

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 901 929**

51 Int. Cl.:

C14C 3/08	(2006.01)
D06P 3/00	(2006.01)
D06P 1/02	(2006.01)
D06P 1/00	(2006.01)
D06P 1/38	(2006.01)
D06P 1/382	(2006.01)
D06P 1/384	(2006.01)
D06P 3/32	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.01.2019 PCT/EP2019/051825**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **22.08.2019 WO19158341**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.01.2019 E 19701121 (6)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.11.2021 EP 3752649**

54 Título: **Procedimiento para la curtición y tinción simultáneas de material fibroso que contiene colágeno**

30 Prioridad:

16.02.2018 EP 18157088

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

24.03.2022

73 Titular/es:

**HUNTSMAN ADVANCED MATERIALS
(SWITZERLAND) GMBH (100.0%)
Klybeckstrasse 200
4057 Basel, CH**

72 Inventor/es:

**CASSINGHAM, DARRYL, MILES;
ROENTGEN, GEORG y
TZIKAS, ATHANASSIOS**

74 Agente/Representante:

LOZANO GANDIA, José

ES 2 901 929 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la curtición y tinción simultáneas de material fibroso que contiene colágeno

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la curtición y tinción simultáneas de material fibroso que contiene colágeno, por ejemplo, un pellejo o una piel. El procedimiento de la invención permite la producción de cuero o imitaciones de cuero, tales como fibra de cuero aglomerado, combinando dos etapas de producción de cuero, curtición y tinción, en una única etapa, por tanto, conservando los recursos y reduciendo el impacto medioambiental.

10 La curtición y tinción simultáneas de material fibroso que contiene colágeno según la presente invención se logra mediante el uso de materias colorantes reactivas con fibras seleccionadas. Los documentos US-A 8 372 161 y US-A 8 382 857 dan a conocer un procedimiento de tinción de cuero con colorantes reactivos. El procedimiento de la técnica anterior se refiere a la coloración del cuero después de la curtición, centrándose predominantemente en el cuero curtido al cromo, y no menciona la curtición y tinción simultáneas de la materia prima del cuero.

15 El valor de comercialización del cuero con respecto al valor de comercialización en otros productos básicos importantes, por ejemplo, caucho, algodón, café, azúcar y arroz, es enorme. Por consiguiente, la fabricación de cuero tiene un impacto medioambiental, ya que no todos los productos químicos usados en el procedimiento de fabricación terminan en el cuero, sino que se liberan al medioambiente. Además, el cuero se convierte en un material de desecho cuando se elimina del producto. El indicador de la compatibilidad ecológica del cuero se mide por la ausencia de determinados productos químicos restringidos, tales como colorantes azoicos prohibidos, PCP, cromo VI, formaldehído y una lista cada vez mayor especificada por las marcas, o el método de curtición. Este empuje se originó a partir del sector de la automoción, pero más recientemente por los grupos de presión medioambiental, las etiquetas ecológicas, los principales minoristas o aquellos que buscan obtener una ventaja competitiva a través del posicionamiento de productos. El denominado programa ZDHC se estableció recientemente por las marcas para avanzar hacia la cero descarga de productos químicos peligrosos en la cadena de valor de materiales textiles, cuero y calzado.

20 La historia del cuero comenzó con el hombre primitivo que cazaba animales salvajes para alimentarse. Los pellejos y las pieles obtenidos a partir de los cadáveres de animales muertos se usaban como tiendas de campaña, ropa y calzado rudimentarios. Era necesario un método de conservación, porque las pieles se pudrían rápidamente y se volvían inservibles. Sin embargo, los métodos de conservación temprana, tales como el secado de las pieles, sólo tenían una acción limitada de conservación y suavización. El hombre primitivo descubrió que el humo de fuegos de leña podía conservar los pellejos y las pieles, al igual que tratándolos con una infusión de cortezas, hojas, ramas y frutos que contienen taninos de determinados árboles y determinadas plantas. Parece que se descubrió un procedimiento para conservar la piel y preparar cuero después de que las pieles de animales se dejaran tendidas en el suelo de bosques húmedos, y se teñían de manera natural mediante los productos químicos liberados por las hojas y la vegetación en descomposición. Mucho más tarde se descubrió el uso de sales de la tierra que contienen alumbre como agente de curtición para producir cuero blanco suave. Los cueros al alumbre podían teñirse con materias colorantes que se producen de manera natural en diversas plantas. A lo largo de los siglos, la fabricación de cuero se expandió a un ritmo constante y, en la época medieval, la mayoría de las ciudades y de los pueblos tenían una curtiduría, situada en el arroyo o río local, que usaban como fuente de agua para el procesamiento y como fuente de energía para sus máquinas accionadas por ruedas hidráulicas.

25 El único propósito de la curtición es reticular y estabilizar el colágeno, normalmente formando la matriz de un pellejo o una piel para evitar la putrefacción y, por tanto, la descomposición. Una curtición decente también es, en gran medida, irreversible. Otra propiedad es que el cuero puede ser mucho más resistente a la contracción cuando se somete a calor húmedo, en comparación con pellejo o piel sin procesar o sin teñir, es decir, la curtición aumenta la estabilidad hidrotérmica, comúnmente conocida como temperatura de contracción hidrotérmica.

30 La calidad de curtición se determina midiendo la "estabilidad hidrotérmica", más comúnmente conocida como "temperatura de contracción". Siempre que los pellejos, las pieles y los cueros se calienten gradualmente en agua, alcanzan una temperatura a la que están sujetos a una contracción repentina e irreversible. Los pellejos o las pieles sin procesar se contraen muy fácilmente a temperaturas de aproximadamente 65°C, mientras que la curtición aumenta el punto en el que se produce la contracción hasta temperaturas más altas. Este aumento de solidez al calor húmedo es un requisito importante para el cuero, por ejemplo, cuando se confecciona una amplia gama de tipos de calzado donde el cuero se somete a humedad y altas temperaturas como parte del procedimiento de fabricación.

35 En la actualidad se usan una variedad de diferentes procedimientos que implican diferentes agentes de curtición para curtir el cuero, tales como curtición al cromo, curtición al tanino y curtición al aldehído. Diferentes tipos de curtición (tanto curtición primaria como recurtición) producen diferentes propiedades físicas, incluyendo niveles de solidez al calor húmedo en el cuero resultante.

40 Ninguna de las tecnologías de curtición indicadas comúnmente aplicadas ofrece una ventaja medioambiental

completa con respecto a las demás al considerar todos los criterios clave que caracterizan el impacto sobre el medioambiente de estas tecnologías. Mucha gente supone que el cuero curtido al tanino debe tener un perfil medioambiental preferido, pero esto no está respaldado por los hechos disponibles. Por otro lado, a menudo se supone que los cueros curtidos al cromo son menos deseables debido a su contenido mineral. Los cueros curtidos al aldehído satisfacen las necesidades del sector de la automoción y parecen encajar en un nicho dentro de los productos para niños que deben cumplir con la norma EN 71/3, pero pueden presentar problemas de manipulación, tratamiento de efluentes y mayor consumo de energía. Además, la curtición al aldehído también está siendo ahora objeto de un gran escrutinio legislativo.

La curtición no metálica crea un cuero muy aniónico. El agotamiento y la fijación de otros agentes usados en el procesamiento del cuero, tales como otros agentes de curtición, sintanos, colorantes y engrasantes que normalmente también son todos ellos aniónicos, se vuelve más difícil a medida que se agota el número de sitios funcionales en el colágeno. Esto lo saben bien aquellos que practican la técnica en la industria, y por tanto puede ser difícil crear, por ejemplo, una tinción aniónica de color negro azabache en cueros libres de metales ya que el colorante simplemente no tiene más sitios con los que reaccionar en la matriz de colágeno.

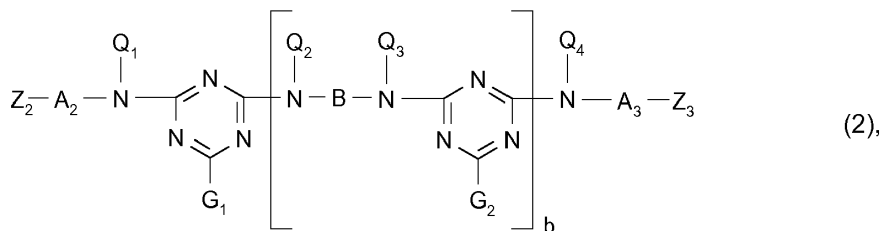
Una parte significativa del impacto medioambiental del cuero se encuentra en los procedimientos de fabricación, al pasar de un pellejo a un cuero acabado. A este respecto, lo que debe determinar qué tan ecológico es un cuero es la práctica de protección medioambiental de agentes de curtición junto con la selección química. Según el modelo adoptado por algunas de las principales marcas mundiales que han estado trabajando en estos problemas, pueden identificarse las siguientes áreas de fabricación de cuero que tienen el posible impacto más significativo: gestión de sustancias restringidas, consumo de energía, emisiones atmosféricas, gestión de residuos (peligrosos y no peligrosos), consumo de agua, control de los procedimientos de fabricación, tratamiento de efluentes, gestión del cromo y trazabilidad del material.

