona más abajo, de manera que, si se desea, el macerado y el desencalado pueden combinarse al menos en parte.
- 50 Para el macerado pueden emplearse composiciones de macerado proteolíticas conocidas, particularmente en forma de composiciones de macerado basadas en enzimas proteolíticas convencionales, principalmente proteasas bacterianas, proteasas fúngicas, y enzimas pancreáticas. Ocasionalmente pueden emplearse además otras enzimas, tales como lipasas, amilasas y también otras hidrolasas. Se prefiere una enzima pancreática sola o en mezcla con otras enzimas (por ejemplo lipasas, amilasas y también otras hidrolasas). Las formas comerciales de tales enzimas pueden formularse junto con otros componentes, especialmente con algunos portadores minerales, sacáridos o polisacáridos y/o un hidrótrópico.
- 60 Para el propósito de la invención son adecuados los sustratos convencionalmente macerados con composiciones de maceración basadas en enzimas pancreáticas.
- Las composiciones de macerado anteriores son particularmente de una actividad óptima en el intervalo de pH débilmente básico, más particularmente a un pH básico ≤ 11 , y por consiguiente el pH del sustrato macerado está preferentemente en el intervalo débilmente básico, particularmente un pH en el intervalo de 7,5 a 11, con mayor preferencia 7,5 a 10.

Cuando el sustrato se ha desencalado con ácidos, pueden usarse además soluciones de macerado ácidas, por ejemplo, pepsinas, por ejemplo, en forma de una solución de 2 % de pepsina en agua y a un pH en el intervalo de 3 - 4.

El proceso de curtido de la invención se basa en un curtido verdadero con el agente de curtido (A) que conduce a cueros, pieles y pellejos con propiedades características del curtido verdadero, tales como reducción o eliminación de la capacidad de hinchamiento, reducción de la deformabilidad y aumento de la firmeza, disminución de la contracción en volumen, superficie y grosor por secado, e incremento de la porosidad de la textura de la fibra, y además, aumento de la temperatura de contracción y firmeza de la fibra de colágeno al agua caliente, y a no pudrirse.

Como una "etapa" en el proceso de curtido de acuerdo con la invención, se entiende cualquier etapa de curtido en un proceso de curtido donde el agente de curtido (A) actúa sobre el sustrato no curtido o no totalmente curtido, es decir pre-curtido, curtido principal, o curtido total o completo (que incluye además un curtido combinado). Por lo tanto el agente de curtido (A) puede emplearse para el pre-curtido, el curtido principal, o el curtido total (es decir completo) o para ambos el pre-curtido y el curtido principal, y para curtidos combinados. Sin embargo, el uso del agente de curtido (A) como un agente de curtido total o como un agente de pre-curtido y un agente de curtido principal es el aspecto más relevante de la invención.

El proceso de curtido de la invención - que puede ser un curtido en una etapa, es decir, un curtido total, o un curtido en dos etapas, es decir, un pre-curtido seguido por un curtido principal, o un curtido combinado - puede llevarse a cabo directamente después del macerado.

El proceso de curtido con el agente de curtido (A) de la invención puede llevarse a cabo en un medio acuoso, acuoso/orgánico u orgánico; el medio orgánico adecuado incluye, por ejemplo, etanol, isopropanol, acetona, metiletilcetona, dimetilsulfóxido, cloroformo, clorobenceno y tolueno. Preferentemente este se lleva a cabo en un baño acuoso, por ejemplo, a una longitud de baño de 30 a 400 % en peso de agua, preferentemente 40 a 200 %, con la máxima preferencia 40 a 100 %, el % en peso basado en el peso del sustrato descarnado o (si el cuero ha sido dividido) el sustrato dividido y a temperaturas preferentemente de 10 a 50 °C, con mayor preferencia de 10 a 40 °C, aun con mayor preferencia de 15 a 40 °C. Preferentemente, el curtido se inicia a una temperatura de 10 a 35 °C, más preferentemente de 15 a 30 °C, y al final se permite que la temperatura suba preferentemente de 5 a 20 grados, más preferentemente de 8 a 15 grados, hasta una temperatura final de 20 a 40 °C, preferentemente de 25 a 40 °C.

Para el proceso de curtido de la invención el agente de curtido (A) se añade en el baño de curtido a una concentración eficiente, preferentemente de 0,5 a 20 % en peso, con mayor preferencia de 1 a 10 % en peso, el % en peso basado en el peso del sustrato dividido o descarnado. El agente de curtido (A) se puede añadir en forma seca o preferentemente en forma de una composición acuosa, preferentemente como se mencionó anteriormente como una composición (T).

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

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

Como tampones (C2) pueden emplearse tampones conocidos, preferentemente seleccionados del grupo que consiste en bicarbonato de sodio y/o de potasio, carbonato potasio y/o de sodio, hidrógeno fosfato de potasio y/o sodio, borato sódico y trishidroximetilaminometano. Preferentemente el tampón (C2) es una combinación de KH_2PO_4 , 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 describió anteriormente, los que preferentemente ya contienen un tensioactivo (B) y opcionalmente además un agente (D) y/o un espesante (E). El tampón (C2) puede añadirse directamente al baño de curtido. Preferentemente el tampón (C2) se añade en un curtido de dos etapas antes de la etapa de curtido principal para ajustar el pH del baño de curtido principal. Las composiciones (T), particularmente las composiciones (T1), son fácilmente eficientes para para el curtido. La composición puede contener alguna cantidad de sal que resulta como un subproducto de la síntesis del compuesto de la Fórmula (I) a partir de la reacción del compuesto de la Fórmula (II) con un compuesto de la Fórmula (III).

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

Durante el curtido, el pH disminuye gradualmente de forma espontánea en pocas unidades de pH, en particular de 1 a 4 pH unidades, a un pH en el intervalo de pH casi neutro a débilmente ácido, en particular a un pH de 7 a 3,5, preferentemente de 6,5 a 3,5. Por lo tanto, el proceso puede llevarse a cabo bajo condiciones de auto-regulación de pH. Sin embargo, si se desea, la reacción de curtido puede estar 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, preferentemente 1 o 2, átomos de carbono, por ejemplo ácido fórmico o acético), o por la adición de

una proporción menor de base (álcali), por ejemplo con el fin de acelerar o desacelerar la reacción y/o para cambiar el pH ligeramente hacia valores más neutros.

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

Sin embargo, si se desea, por ejemplo, para obtener una cierta consistencia del sustrato o si el sustrato será desengrasado en condiciones ácidas antes del curtido, puede llevarse a cabo un piquelado. El sustrato piquelado puede desengrasarse de manera convencional. Algunas veces los cueros comercialmente disponibles ya se han piquelado. Si el sustrato ha sido piquelado, se despiquela adecuadamente antes del curtido para lograr el pH deseado en el intervalo de 6 a 10. Por lo tanto, otro objeto de la invención es un proceso de curtido como se describe anteriormente, además con todas sus modalidades preferidas, en donde un cuero, piel o pellejo macerados y piquelados se despiquelan a un pH en el intervalo de 6 a 10 antes del curtido con un agente de curtido (A).

Un proceso de despiquelado puede llevarse a cabo de manera adecuada para lograr valores de pH en el intervalo de 6 a 10, preferentemente 6 a 9, mediante el empleo de una cantidad correspondiente de una base para el despiquelado. El despiquelado puede llevarse a cabo de manera convencional mediante el uso de compuestos conocidos, por ejemplo bicarbonato y/o formiato de sodio y/o de potasio, y bajo condiciones convencionales per se, por ejemplo a longitudes de baño en el intervalo de 50 a 400 % en peso de agua, el % en peso basado en el peso del sustrato descarnado o (si el cuero se ha dividido) el sustrato dividido, a temperaturas en el intervalo de 10 a 30 °C y rotación en el tambor durante 60 minutos a 6 horas. Por ejemplo, si se desea asegurar el despiquelado además en el interior del sustrato, el sustrato puede mantenerse en el baño de despiquelado, por ejemplo, dejándolo durante la noche, opcionalmente con una rotación intermitente del tambor, por ejemplo de 5 a 15 minutos cada hora.

Si el proceso de curtido se inicia en condiciones casi neutras, particularmente a un pH en el intervalo de 6 a 7,5, - especialmente cuando se usan sustratos piquelados y despiquelados - el pH puede mantenerse inicialmente también en este intervalo o puede aumentarse, para dar un pH en el intervalo de 6 a 9, mediante la adición de una base.

Si - como se prefiere - no se lleva a cabo ningún proceso de piquelado y despiquelado, el precurtido o curtido total pueden llevarse a cabo directamente sobre el sustrato macerado. El pH al inicio del proceso de curtido es preferentemente casi neutro a básico, particularmente en el intervalo de 6,5 a 10, preferentemente 6,8 a 9, y durante el tratamiento disminuye gradualmente de manera espontánea en unas pocas unidades de pH, particularmente en 1 a 4 unidades de pH, a un intervalo de pH casi neutro a débilmente ácido, particularmente 7 a 4, preferentemente 6,5 a 4,5. La temperatura está preferentemente en el intervalo de 10 a 40 °C, más preferentemente de 15 a 35 °C. Más particularmente, el curtido se inicia preferentemente de 10 a 30 °C, más preferentemente de 15 a 25 °C, y al final la temperatura puede aumentar de 5 a 20 grados, preferentemente de 8 a 15 grados, a 20 a 40 °C, preferentemente de 25 a 40 °C.

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

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

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

(F) preferentemente se selecciona del grupo que consiste en

- (F1) un agente de curtido vegetal,
 - (F2) un sintano,
 - (F3) una resina o polímero sintético, semisintético o natural,
 - (F4) un aceite natural o aceite modificado de curtido, y
- mezclas de estos.

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

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

Como resinas o polímeros sintéticos o semisintéticos o naturales (F3) pueden emplearse, por ejemplo, poliacrilatos, polimetacrilatos, copolímeros de anhídrido maleico y estireno, productos de la condensación de formaldehído con melamina o diciandiamida, ligninas y harinas naturales conocidos. Entre las resinas o polímeros sintéticos o semisintéticos o naturales (F3), 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 se designan en la presente descripción como (F3-I).

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

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

De acuerdo con una característica particular de la invención, el agente de curtido (A) puede usarse en combinación con otro agente de curtido no mineral (F), preferentemente (F-I), (F-I) seleccionado del grupo que consiste en (F1), (F2) y (F3-I), por ejemplo, en una relación en peso de (A) a (F-I) de 0,05 a 20, más particularmente de 2 a 10. La concentración de los agentes de curtido combinados puede ser como se desee para lograr un curtido definido, por ejemplo, de 0,5 a 20 % en peso, preferentemente 1 a 10 % en peso, el % en peso basado en el peso del sustrato descarnado.