Por consiguiente, existe la necesidad de nuevos procedimientos que aborden los problemas anteriores en la mayor medida posible y, en particular, reduzcan los desechos, reduzcan la energía y el consumo de agua, y eviten o reduzcan el uso de sustancias restringidas. El procedimiento de la presente invención reemplaza el uso de agentes de curtición aplicando materias colorantes reactivas que actúan simultáneamente como agente de curtición e imparten color a la materia prima fibrosa que contiene colágeno. Según el procedimiento de la presente invención, se logra la curtición y tinción junto con un buen agotamiento, buen rendimiento de fijación y buenas propiedades de eliminación por lavado de las materias colorantes no fijadas. Pueden completarse dos aspectos mediante el procedimiento de la presente invención con una única etapa usando eficazmente los mismos sitios reactivos en el colágeno para una dualidad de propósito. Al mismo tiempo se aumenta la estabilidad hidrotérmica hasta el nivel deseado. Los productos fibrosos teñidos y curtidos cumplen las demandas de alta calidad en cuanto a intensidad y solidez del color, y estabilidad frente a la migración, por mencionar específicamente solidez al frotamiento, solidez a la humedad y a la transpiración, y solidez a la migración.

Por consiguiente, la presente invención se refiere a un procedimiento para la curtición y tinción simultáneas de material fibroso que contiene colágeno, en el que dicho material se trata con un licor que contiene al menos una materia colorante reactiva seleccionada del grupo de fórmula (1) y (2)



y



en las que

A₁, A₂ y A₃ son cada uno independientemente de los otros el radical de un cromóforo monoazoico, poliazoico, azoico complejo con metal, de antraquinona, de ftalocianina, de formazano o de dioxazina que tiene al menos un grupo sulfo,

B es un miembro de puente orgánico,

Q₁, Q₂, Q₃ y Q₄ son cada uno independientemente de los otros hidrógeno o alquilo C₁-C₄ no sustituido o sustituido,

G₁ y G₂ son halógeno, 3-carboxipiridin-1-ilo o 3-carbamoilpiridin-1-ilo,

(Z₁)₂₋₃ son de 2 a 3 radicales reactivos con fibras idénticos o diferentes,

Z₂ y Z₃ son cada uno independientemente entre sí radicales reactivos con fibras idénticos o diferentes, y b es el número 0 ó 1.

En el contexto de la presente invención, "material fibroso que contiene colágeno" debe entenderse como una tripa, un pellejo o una piel con su estructura fibrosa original más o menos intacta, incluyendo el serraje de una piel de animal, por ejemplo, la parte inferior de la piel de animal para fabricar cuero agamuzado. Además, incluye material fibroso de colágeno a partir de cualquier otra fuente de colágeno adecuada, por ejemplo, colágeno residual/de mala calidad, tal como desechos y virutas generados en la producción de cuero, o a partir de otras fuentes de colágeno naturales o sintéticas. Dicho material fibroso de colágeno a partir de cualquier otra fuente de colágeno adecuada se trata según el procedimiento de la presente invención o bien antes o bien después de reformarlo para dar materiales y fibras similares a láminas adecuados para su procesamiento posterior para producir, por ejemplo, material similar a cuero aglomerado y cuero cohesionado por chorro de agua.

El procedimiento de la presente invención puede llevarse a cabo con una o más de una, por ejemplo, dos, tres o más materias colorantes reactivas seleccionadas del grupo de fórmula (1) y (2). Las dos, tres o más materias colorantes reactivas pueden seleccionarse o bien del grupo de materias colorantes definidas por la fórmula genérica (1), o bien del grupo de materias colorantes definidas por la fórmula genérica (2), o bien del grupo más grande de materias colorantes definidas por la fórmula genérica (1) y la fórmula genérica (2).

Según una realización determinada, el procedimiento de la presente invención se lleva a cabo con al menos una materia colorante reactiva de fórmula (1).

Los radicales alquilo C₁-C₄ en Q₁, Q₂, Q₃ y Q₄ en el colorante reactivo de fórmula (2) son de cadena lineal o ramificados. Los radicales alquilo C₁-C₄ pueden estar adicionalmente sustituidos, por ejemplo, con hidroxilo, sulfo, sulfato, ciano o carboxilo. Pueden mencionarse los siguientes radicales a modo de ejemplo: metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, sec-butilo y terc-butilo, y también los radicales sustituidos con hidroxilo, sulfo, sulfato, ciano o carboxilo correspondientes. Como sustituyentes preferidos son hidroxilo, sulfo y sulfato, especialmente hidroxilo y sulfato, y preferiblemente hidroxilo.

Q₁ y Q₄ son preferiblemente hidrógeno o alquilo C₁-C₄, especialmente hidrógeno.

Q₂ y Q₃ son preferiblemente cada uno independientemente entre sí hidrógeno o alquilo C₁-C₄ no sustituido o sustituido con hidroxilo, sulfo, sulfato, ciano o carboxilo. Según una realización de interés, uno de los radicales Q₂ y Q₃ es alquilo C₁-C₄ sustituido con hidroxilo, sulfo, sulfato, ciano o carboxilo y el otro de los radicales Q₂ y Q₃ es hidrógeno o alquilo C₁-C₄, especialmente hidrógeno.

Q₂ y Q₃ son de manera especialmente preferible cada uno independientemente entre sí hidrógeno o alquilo C₁-C₄, especialmente hidrógeno.

G₁ y G₂ son preferiblemente cada uno independientemente entre sí halógeno, por ejemplo, cloro o flúor, y especialmente cloro.

Los siguientes entran en consideración como miembros de puente orgánicos B, por ejemplo: radicales alquilenos C₂-C₁₂, especialmente radicales alquilenos C₂-C₆, que pueden estar interrumpidos por 1, 2 ó 3 miembros del grupo -NH-, -N(CH₃)- y -O-, especialmente -O-, y que no están sustituidos o que están sustituidos con hidroxilo, sulfo, sulfato, ciano o carboxilo;

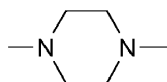
siendo los sustituyentes preferidos de los radicales alquilenos mencionados para B hidroxilo, sulfo y sulfato, especialmente hidroxilo;

radicales cicloalquilenos C₅-C₉, tales como radicales ciclohexileno, que no están sustituidos o que están sustituidos con alquilo C₁-C₄, alcoxilo C₁-C₄, alcanoilamino C₂-C₄, sulfo, halógeno o carboxilo, especialmente con alquilo C₁-C₄;

radicales metileno-ciclohexileno-metileno que no están sustituidos o que están sustituidos en el anillo de ciclohexileno con alquilo C₁-C₄;

alquilen C₁-C₆-fenileno, o preferiblemente fenileno, que no está sustituido o que está sustituido con alquilo C₁-C₄, alcoxilo C₁-C₄, alcanoilamino C₂-C₄, sulfo, halógeno o carboxilo, preferiblemente sulfo.

Como radical de fórmula -N(Q₂)-B-N(Q₃)- también es adecuado un radical de la fórmula



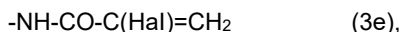
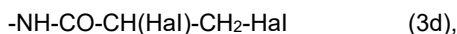
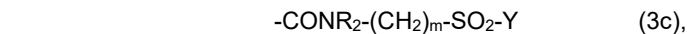
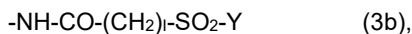
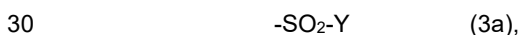
5 Preferiblemente, B es un radical alquileo C₂-C₁₂ que puede estar interrumpido por 1, 2 ó 3 miembros del grupo -NH-, -N(CH₃)- y -O-, especialmente -O-, y que no está sustituido o que está sustituido con hidroxilo, sulfo, sulfato, ciano o carboxilo; o un radical fenileno que no está sustituido o que está sustituido con alquilo C₁-C₄, alcoxilo C₁-C₄, alcanoilamino C₂-C₄, sulfo, halógeno o carboxilo.

10 B es especialmente un radical alquileo C₂-C₆, que puede estar interrumpido por 1, 2 ó 3 miembros -O- y que no está sustituido o que está sustituido con hidroxilo, o fenileno sustituido con uno o dos grupos sulfo.

15 En el campo de colorantes textiles reactivos con fibras se conocen generalmente los radicales reactivos con fibras Z₁, Z₂ y Z₃, y debe entenderse que significan aquellos que pueden reaccionar con los grupos hidroxilo de la celulosa, los grupos amino, carboxilo, hidroxilo y tiol en algodón y seda para formar enlaces químicos covalentes. Los radicales reactivos con fibras se unen, por regla general, al radical cromóforo A₁, A₂ y A₃ directamente o mediante un miembro de puente. Radicales reactivos con fibras Z₁, Z₂ y Z₃ adecuados son, por ejemplo, aquellos que contienen al menos un sustituyente que puede escindirse en un radical alifático, aromático o heterocíclico, o en los que los radicales mencionados contienen un radical que puede reaccionar con el material de fibra, por ejemplo, un radical vinilo. Tales radicales reactivos con fibras se conocen *per se* y se describen un gran número de los mismos, por ejemplo, en Venkataraman "The Chemistry of Synthetic Dyes" volumen 6, páginas 1-209, Academic Press, Nueva York, Londres 1972 o en los documentos EP-A 625 549 y US-A 5 684 138.

20 La materia colorante de fórmula (1) contiene 2 ó 3 radicales reactivos con fibras idénticos o diferentes Z₁. Preferiblemente, los radicales reactivos con fibras Z₁ se unen al radical cromóforo A₁ en una configuración estérica que permite reticular eficazmente la matriz de colágeno, es decir, los radicales reactivos con fibras Z₁ están alejados entre sí para reaccionar eficazmente en sitios alejados de la matriz de colágeno.

25 Preferiblemente, radicales reactivos con fibras Z₁, Z₂ y Z₃ son cada uno independientemente de los otros un radical de la fórmula



o



45 en las que

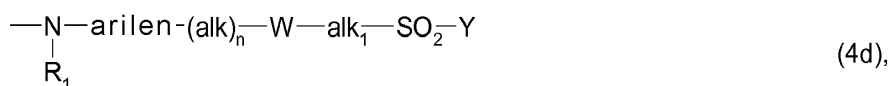
Hal es cloro o bromo;

X₁ es halógeno, 3-carboxipiridin-1-ilo o 3-carbamoilpiridin-1-ilo;

50 T₁ tiene independientemente el significado de X₁, o es un sustituyente que no es reactivo con fibras, o un radical reactivo con fibras de la fórmula



5



10

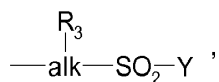


en las que

15 R₁, R_{1a} y R_{1b} son cada uno independientemente entre sí hidrógeno o alquilo C₁-C₄,

R₂ es hidrógeno, alquilo C₁-C₄ que no está sustituido o que está sustituido con hidroxilo, sulfo, sulfato, carboxilo o ciano, o un radical

20



R₃ es hidrógeno, hidroxilo, sulfo, sulfato, carboxilo, ciano, halógeno, alcocarbonilo C₁-C₄, alcanoiloxilo C₁-C₄, carbamilo o el grupo -SO₂-Y,

25 alk y alk₁ son independientemente entre sí alquilenos C₁-C₆ lineal o ramificado,

arilen es un radical fenileno o naftileno que no está sustituido o que está sustituido con sulfo, carboxilo, alquilo C₁-C₄, alcoxilo C₁-C₄ o halógeno,

30 Q es un radical -O- o -NR₁-, en el que R₁ es tal como se definió anteriormente,

W es un grupo -SO₂-NR₂-, -CONR₂- o -NR₂CO-, en los que R₂ es tal como se definió anteriormente,

35 Y es vinilo o un radical -CH₂-CH₂-U y U es un grupo que puede escindirse en condiciones alcalinas,

Y₁ es un grupo -CH(Hal)-CH₂-Hal o -C(Hal)=CH₂ y Hal es cloro o bromo, y

l y m son independientemente entre sí un número entero desde 1 hasta 6 y n es el número 0 ó 1; y

40 X₂ es halógeno o alquilsulfonilo C₁-C₄;

X₃ es halógeno o alquilo C₁-C₄; y

45 T₂ es hidrógeno, ciano o halógeno.

Un grupo U que puede escindirse en condiciones alcalinas es, por ejemplo, -Cl, -Br, -F, -OSO₃H, -SSO₃H, -OCO-CH₃, -OPO₃H₂, -OCO-C₆H₅, -OSO₂-alquilo C₁-C₄ u -OSO₂-N(alquil C₁-C₄)₂. U es preferiblemente un grupo de la fórmula -Cl, -OSO₃H, -SSO₃H, -OCO-CH₃, -OCO-C₆H₅ u -OPO₃H₂, en particular -Cl u -OSO₃H, y de manera particularmente preferible -OSO₃H.

50 Ejemplos de radicales Y adecuados son, por consiguiente, vinilo, β-bromo- o β-cloroetilo, β-acetoxietilo, β-

benzoiloxietilo, β -fosfatoetilo, β -sulfatoetilo y β -tiosulfatoetilo. Y es preferiblemente vinilo, β -cloroetilo o β -sulfatoetilo, y en particular vinilo o β -sulfatoetilo.

5 R₁, R_{1a} y R_{1b} son preferiblemente cada uno independientemente entre sí hidrógeno, metilo o etilo, y de manera particularmente preferible hidrógeno.

R₂ es preferiblemente hidrógeno o alquilo C₁-C₄, tal como metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, sec-butilo o terc-butilo, y de manera particularmente preferible hidrógeno, metilo o etilo. R₂ es de manera particularmente preferible hidrógeno.

10 R₃ es preferiblemente hidrógeno.

l y m son de manera preferible independientemente entre sí el número 2, 3 ó 4, y de manera particularmente preferible el número 2 ó 3.

15 De manera especialmente preferible, l es el número 3 y m es el número 2.

Sustituyentes T₁ que no son reactivos con fibras son, por ejemplo, los siguientes radicales: hidroxilo;

20 alcoxilo C₁-C₄, por ejemplo, metoxilo, etoxilo, n- o isopropoxilo o n-, sec-, iso- o terc-butoxilo, en particular metoxilo o etoxilo; los radicales mencionados no están sustituidos o están sustituidos en el resto alquilo, por ejemplo, con alcoxilo C₁-C₄, hidroxilo, sulfo o carboxilo;

25 alquiltio C₁-C₄, por ejemplo, metiltio, etiltio, n- o isopropiltio o n-butiltio; los radicales mencionados no están sustituidos o están sustituidos en el resto alquilo, por ejemplo, con alcoxilo C₁-C₄, hidroxilo, sulfo o carboxilo;

amino;

30 morfolino;

N-mono- o N,N-di-alquilamino C₁-C₆, preferiblemente N-mono- o N,N-di-alquilamino C₁-C₄; los radicales mencionados no están sustituidos, no están interrumpidos o están interrumpidos en el resto alquilo por oxígeno o están sustituidos en el resto alquilo, por ejemplo, con alcanoilamino C₂-C₄,

35 alcoxilo C₁-C₄, hidroxilo, sulfo, sulfato, carboxilo, ciano, carbamoilo o sulfamoilo; ejemplos son N-metilamino, N-etilamino, N-propilamino, N,N-di-metilamino o N,N-di-etilamino, N- β -hidroxietilamino, N,N-di- β -hidroxietilamino, N-2-(β -hidroxietoxi)etilamino, N-2-[2-(β -hidroxietoxi)etoxi]etilamino, N- β -sulfatoetilamino, N- β -sulfoetilamino, N-carboximetilamino, N- β -carboxietilamino, N- α,β -dicarboxietilamino, N- α,γ -dicarboxipropilamino, N-etil-N- β -hidroxietilamino o N-metil-N- β -hidroxietilamino; cicloalquilamino C₅-C₇, por ejemplo, ciclohexilamino, que incluye tanto los radicales no sustituidos como los radicales sustituidos en el anillo de cicloalquilo, por ejemplo, con alquilo C₁-C₄, en particular metilo, o carboxilo;

45 fenilamino o N-(alquil C₁-C₄)-N-fenilamino, que incluye tanto los radicales no sustituidos como los radicales sustituidos en el anillo de fenilo, por ejemplo, con alquilo C₁-C₄, alcoxilo C₁-C₄, alcanoilamino C₂-C₄, carboxilo, carbamoilo, sulfo o halógeno, por ejemplo, 2-, 3- ó 4-clorofenilamino, 2-, 3- ó 4-metilfenilamino, 2-, 3- ó 4-metoxifenilamino,

50 2-, 3- ó 4-sulfofenilamino, disulfofenilamino o 2-, 3- ó 4-carboxifenilamino; naftilamino que no está sustituido o que está sustituido en el anillo de naftilo, por ejemplo, con sulfo, preferiblemente los radicales sustituidos con de 1 a 3 grupos sulfo, por ejemplo, 1- ó 2-naftilamino, 1-sulfo-2-naftilamino, 1,5-disulfo-2-naftilamino o 4,8-disulfo-2-naftilamino; o

Bencilamino que no está sustituido o que está sustituido en el resto fenilo, por ejemplo, con alquilo C₁-C₄, alcoxilo C₁-C₄, carboxilo, sulfo o halógeno.