De acuerdo con una característica adicional particularmente preferida de la invención, los sustratos se curten primero en una o dos etapas con (A) y después se someten a un proceso de curtido complementario con un agente de curtido no mineral (F), que es preferentemente (F-II), donde (F-II) se selecciona del grupo que consiste en (F1) o (F2) y (F3). Como un curtido complementario se entiende aquí una etapa de curtido adicional que se lleva a cabo después del curtido principal o total con (A), y que sustancialmente no modifica el tipo de propiedades características del cuero, la piel o el pellejo curtidos con (A), pero puede mejorar algunas de las propiedades del curtido típico. Típicamente se lleva a cabo con una cantidad más pequeña del agente de curtido complementario (F) en comparación con la cantidad del agente de curtido principal o total empleado (A), preferentemente 5 a 80 % en peso, preferentemente 10 a 60 % en peso de (F), el % en peso basado en el peso de la cantidad empleada de (A). Este curtido complementario puede llevarse a cabo ventajosamente de manera secuencial al curtido con (A) bajo las condiciones de temperatura que se mencionaron anteriormente, por ejemplo 10 a 40 °C, en longitudes del baño preferentemente como se usaron para el curtido con (A), por ejemplo, en el intervalo de 40 a 200 % en peso de agua, el % en peso basado en el peso del sustrato descarnado o (si la piel se ha dividido) el sustrato dividido, y bajo condiciones de pH como resultado del curtido con (A), preferentemente después de enjuagar con agua, usualmente este pH puede variar en el alcance de 4 a 7.

El curtido complementario con (F), preferentemente con (F-II), puede llevarse a cabo en la tenería directamente después de curtir, o incluso después de haber enjuagado, secado y opcionalmente tratado mecánicamente el cuero, piel o pellejo curtidos.

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

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

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

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

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

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

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

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

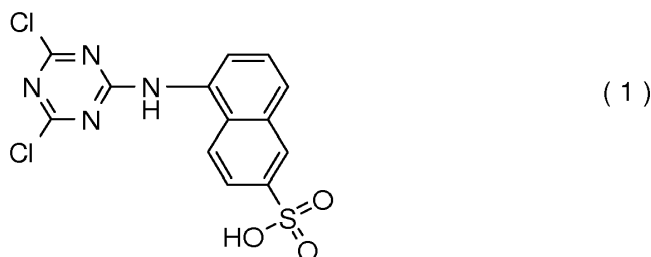
- (a) recurtido con un más agente de curtido no mineral (F), que es diferente del agente de curtido (A),
 - (b) engrase,
 - (c) teñido, y
 - (d) acabado.
- preferentemente a y b u opcionalmente c y/o d.

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

EJEMPLOS

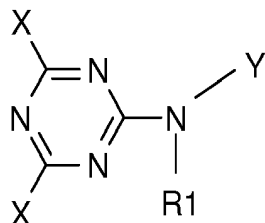
Ejemplo 1

Se cargan 3 000 g de agua en un reactor con agitación y se enfrían de 1 a 2 °C. A esta temperatura se añaden 1,057 g de ácido 1-aminonaftaleno-6-sulfónico y 10 g del producto de adición de 4 moles de óxido de propileno y 5 moles de óxido de etileno a 1 mol de alcohol laurílico y la agitación se continúa a 1 a 2 °C durante 10 minutos 500 g de hielo picado y 850 g de cloruro cianúrico se añaden y la agitación se continúa durante 10 a 15 minutos. En este punto 1 200 g de una solución acuosa al 30 % en peso de hidróxido de sodio, el % en peso basado en el peso de la solución, se añaden durante 3 a 4 horas manteniendo la temperatura por debajo de 10 °C y el pH en el intervalo de 2,5 a 3,0. Cerca del final de la adición de la solución de hidróxido de sodio, la temperatura puede elevarse a 14 °C. Cuando se completa la adición de la solución de hidróxido de sodio, se añaden 25 g de bicarbonato de sodio y se continúa la agitación durante 30 minutos Se obtiene una dispersión de color blanco amarillento (Composición 1) que contiene el compuesto de la Fórmula (1).

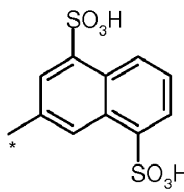
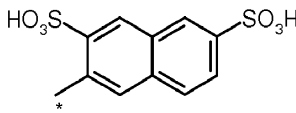
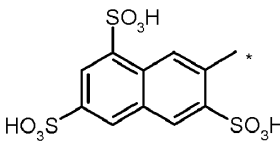
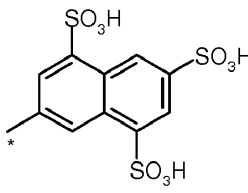


Ejemplo 2-20

La tabla que sigue contiene compuestos que se pueden preparar de forma similar al método descrito en el Ejemplo 1 usando los materiales de partida correspondientes. Los compuestos especificados en la siguiente tabla corresponden a la Fórmula

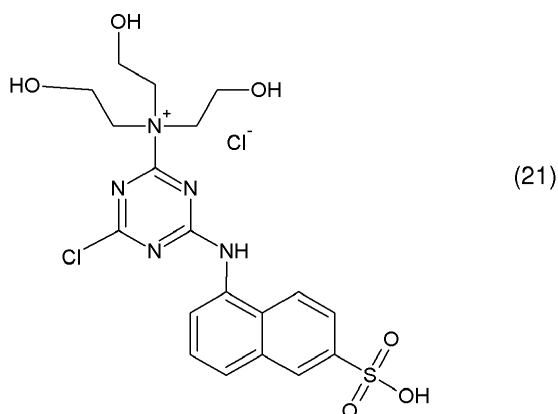


Ejemplo	X	R1	Y
2	Cl	Me	
3	Cl	H	como el Ejemplo 2
4	Cl	H	
5	Cl	Et	como el Ejemplo 4
6	Cl	H	
7	Cl	H	
8	Cl	Me	como el Ejemplo 7
9	Cl	Et	como el Ejemplo 7
11	Cl	Me	
12	Cl	Et	como el Ejemplo 11
13	Cl	H	como el Ejemplo 11
14	Cl	H	

Ejemplo	X	R1	Y
15	Cl	H	
16	Cl	Me	como el Ejemplo 15
17	Cl	H	
18	Cl	H	
19	Cl	H	
20	Cl	Me	como el Ejemplo 19

Ejemplo 21

Se cargan 1 000 g de producto obtenido del Ejemplo 1 y 400 ml de DMSO (dimetilsulfóxido) en un reactor con agitación y se añaden 103,3 g de trietanolamina. La mezcla se mantiene en agitación a 40 °C durante 12 - 15 horas. Se obtiene una dispersión de color blanco amarillento (Composición 21) que contiene el compuesto de la Fórmula (21).