55 Un radical T₁ que no es reactivo con fibras es preferiblemente alcoxilo C₁-C₄; alquiltio C₁-C₄; hidroxilo; amino; N-mono- o N,N-di-alquilamino C₁-C₄ que están opcionalmente sustituidos en el resto alquilo con hidroxilo, sulfato o sulfo; morfolino; fenilamino o N-(alquil C₁-C₄)-N-fenilamino que no están sustituidos o que están sustituidos en el anillo de fenilo con sulfo, carboxilo, acetilamino, cloro, metilo o metoxilo y en los que el alquilo no está sustituido o está sustituido con hidroxilo, sulfo o sulfato, o naftilamino que no está sustituido o que está sustituido con de 1 a 3 grupos sulfo.

65 Radicales T₁ que no son reactivos con fibras particularmente preferidos son amino, N-metilamino, N-etilamino, N- β -hidroxietilamino, N-metil-N- β -hidroxietilamino, N-etil-N- β -hidroxietilamino, N,N-di- β -hidroxietilamino, N- β -sulfatoetilamino, N- β -sulfoetilamino, morfolino, 2-, 3- ó 4-carboxifenilamino, 2-, 3- ó 4-sulfofenilamino o N-(alquil C₁-

C₄)-N-fenilamino.

X₁ es preferiblemente halógeno, por ejemplo, flúor o cloro, y de manera particularmente preferible cloro.

5 Halógeno T₂, X₂ y X₃ son, por ejemplo, flúor, cloro o bromo, en particular cloro o flúor.

Alquilsulfonilo C₁-C₄ X₂ es, por ejemplo, etilsulfonilo o metilsulfonilo, y en particular metilsulfonilo.

10 Alquilo C₁-C₄ X₃ es, por ejemplo, metilo, etilo, n- o iso-propilo o n-, iso o terc-butilo, y en particular metilo.

X₂ y X₃ son de manera preferible independientemente entre sí cloro o flúor.

T₂ es preferiblemente ciano o cloro.

15 Hal es preferiblemente bromo.

alk y alk₁ son independientemente entre sí, por ejemplo, un radical metileno, etileno, 1,3-propileno, 1,4-butileno, 1,5-pentileno o 1,6-hexileno, o isómeros ramificados de los mismos.

20 alk y alk₁ son preferiblemente cada uno independientemente entre sí un radical alquileo C₁-C₄, y de manera particularmente preferible un radical etileno o radical propileno.

25 arilen es preferiblemente un radical 1,3- ó 1,4-fenileno que no está sustituido o que está sustituido, por ejemplo, con sulfo, metilo, metoxilo o carboxilo, y de manera particularmente preferible un radical 1,3- ó 1,4-fenileno que no está sustituido.

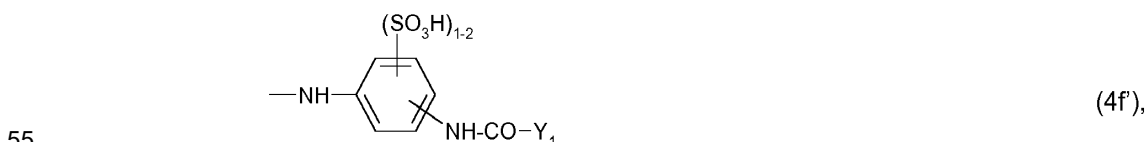
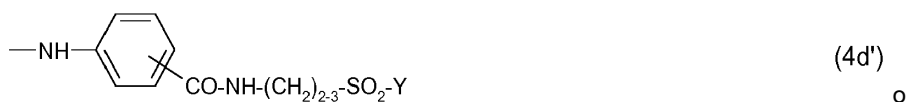
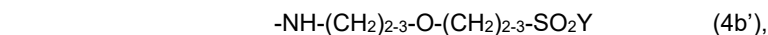
Q es preferiblemente -NH- u -O-, y de manera particularmente preferible -O-.

30 W es preferiblemente un grupo de la fórmula -CONH- o -NHCO-, en particular un grupo de la fórmula -CONH-.

n es preferiblemente el número 0.

35 Los radicales reactivos con fibras de las fórmulas (4a) a (4f) son preferiblemente aquellos en los que W es un grupo de la fórmula -CONH-, R₁, R₂ y R₃ son cada uno hidrógeno, Q es el radical -O- o -NH-, alk y alk₁ son cada uno independientemente entre sí etileno o propileno, arilen es fenileno que no está sustituido o que está sustituido con metilo, metoxilo, carboxilo o sulfo, Y es vinilo o β-sulfatoetilo, Y₁ es -CHBr-CH₂Br o -CBr=CH₂ y n es el número 0.

40 De manera particularmente preferible, los radicales reactivos con fibras Z₁, Z₂ y Z₃ son cada uno independientemente de los otros un radical de la fórmula (3a), (3b) o (3f), en las que Y es vinilo, β-cloroetilo o β-sulfatoetilo, R_{1a} es hidrógeno, l es el número 2 ó 3, X₁ es halógeno, T₁ es alcoxilo C₁-C₄, alquilitio C₁-C₄, hidroxilo, amino, N-mono- o N,N-di-alquilamino C₁-C₄ que no están sustituidos o que están sustituidos en el resto alquilo con hidroxilo, sulfato o sulfo, morfolino, fenilamino o N-(alquil C₁-C₄)-N-fenilamino que no están sustituidos o que están sustituidos en el anillo de fenilo con sulfo, carboxilo, acetilamino, cloro, metilo o metoxilo y en los que el alquilo no está sustituido o está sustituido con hidroxilo, sulfo o sulfato, o naftilamino que no está sustituido o que está sustituido con de 1 a 3 grupos sulfo, o T₁ es un radical reactivo con fibras de la fórmula



en particular (4b') o (4c'), en las que

Y es tal como se definió anteriormente, y

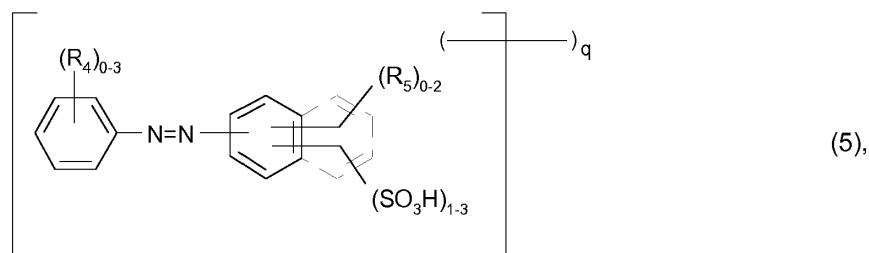
Y₁ es un grupo -CH(Br)-CH₂-Br o -C(Br)=CH₂.

Un radical A₁, A₂ y A₃ como radical de un cromóforo monoazoico, poliazoico, azoico complejado con metal, de antraquinona, de ftalocianina, de formazano o de dioxazina puede tener los sustituyentes habituales en colorantes orgánicos unidos a su estructura base.

Pueden mencionarse los siguientes como ejemplos de sustituyentes en los radicales A₁, A₂ y A₃: grupos alquilo C₁-C₄ que tienen desde 1 hasta 4 átomos de carbono, tales como metilo, etilo, propilo, isopropilo o butilo, siendo posible para los radicales alquilo estar adicionalmente sustituidos, por ejemplo, con hidroxilo, sulfo o sulfato; grupos alcoxilo C₁-C₄ que tienen desde 1 hasta 4 átomos de carbono, tales como metoxilo, etoxilo, propoxilo, isopropoxilo o butoxilo, siendo posible para los radicales alquilo estar adicionalmente sustituidos, por ejemplo, con hidroxilo, sulfo o sulfato; fenilo que no está sustituido o que está sustituido con alquilo C₁-C₄, alcoxilo C₁-C₄, halógeno, carboxilo o sulfo; grupos acilamino que tienen desde 1 hasta 8 átomos de carbono, especialmente grupos alcanoilamino C₂-C₄, por ejemplo, acetilamino o propionilamino; benzoilamino que no está sustituido o que está sustituido en el anillo de fenilo con alquilo C₁-C₄, alcoxilo C₁-C₄, halógeno o sulfo; fenilamino que no está sustituido o que está sustituido en el anillo de fenilo con alquilo C₁-C₄, alcoxilo C₁-C₄, halógeno o sulfo; N,N-di-β-hidroxietilamino; N,N-di-β-sulfatoetilamino; sulfobencilamino; N,N-disulfobencilamino; alcóxicarbonilo C₁-C₄ que tiene desde 1 hasta 4 átomos de carbono en el radical alcoxilo, tal como metóxicarbonilo o etóxicarbonilo; alquilsulfonilo C₁-C₄ que tiene desde 1 hasta 4 átomos de carbono, tal como metilsulfonilo o etilsulfonilo; amino; ciano; halógeno, tal como flúor, cloro o bromo; carbamoilo; N-alquilcarbamoilo que tiene desde 1 hasta 4 átomos de carbono en el radical alquilo, tal como N-metilcarbamoilo o N-etilcarbamoilo; sulfamoilo; N-mono- o N,N-di-alquilsulfamoilo que tienen cada uno desde 1 hasta 4 átomos de carbono, tales como N-metilsulfamoilo, N-etilsulfamoilo, N-propilsulfamoilo, N-isopropilsulfamoilo o N-butilsulfamoilo, siendo posible para los radicales alquilo estar adicionalmente sustituidos, por ejemplo, con hidroxilo o sulfo; N-(β-hidroxietil)-sulfamoilo; N,N-di(β-hidroxietil)sulfamoilo; N-fenilsulfamoilo que no está sustituido o que está sustituido con alquilo C₁-C₄, alcoxilo C₁-C₄, halógeno, carboxilo o sulfo; ureido; hidroxilo; carboxilo; sulfometilo o sulfo.