Ejemplo 22

1 000 g de la Composición 1 obtenida de acuerdo con el Ejemplo 1 se preajustan a 20 a 25 °C y 10,2 g de hidrogenofosfato disódico, 8,7 g de dihidrogenofosfato monosódico y 2,0 g de NIPACIDE® BIT 20 (un biocida comercial basado en 1,2-benzotiazolin-3-ona de Nipa LAB's Ltd., de Nipa Laboratorien GmbH, Alemania) se añaden con agitación. Se obtiene una dispersión de color blanco amarillento (Composición 22).

Ejemplo 23

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

- 5 1 000 g de la Composición 22 obtenida en el Ejemplo 2 se preajustan a 20 a 25°C y se añaden 103,8 g de la solución de hidroxietilcelulosa con agitación. Se obtiene una suspensión de color blanco amarillento (Composición 23) que tiene una viscosidad de 1 250 mPa.s a 20 °C.

Ejemplos 24 a 61

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

Ejemplo 62

- 15 1 000 g de la Composición 1 obtenida de acuerdo con el Ejemplo 21 se preajustan a 20 a 25 °C y se añaden 10,2 g de hidrógeno fosfato disódico, 8,7 g de hidrógeno fosfato monosódico y 2,0 g de NIPACIDE® BIT 20 (un biocida comercial basado en 1,2-benzotiazolin-3-ona de Nipa LAB's Ltd., de Nipa Laboratorien GmbH, Alemania) con agitación. Se obtiene una dispersión de color blanco amarillento (Composición 62).

Ejemplo 63

- 20 100 g de agua se calientan a 50 a 55 °C. A esta temperatura se añaden 4 g de hidroxietilcelulosa (que tiene una viscosidad de su solución al 2 % de 5 500 mPa.s a 25 °C y un pH de 7,0) y la agitación se continúa durante 1 hora. Se obtienen 104 g de solución de hidroxietilcelulosa.

1 000 g de la Composición 62 obtenida en el Ejemplo 62 se preajustan a 20 a 25°C y se añaden 103,8 g de la solución de hidroxietilcelulosa con agitación. Se obtiene una suspensión de color blanco amarillento (Composición 63).

- 30 En los siguientes Ejemplos de la solicitud los porcentajes indicados - si no se indica de otra manera - se refieren en los Ejemplos A a Ea) e la) de la solicitud al peso del cuero dividido, en los Ejemplos Fa), Ga), Ha) y Hb) de la solicitud al peso del cuero descarnado, en los Ejemplos Fb), Gb), e lb) de la solicitud al peso del cuero macerado, en el Ejemplo Hc) de la solicitud al peso depilado del sustrato, en el Ejemplo J de la solicitud al peso de la piel de oveja depilada y en el Ejemplo K de la solicitud al peso húmedo del cuero curtido. La temperatura de contracción T_s se determina de acuerdo con el método estándar IUP 16 / ISO 3380-2006. Cuando se indica que un tratamiento debe llevarse a cabo durante toda la noche, esto es de 10 a 12 horas. Si no se indica lo contrario, el pH se incrementa mediante la adición de 10 % en peso de solución de formiato de sodio, el % en peso se basa en el peso de la solución o se reduce mediante la adición de una solución acuosa de ácido fórmico al 10 %, el % en peso basándose en el peso de la solución. Los colorantes están en forma comercial mezclados con cloruro de sodio, con un contenido de tinte de alrededor del 60 %, "CI" representa el "Índice de Color".

Ejemplo A de la solicitud

a) Desencalado y macerado:

- 45 Cuero bovino encalado (piel de toro suizo de la categoría de peso 30 kg), descarnado y dividido a un grosor de 2,4 a 2,6 mm se carga en un tambor con 200 % de agua a 25 °C, 0,1 % de agente desengrasante (alcohol etoxilado de C₁₂₋₁₅ con 7 moles de óxido de etileno por mol de alcohol) y 0,2 % de un agente de desencalado basado en amonio (cloruro de amonio y sulfato de amonio) y se acciona el tambor durante 20 minutos. Después que se drena el baño, un baño fresco de 50 % de agua a 35 °C, 0,1 % del agente desengrasante mencionado anteriormente y 0,5 % del agente de desencalado basado en amonio mencionado anteriormente se carga en el tambor y el movimiento del tambor se continúa durante 15 minutos. Se añade otro 0,5 % de un agente de desencalado basado en amonio y 0,8 % de una mezcla de 70 % de ácido bórico y 30 % de ácidos orgánicos mezclados (ácidos adípico, glutárico y succínico en partes iguales) y el movimiento del tambor se lleva a cabo durante 90 minutos. Se añade 0,6 % de Feliderm® Bate PB1 p (un macerado basado en la enzima del páncreas de Clariant, Suiza) y el movimiento del tambor se continúa durante 30 minutos y después se drena el baño. Se añade 300 % de agua y el movimiento del tambor se lleva a cabo durante 15 minutos a 35 °C y después el baño se drena.

b) Curtido:

- 60 Se agrega un baño fresco de 50 % de agua a 20 °C y 15 % de la Composición 22 de acuerdo con el Ejemplo 22 y se lleva a cabo y el movimiento del tambor durante 60 minutos, después el baño se calienta durante 120 minutos a 30 °C y el movimiento del tambor continúa durante toda la noche a 30 - 35 °C. Luego el baño se drena. Se añade 300 % de agua a 20 °C y el movimiento del tambor se continúa durante 30 minutos y después el baño se drena y el cuero se descarga y se coloca sobre un caballete.

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

El cuero así obtenido se escurre y se afeita hasta 2,0 a 2,2 mm.

5 Ejemplo B de la solicitud

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

10 Curtido Complementario:

Después de accionar el tambor durante toda la noche, se añade 1 % de un sintano basado en dihidroxidifenilsulfona sulfometilada que reacciona con formaldehído para obtener un curtido complementario y se continúa el movimiento del tambor durante 120 minutos y luego se drena el baño. Se añade 300 % de agua a 20 °C y el movimiento del tambor se continúa durante 30 minutos y después el baño se drena y el cuero se descarga y se coloca sobre un caballete. El cuero así obtenido se escurre y se afeita hasta 2,0 a 2,2 mm.

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

20 Ejemplo C de la solicitud

El procedimiento descrito en el Ejemplo de aplicación C se repite hasta el tratamiento de curtido con la Composición 3 y se continúa el movimiento del tambor durante toda la noche.

25 Curtido Complementario:

Después de accionar el tambor durante toda la noche, se añade 1 % de sintano basado en dihidroxidifenilsulfona sulfometilada que reacciona con formaldehído para el curtido complementario y se continúa el movimiento del tambor durante 120 minutos y luego se drena el baño. Se añade 300 % de agua a 20 °C y el movimiento del tambor se continúa durante 30 minutos y después el baño se drena y el cuero se descarga y se coloca sobre un caballete. El cuero así obtenido se escurre y se afeita hasta 2,0 a 2,2 mm.

Ejemplo D de la solicitud) Desencalado y macerado:

Cuero bovino encalado (cuero de toro español de la categoría de peso 30 kg), descarnado y no dividido se carga en un tambor con 200 % de agua a 25 °C, 0,1 % de agente desengrasante (alcohol etoxilado de C₁₂₋₁₅ con 7 moles de óxido de etileno por mol de alcohol) y 0,2 % de un agente de desencalado basado en amonio (cloruro de amonio y sulfato de amonio) y se acciona el tambor durante 20 minutos. Después que el baño se drena, un baño fresco de 50 % de agua a 35 °C, 0,1 % del agente desengrasante mencionado anteriormente y 0,5 % del agente de desencalado basado en amonio mencionado anteriormente se cargan en el tambor y el movimiento del tambor se continúa durante 15 minutos. Se añade otro 0,5 % de un agente de desencalado basado en amonio y 0,8 % de una mezcla de 70 % de ácido bórico y 30 % de ácidos orgánicos mezclados (ácidos adípico, glutárico y succínico en partes iguales) y el movimiento del tambor se lleva a cabo durante 90 minutos. El pH es 7,8 y la sección transversal del cuero es incolora a una solución indicadora de fenoltaleína. Se añade 0,6 % de Feliderm® Bate PB1 p y el movimiento del tambor se continúa durante 30 minutos y después el baño se drena. Se añade 300 % de agua y el movimiento del tambor se lleva a cabo durante 15 minutos a 35 °C y después el baño se drena.

b) Curtido:

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

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

Después el baño se drena, el cuero se descarga y se coloca sobre un caballete. El cuero así obtenido se escurre y se divide y se afeita hasta 1,4 a 1,6 mm.

60 Ejemplo E de la solicitud

a) Desencalado y macerado:

Cuero bovino encalado (cuero de toro español de la categoría de peso 30 kg), descarnado y no dividido se carga en un tambor con 200 % de agua a 25 °C, 0,1 % de agente desengrasante (alcohol etoxilado C₁₂₋₁₅ con 7 moles de óxido de etileno por mol de alcohol) y 0,2 % de un agente de desencalado basado en amonio (cloruro de amonio y sulfato de amonio) y se acciona el tambor durante 20 minutos. Después que el baño se drena, un baño fresco de 50 % de agua a

35 °C, 0,1 % del agente desengrasante mencionado anteriormente y 0,5 % del agente de desencalado basado en amonio mencionado anteriormente se carga en el tambor y el movimiento del tambor se continúa durante 15 minutos. Se añade otro 0,5 % adicional de un agente de desencalado basado en amonio y 0,8 % de una mezcla de 70 % de ácido bórico y 30 % de ácidos orgánicos mezclados (ácidos adípico, glutárico y succínico en partes iguales) y el movimiento del tambor se lleva a cabo durante 90 minutos. El pH es 7,8 y la sección transversal del cuero es incolora a una solución indicadora de fenoltaleína. Se añade 0,6 % de Feliderm® Bate PB1 p y el movimiento del tambor se continúa durante 30 minutos y después el baño se drena. Se añade 300 % de agua y el movimiento del tambor se lleva a cabo durante 15 minutos a 35 °C y después el baño se drena.

b) Piquelado y despiquelado:

Se agrega 70 % de agua a 20 °C y 7 % de cloruro de sodio y el movimiento del tambor se lleva a cabo durante 10 minutos. Se añade 0,8 % de ácido fórmico diluido 1:3 con agua y se continúa el movimiento del tambor durante 30 minutos, luego se añade 1,5 % de ácido sulfúrico diluido 1:10 con agua y se continúa el movimiento del tambor durante 3 horas, después el baño de piquelado con la piel se deja en el tambor durante toda la noche con acción del tambor intermitente 5 minutos cada hora. Después de este tratamiento, el pH es 2,7 a 2,9. El baño se drena, la piel se descarga y se escurre. El tambor se carga con 100 % de agua a 20 °C y 10 % de cloruro de sodio, el tambor se enciende y el movimiento del tambor se continúa durante 10 minutos, luego la piel se carga en el tambor y se lleva a cabo el movimiento del tambor durante 30 minutos, luego se agrega 1 % de bicarbonato de sodio y se continúa con el movimiento del tambor durante 120 minutos, luego se detiene el tambor y se permite que el baño de depiquelado con la piel repose durante toda la noche. El pH es aproximadamente 8. A continuación, el baño se drena y la piel se enjuaga con 200 % de agua a 20 °C durante 15 minutos y después el baño se drena.

b) Curtido

Se añade 50 % de agua y el pH se ajusta a 8 mediante la adición de 0,5 % de bicarbonato de sodio y 0,5 % de formiato de sodio. El pH de la sección transversal de la piel es 8 (determinado con indicador de fenoltaleína). Se añade 15 % de la Composición 1 de acuerdo con el Ejemplo 1 y el movimiento del tambor se lleva a cabo durante 1 hora, después el baño se calienta a 35 °C y el movimiento del tambor se continúa durante la noche a 35 °C. Luego se drena el baño. Se añade 300 % de agua a 20 °C y el movimiento del tambor se continúa durante 20 minutos. Si se desea se añade 0,2 % de Preventol® WB al último 300 % de agua. Después el baño se drena, el cuero se descarga y se coloca sobre un caballete. El cuero así obtenido se escurre y se divide y se afeita hasta 1,4 a 1,6 mm.

Ejemplo F de la solicitud

a) Desencalado y macerado:

Cuero bovino encalado (cuero de toro español de la categoría de peso 30 kg), descarnado y dividido hasta un grosor de 2,4 a 2,5 mm, se carga en un tambor con 200 % de agua a 25 °C, 0,1 % de agente desengrasante (alcohol etoxilado de C₁₂₋₁₅ con 7 moles de óxido de etileno por mol de alcohol) y 0,2 % de un agente de desencalado basado en amonio (cloruro de amonio y sulfato de amonio) y se acciona el tambor durante 20 minutos. Después que se drena el baño, un baño fresco de 50 % de agua a 35 °C, 0,1 % del agente desengrasante mencionado anteriormente y 0,5 % del agente de desencalado basado en amonio mencionado anteriormente se carga en el tambor y el movimiento del tambor se continúa durante 15 minutos. Se añade otro 0,5 % de un agente de desencalado basado en amonio y 0,8 % de una mezcla de 70 % ácido bórico y 30 % ácidos orgánicos mezclados (ácidos adípico, glutárico y succínico en partes iguales) y el movimiento del tambor se lleva a cabo durante 90 minutos. El pH es 7,8 y la sección transversal del cuero es incolora a una solución indicadora de fenoltaleína. Se añade 0,6 % de Feliderm® Bate PB1 p (un macerado basado en enzimas pancreáticas, de Clariant, Suiza) y el movimiento del tambor se continúa durante 30 minutos y después el baño se drena. Se añade 300 % de agua y el movimiento del tambor se lleva a cabo durante 15 minutos a 35 °C y después el baño se drena.

b) Curtido:

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

c) Curtido Complementario:

Después de mantener el movimiento del tambor durante toda la noche se añade 2 % de Tara (agente de curtido vegetal comercial, que es una composición acuosa de concentración 50 % en peso, basado en el peso de la composición, de un extracto de las vainas de *Caesalpinia Spinosa*) y el movimiento del tambor se continúa durante 3 horas a 35 °C. Después el baño se drena. Se añade 300 % de agua a 20 °C y el movimiento del tambor se continúa durante 30 minutos. Después el baño se drena, el cuero se descarga y se coloca sobre un caballete. El cuero así obtenido se escurre y se afeita hasta 2,0 a 2,2 mm.

Ejemplo G de la solicitud

a) Despiqueado:

Las pieles de oveja piqueladas y maceradas se introducen en un tambor con 100 % de agua a 20 °C y 10 % de cloruro de sodio y se pone en movimiento el tambor durante 10 minutos. Se añade 1 % de bicarbonato de sodio y 1 % de carbonato de sodio y se continúa el movimiento del tambor durante 10 minutos, luego se drena el baño. Un baño fresco de 150 % de agua y 2 % de agente desengrasante (alcohol etoxilado de C₁₂₋₁₅ con 7 moles de óxido de etileno por mol de alcohol) y se continúa el movimiento del tambor durante 1 hora, luego se drena el baño y se añade un baño fresco de 150 % de agua y 2 % del agente desengrasante y se continúa el movimiento del tambor durante 1 hora más, después se drena el baño. Las pieles se lavan dos veces, cada vez con 300 % de agua a 20 °C, y después se drena el baño. El pH es 8.

b) Curtido:

Se añade 50 % de agua a 20 °C y 20 % de la Composición 23 y se continúa el movimiento del tambor durante 2 horas, después la temperatura se eleva lentamente a 35 °C, y se continúa el movimiento del tambor a 35 °C durante toda la noche. El pH es 5,5. Se añade un baño fresco de 300 % de agua a 20 °C y después del el movimiento del tambor durante 30 minutos, el baño se drena, el cuero se descarga, se coloca sobre un caballete y se escurre.