Preferiblemente, b en la materia colorante de fórmula (2) es el número 1.

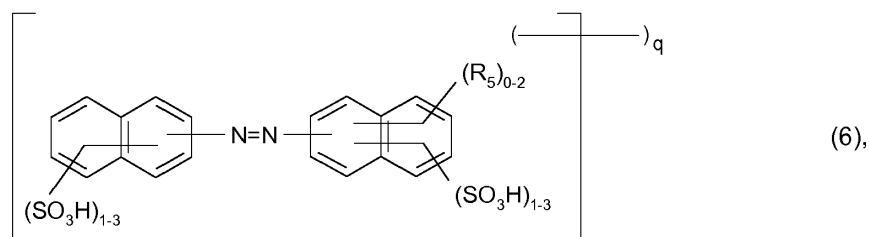
Cuando A₁, A₂ y A₃ son cada uno independientemente de los otros el radical de un cromóforo monoazoico o poliazoico, entran en consideración los siguientes radicales, especialmente:



en la que

(R₄)₀₋₃ indica desde 0 hasta 3 sustituyentes idénticos o diferentes del grupo alquilo C₁-C₄, alcoxilo C₁-C₄, alcanoilamino C₂-C₄, ureido, sulfamoilo, carbamoilo, sulfometilo, halógeno, amino, hidroxilo, carboxilo y sulfo,

(R₅)₀₋₂ indica desde 0 hasta 2 sustituyentes idénticos o diferentes del grupo hidroxilo, amino, N-mono-alquilamino C₁-C₄, N,N-di-alquilamino C₁-C₄, alcanoilamino C₂-C₄ y benzoilamino, y q en la fórmula (5) es el número 2 ó 3, es decir, q representa 2 ó 3 enlaces unidos al cromóforo;

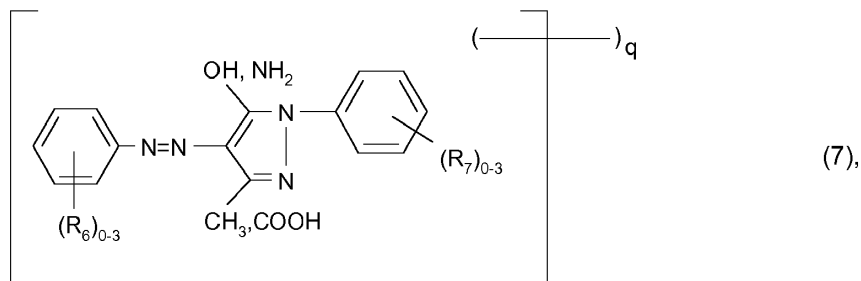


en la que

(R₅)₀₋₂ es tal como se definió anteriormente, y

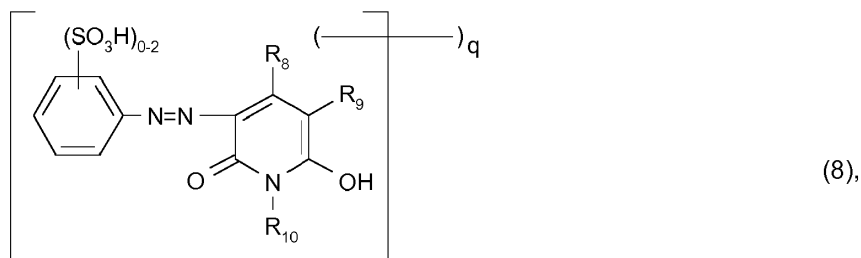
q en la fórmula (6) es el número 2 ó 3, es decir, q representa 2 ó 3 enlaces unidos al cromóforo;

5



en la que

10 (R₆)₀₋₃ y (R₇)₀₋₃ independientemente entre sí indica desde 0 hasta 3 sustituyentes idénticos o diferentes del grupo alquilo C₁-C₄, alcoxilo C₁-C₄, halógeno, carboxilo y sulfo, y q en la fórmula (7) es el número 2 ó 3, es decir, q representa 2 ó 3 enlaces unidos al cromóforo;



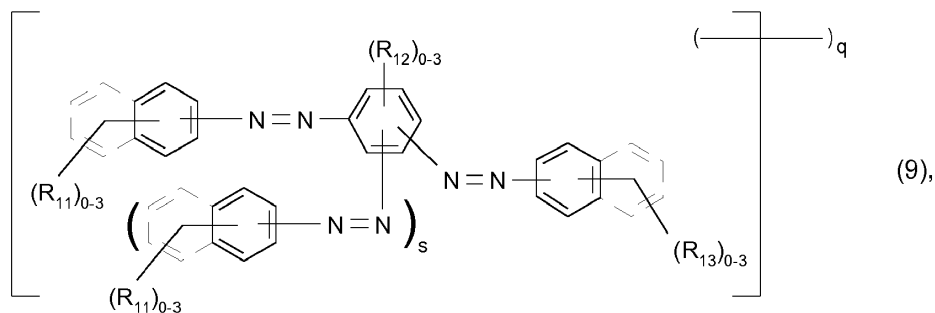
15

en la que

R₈ y R₁₀ son cada uno independientemente entre sí hidrógeno, alquilo C₁-C₄ o fenilo, R₉ es hidrógeno, ciano, carbamoilo o sulfometilo, y

20

q en la fórmula (8) es el número 2 ó 3, es decir, q representa 2 ó 3 enlaces unidos al cromóforo;



25 en la que

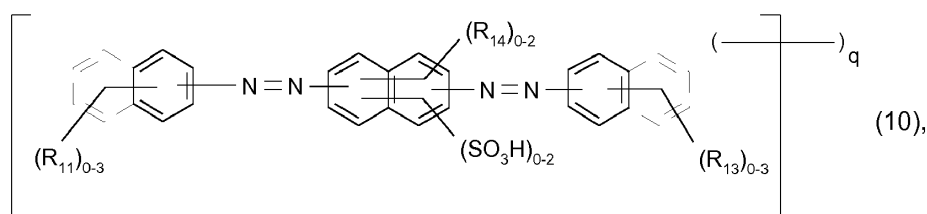
(R₁₁)₀₋₃ es tal como se definió para (R₄)₀₋₃,

30 (R₁₂)₀₋₃ indica desde 0 hasta 3 sustituyentes idénticos o diferentes del grupo alquilo C₁-C₄, alcoxilo C₁-C₄, halógeno, amino, carboxilo y sulfo,

(R₁₃)₀₋₃ es tal como se definió para (R₄)₀₋₃, o R₁₃ es un radical -N=N-Ph, en el que Ph es fenilo que no está sustituido o que está sustituido con alquilo C₁-C₄, alcoxilo C₁-C₄, halógeno, carboxilo o sulfo,

35 s es el número 0 ó 1, y

q en la fórmula (9) es el número 2 ó 3, es decir, q representa 2 ó 3 enlaces unidos al cromóforo;



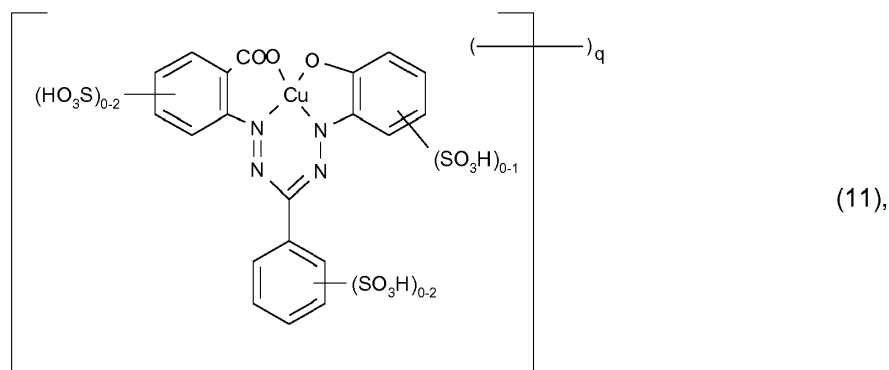
en la que

5 (R₁₁)₀₋₃ y (R₁₃)₀₋₃ son independientemente entre sí tal como se definieron anteriormente,

(R₁₄)₀₋₂ indica desde 0 hasta 2 sustituyentes idénticos o diferentes del grupo alquilo C₁-C₄, alcoxilo C₁-C₄, halógeno, carboxilo, sulfato, hidroxilo, amino, N-mono-alquilamino C₁-C₄, N,N-di-alquilamino C₁-C₄, alcanoilamino C₂-C₄ y benzoilamino, y

10 q en la fórmula (10) es el número 2 ó 3, preferiblemente el número 2, es decir, q representa 2 ó 3 enlaces, preferiblemente 2 enlaces, unidos al cromóforo.