Ejemplo H de la solicitud

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

El cuero se carga en el tambor, se añaden 200 % de agua a 25 °C y después 0,3 % de agente desengrasante (alcohol etoxilado de C₁₂₋₁₅ con 7 moles de óxido de etileno por mol de alcohol), el tambor se enciende y el movimiento del tambor se lleva a cabo durante 20 minutos. Se añade 0,5 % de ácido acético, diluido 1:10 y el movimiento del tambor se continúa durante 20 minutos. El pH es 4,5 y la sección transversal del cuero se torna verde al probarla con el indicador Verde de bromocresol. El baño se drena. Se añaden 100 % de agua a 25 °C y después 1,6 % de agente engrasante (aceite de pescado oxi-sulfitado) y el movimiento del tambor se continúa durante 20 minutos. Se añaden 5 % de un sintano de recurtido basado en dihidroxidifenilsulfona sulfometilada que reaccionó con formaldehído y 5 % de un sintano fenólico (producto de reacción de un fenol sulfonado con formaldehído y urea) y el movimiento del tambor se lleva a cabo durante 2 horas. El baño se deja reposar durante toda la noche con movimiento intermitente del tambor durante 5 minutos cada hora, después se añade 0,5 % de ácido fórmico diluido 1:10 y el movimiento del tambor se lleva a cabo durante 20 minutos, después el baño se drena y el cuero se lava con 200 % de agua. El baño se drena. Se añade 100 % de agua a 50 °C seguido por 5 % de agentes engrasantes (3,5 % de alquilsulfosuccinato y 1,5 % de aceite de pescado oxi-sulfitado) y el movimiento del tambor se continúa durante 1 hora. Después de la adición de 0,5 % de ácido fórmico el movimiento del tambor se lleva a cabo durante 20 minutos y después el baño se drena. El cuero se enjuaga durante 5 minutos con 200 % de agua a 20 °C. Después el baño se drena. Se añade 50 % de agua a 20 °C y 5 % del colorante negro C.I. Negro Ácido 210 y el movimiento del tambor se continúa durante 1 hora, después se añaden 200 % de agua a 50 °C y 1 % de ácido fórmico y el movimiento del tambor se continúa durante 10 minutos, después se añade otro 1 % de ácido fórmico y el movimiento del tambor se lleva a cabo durante 20 minutos, después el baño se drena. Se añaden 200 % de agua a 20 °C y 1,5 % de un tensioactivo catiónico cloruro de 2-(8-heptadecenil) -4,5-dihidro-1,3-bis(2-hidroxietil)-1H-imidazolio y el movimiento del tambor se lleva a cabo durante 15 minutos, después el baño se drena y el cuero se descarga. Después de 24 horas, este se expone, se seca al vacío a 60 °C durante 2 minutos, se seca y se cuelga. Se obtiene un cuero teñido de negro con propiedades satisfactorias.

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

De forma análoga al cuero del Ejemplo D de la solicitud también los cueros obtenidos de acuerdo con cada uno de los Ejemplos A a C, E a G de la solicitud son recurtidos, engrasados y teñidos de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo H de la solicitud.

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

Ejemplo I de la solicitud

a) Desencalado y macerado:

Cuero bovino encalado (cuero de toro español de la categoría de peso 30 kg), descarnado y dividido hasta un grosor de 2,4 a 2,5 mm se carga en un tambor con 200 % de agua a 25 °C, 0,1 % de agente desengrasante (alcohol etoxilado de C₁₂₋₁₅ con 7 moles de óxido de etileno por mol de alcohol) y 0,2 % de un agente de desencalado basado en amonio (cloruro de amonio y sulfato de amonio) y se acciona el tambor durante 20 minutos. Después que se drena el baño, un baño fresco de 50 % de agua a 35 °C, 0,1 % del agente desengrasante mencionado anteriormente y 0,5 % del agente de desencalado

5 basado en amonio mencionado anteriormente se carga en el tambor y el movimiento del tambor se continúa durante 15 minutos. Se añade otro 0,5 % de un agente de desencalado basado en amonio y 0,8 % de una mezcla de 70 % de ácido bórico y 30 % de ácidos orgánicos mezclados (ácidos adípico, glutárico y succínico en partes iguales) y el movimiento del tambor se lleva a cabo durante 90 minutos. El pH es 7,8 y la sección transversal del cuero es incolora a una solución indicadora de fenolftaleína. Se añade 0,8 % de Feliderm® Bate PB1 p (un macerado basado en enzimas pancreáticas, de Clariant, Suiza) y el movimiento del tambor se continúa durante 30 minutos y después el baño se drena. Se añade 300 % de agua y el movimiento del tambor se lleva a cabo durante 15 minutos a 35 °C y después el baño se drena.

10 b) Curtido:

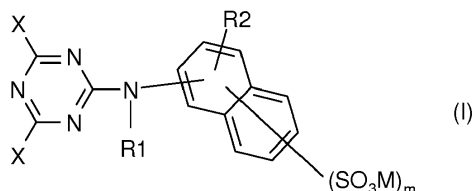
Se añade un baño fresco de 50 % de agua a 20 °C. El pH es 8. Se añade 20 % de la Composición 63 de acuerdo con el Ejemplo 63 y el movimiento del tambor se lleva a cabo durante 60 minutos, después el baño se calienta durante 120 minutos a 30 °C y el movimiento del tambor continúa durante toda la noche de 35 a 40 °C. La temperatura de contracción T_s es 70 °C.