15 Cuando A₁, A₂ y A₃ son cada uno independientemente de los otros el radical de un colorante de formazano, entran en consideración los siguientes radicales, especialmente:



en la que

20 los núcleos de benceno no contienen ningún sustituyente adicional o están sustituidos adicionalmente con alquilo C₁-C₄, alcoxilo C₁-C₄, alquilsulfonilo C₁-C₄, halógeno o carboxilo, y

q es el número 2 ó 3, es decir, q representa 2 ó 3 enlaces unidos al cromóforo.

25 Cuando A₁, A₂ y A₃ son cada uno independientemente de los otros el radical de un colorante de ftalocianina, entran en consideración los siguientes radicales, especialmente:



30 en la que

Pc es el radical de una ftalocianina de metal, especialmente el radical de una ftalocianina de cobre o níquel,

35 W' es -OH y/o -NR₁₆R₁₆', y R₁₆ y R₁₆' son cada uno independientemente entre sí hidrógeno o alquilo C₁-C₄ que no está sustituido o que está sustituido con hidroxilo o sulfato,

R₁₅ es hidrógeno o alquilo C₁-C₄,

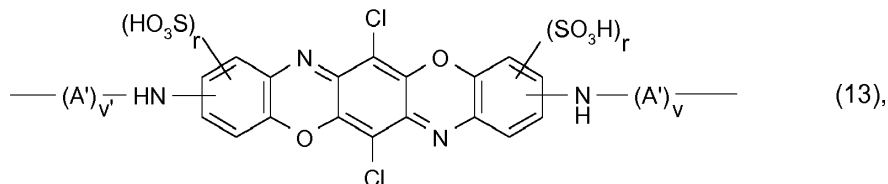
40 A es un radical fenileno que no está sustituido o que está sustituido con alquilo C₁-C₄, alcoxilo C₁-C₄, halógeno,

carboxilo o sulfo, o es un radical alquileo C₂-C₆,

k es de desde 1 hasta 3, y

5 q es el número 2 ó 3, es decir, q representa 2 ó 3 enlaces unidos al cromóforo.

Cuando A₁, A₂ y A₃ son el radical de un colorante de dioxazina, entran en consideración los siguientes radicales, especialmente:



10

en la que

15 A' es un radical fenileno que no está sustituido o que está sustituido con alquilo C₁-C₄, alcoxilo C₁-C₄, halógeno, carboxilo o sulfo, o es un radical alquileo C₂-C₆,

r es independientemente el número 0, 1 ó 2, preferiblemente 0 ó 1, y

20 v y v' son cada uno independientemente entre sí el número 0 ó 1.

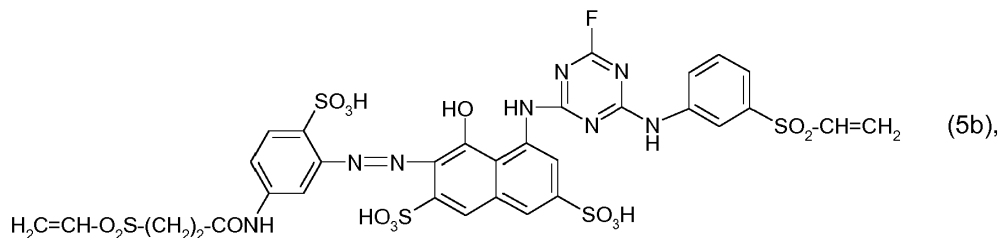
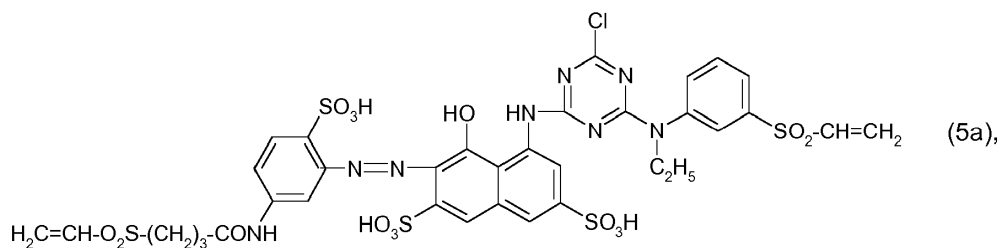
En una realización determinada de la presente invención, A₁, A₂ y A₃ son cada uno independientemente de los otros el radical de un cromóforo monoazoico, poliazoico, azoico complejado con metal, de formazano o de dioxazina.

25 En una realización particular de la presente invención, A₁, A₂ y A₃ son cada uno independientemente de los otros el radical de un cromóforo monoazoico, poliazoico o de dioxazina.

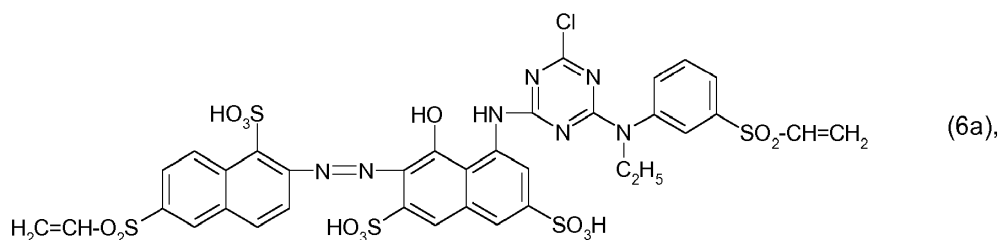
En una realización particularmente preferida de la presente invención, A₁, A₂ y A₃ son cada uno independientemente de los otros el radical de un cromóforo monoazoico o poliazoico. Cromóforos monoazoicos o poliazoicos interesantes son los radicales de fórmula (5), (6), (9) y (10), especialmente los radicales de fórmula (9) y (10).