15 c) Curtido Complementario:

20 Después de mantener el movimiento del tambor durante toda la noche se añade 2 % de Tara (agente de curtido vegetal comercial, que es una composición acuosa de concentración 50 % en peso, basado en el peso de la composición, de un extracto de las vainas de *Caesalpinia Spinosa*) y el movimiento del tambor se continúa durante 3 horas a 35 °C. Luego el baño se drena. Se añade 300 % de agua a 20 °C y el movimiento del tambor se continúa durante 30 minutos. Después el baño se drena, el cuero se descarga y se coloca sobre un caballete. El cuero así obtenido se escurre y se afeita hasta 2,0 a 2,2 mm. Si se desea, se añade 0,2 % de Preventol®WB al último 300 % de agua.

Reivindicaciones

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



en donde

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

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



R2 significa hidrógeno o hidroxilo,

m significa 1, 2 o 3,

q es de 1 a 10,

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

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

2. Un proceso de curtido de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el cuero o la piel o el pellejo macerados se somete a curtido con (A) sin piquelado previo.
3. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde un cuero, piel o pellejo macerados y piquelados se despiquelan a un pH en el intervalo de 6 a 10 antes del curtido con (A).
4. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el agente de curtido (A) se emplea en forma de una composición acuosa (T) libre de compuestos metálicos con actividad de curtido.
5. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 4, en donde la composición (T) es una composición (T1), la composición (T1) comprende además un tensioactivo (B) y/o un tampón (C_1) para mantener un pH ácido a neutro.
6. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 5, en donde la composición (T1) comprende además un agente (D) para proteger contra la acción dañina de microorganismos y/o un espesante basado en polisacárido (E).
7. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 6, en donde la composición acuosa (T_1) comprende (E).
8. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde el baño de curtido comprende un tampón (C_2) para lograr un pH casi neutro a básico al inicio de la etapa de curtido.
9. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 para la producción de cuero, piel o pellejo macerados no metálico, en donde la etapa de curtido con el agente de curtido (A) es un pre-curtido, un curtido principal o un curtido total o un precurtido y un curtido principal.
10. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 9, en donde un agente de curtido no-mineral (F), que es diferente del agente de curtido (A) como se define en la reivindicación 1, se usa antes, después o junto con el agente de curtido (A) en un pre-curtido, en un curtido principal o en un curtido total, o en combinación con el agente de curtido (A) en un curtido total.
11. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 10 en donde el agente de curtido no mineral (F) se selecciona del grupo que consiste en
(F1) un agente de curtido vegetal,
(F2) un sintano,
(F3) una resina o polímero sintético, semisintético o natural,
(F4) un aceite natural o aceite modificado de curtido, y

mezclas de estos.

12. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 9, en donde los sustratos se curten con un agente de curtido (A) en un proceso de curtido principal o total y después se someten a un proceso de curtido complementario con un agente de curtido no mineral (F) como se define en la reivindicación 10 u 11.
13. Un proceso de acuerdo con las reivindicaciones 10, 11, o 12 en donde el agente de curtido no mineral (F) se emplea en una cantidad menor en comparación con la cantidad del agente de curtido (A).
14. Uso de la composición de curtido (T1) como se define en las reivindicaciones 5, 6 o 7 como agente de curtido (A) en un proceso de curtido como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.
15. Uso de los cueros, pieles o pellejos curtidos producidos de acuerdo con un proceso como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 para su procesamiento posterior mediante al menos un tratamiento adicional seleccionado del grupo que consiste en
 - (a) recurtido con un agente de curtido no mineral (F) como se define en las reivindicaciones 10 u 11, que es diferente del agente de curtido (A) como se define en la reivindicación 1,
 - (b) engrase,
 - (c) teñido, y
 - (d) acabado.
16. Uso de los cueros, pieles o pellejos curtidos producidos de acuerdo con un proceso como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 para su posterior procesamiento mediante un tratamiento adicional que comprende recurtir con un agente de curtido no mineral (F) como se define en las reivindicaciones 10 u 11.
17. Uso de los cueros, pieles o pellejos curtidos producidos de acuerdo con un proceso como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 para su procesamiento posterior mediante un tratamiento adicional que comprende recurtir con un agente de curtido no mineral (F) como se define en las reivindicaciones 10 u 11, engrase y opcionalmente teñido y/o acabado.
18. Cueros, pieles o pellejos curtidos obtenibles mediante un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.
19. Composición de curtido (T) acuosa para su uso en un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, cuya composición es una solución o dispersión que comprende el agente de curtido (A) de la reivindicación 1.
20. Una composición de curtido de acuerdo con la reivindicación 19, en donde X es flúor o cloro, y es $(^+NR_3)_1$, en donde R es un grupo alquilo sustituido de C₁ a C₆ o un grupo alquilo no sustituido de C₁ a C₆, un grupo alquilo sustituido C₆ a C₁₀ o un grupo alquilo no sustituido de C₆ C₁₀ o un grupo heteroarilo de C₅ a C₆.
21. Una composición de curtido de acuerdo con la reivindicación 19 y/o 20, en donde la composición (T) es una composición (T1), la composición (T1) comprende además un tensioactivo (B), preferentemente un tensioactivo no iónico, y/o un tampón (DO₁) para mantener un pH ácido a neutro y/o un espesante a base de polisacáridos (E).
22. Una composición de curtido de acuerdo con una de las reivindicaciones 19-21, en donde la composición de curtido comprende de 10 a 50 % en peso de agente de curtido (A), el % en peso se basa en el peso total de la composición (T) y/o en donde la relación en peso de tensioactivo (B) a agente de curtido (A) en la composición (T) es de 0,002 a 0,4.