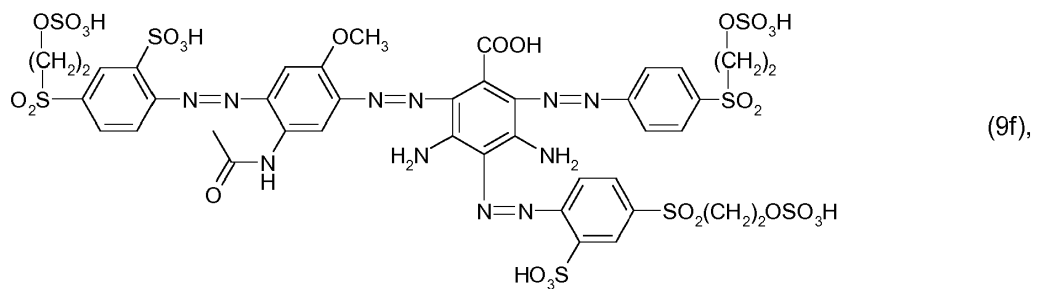
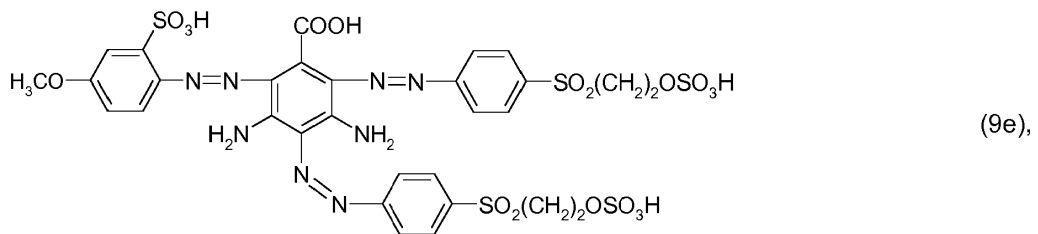
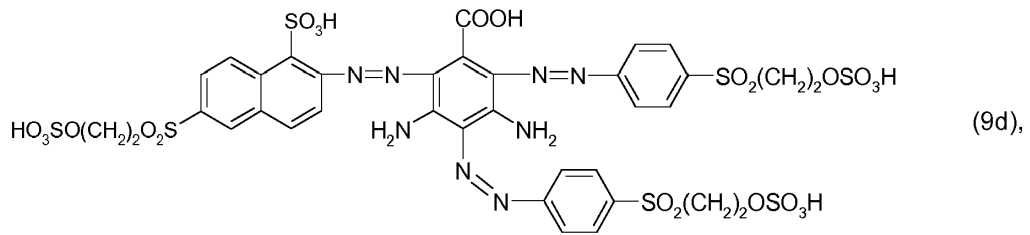
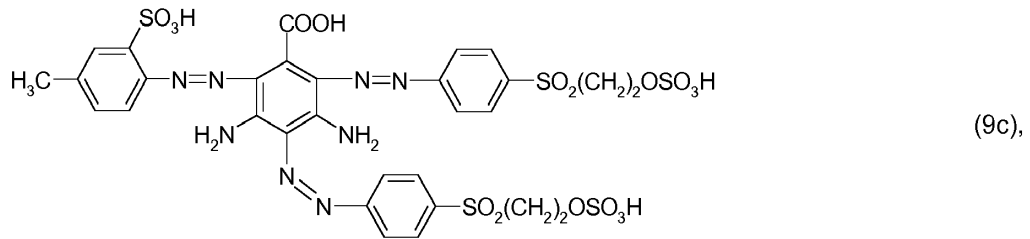
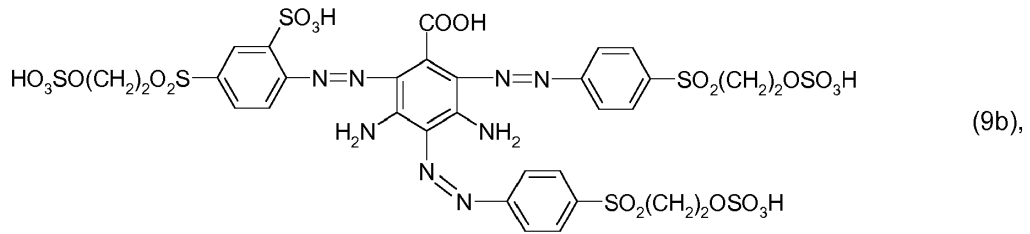
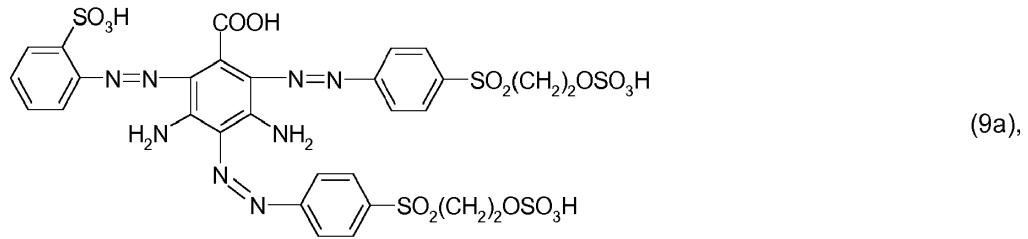
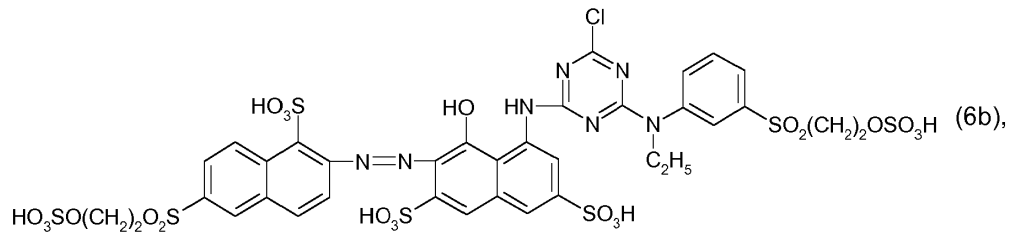
30

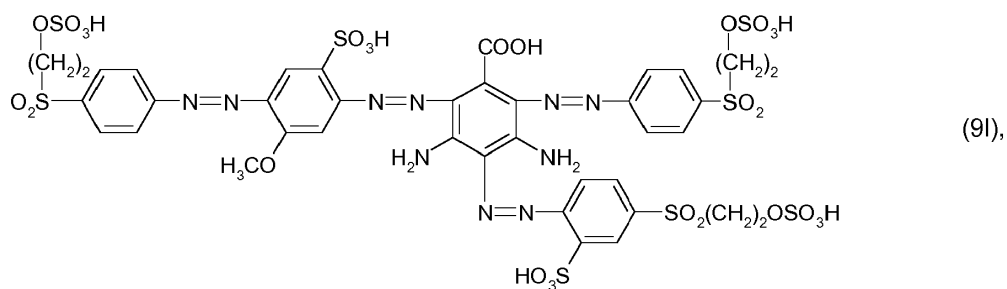
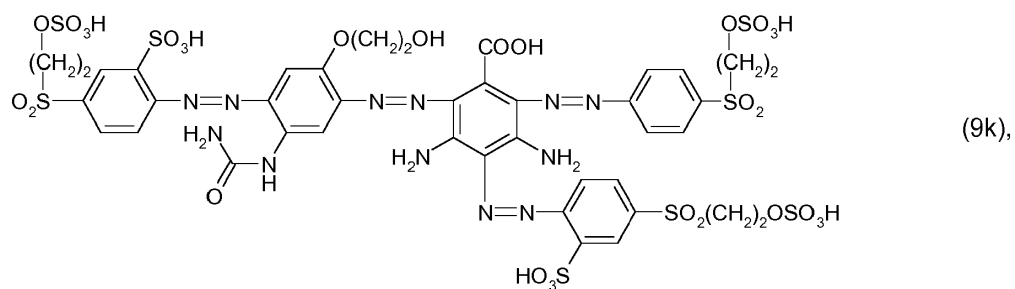
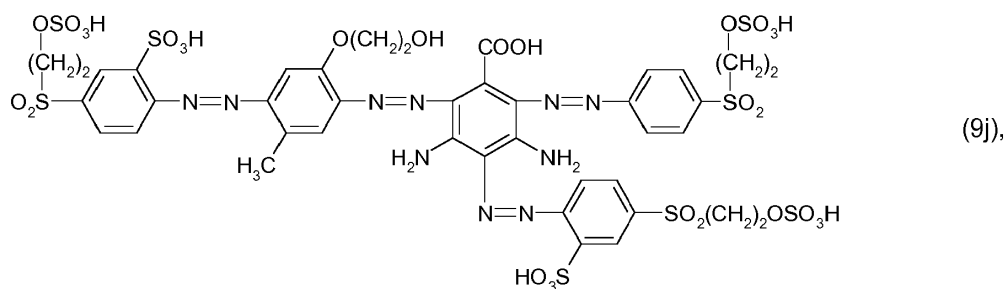
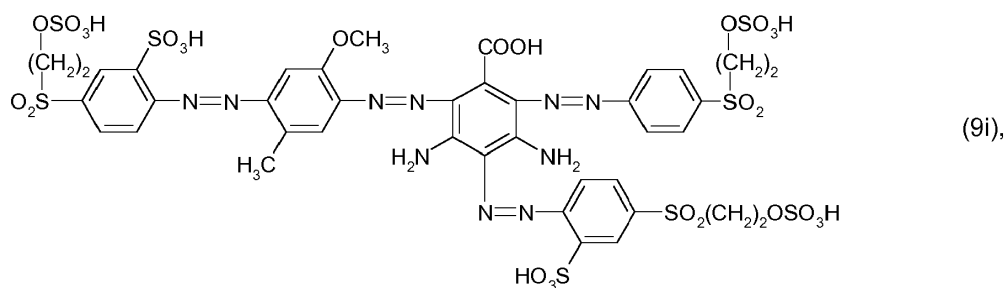
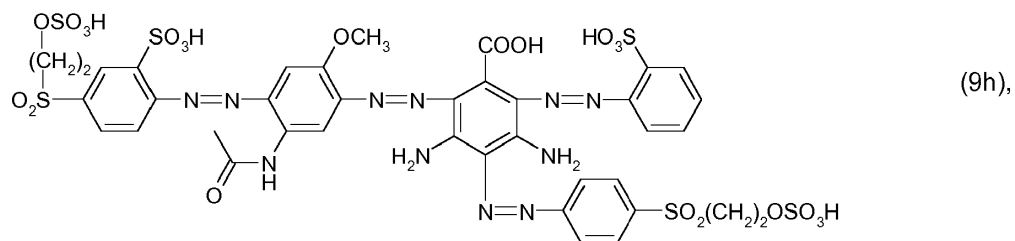
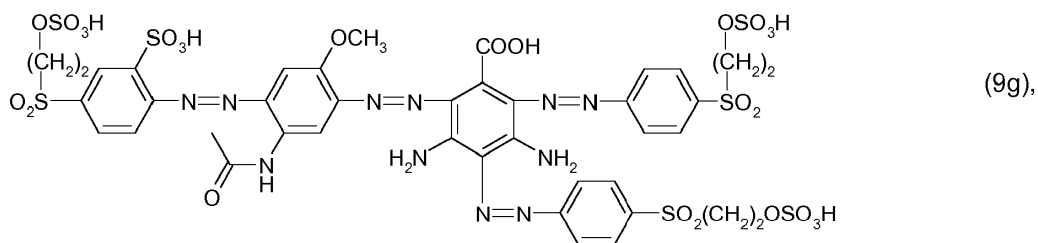
Se concede especial interés a los colorantes reactivos de las fórmulas

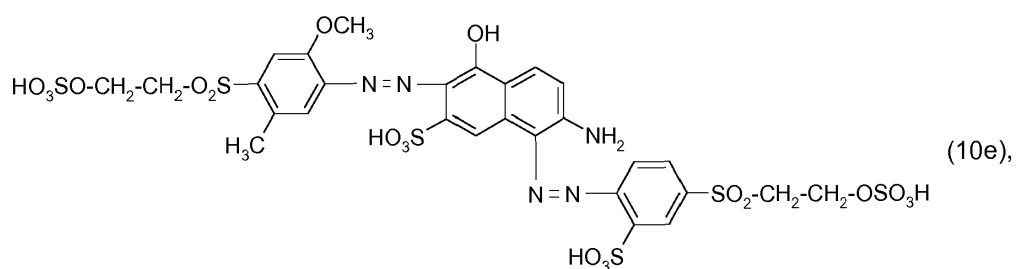
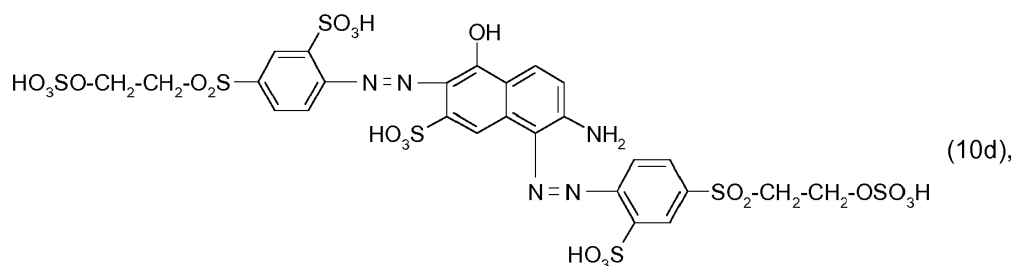
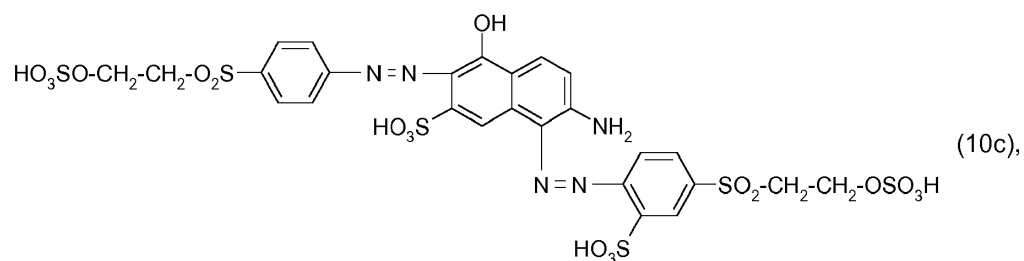
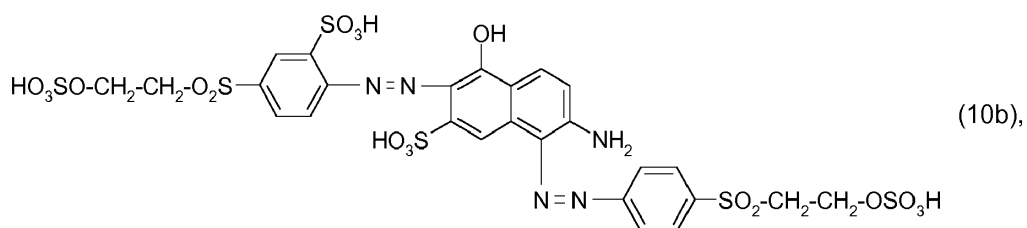
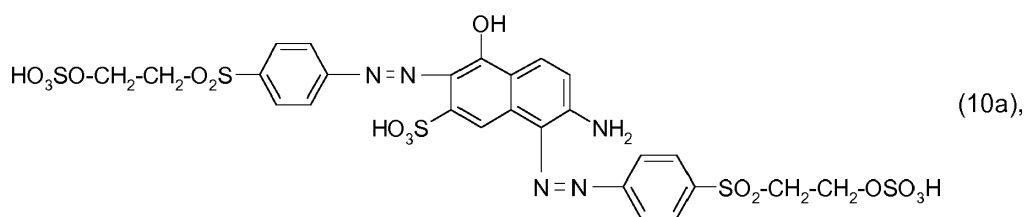
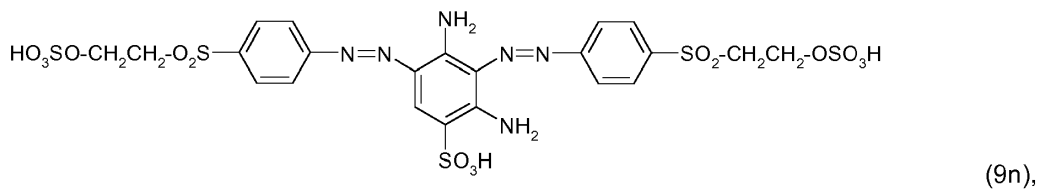
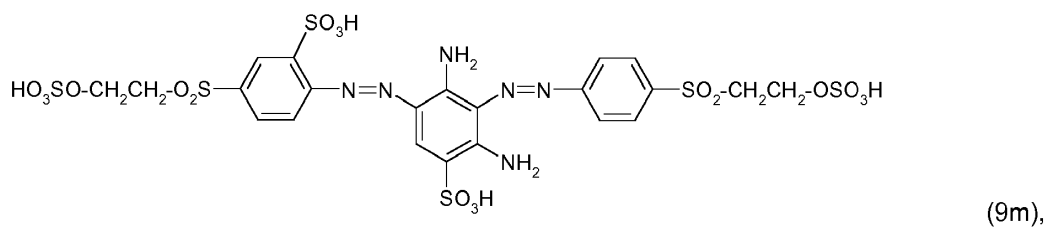


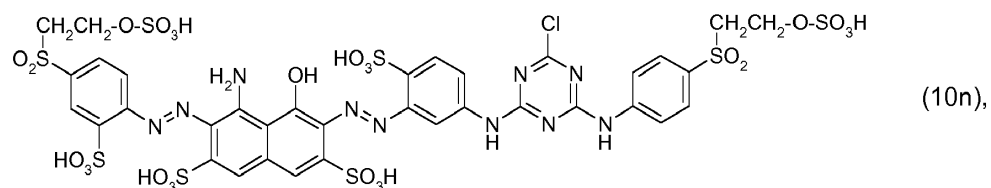
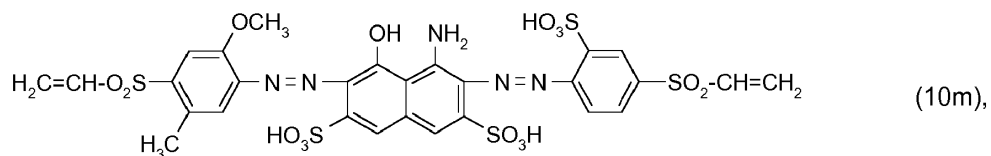
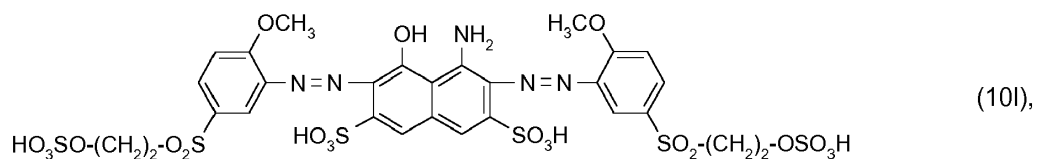
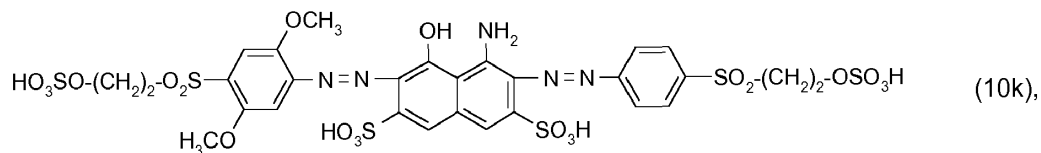
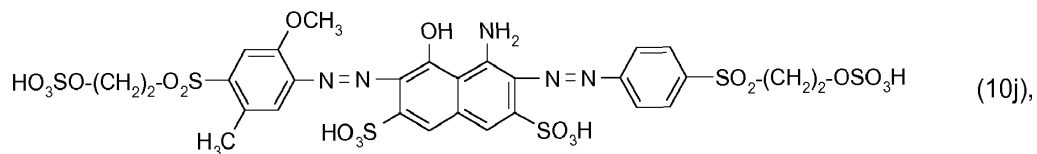
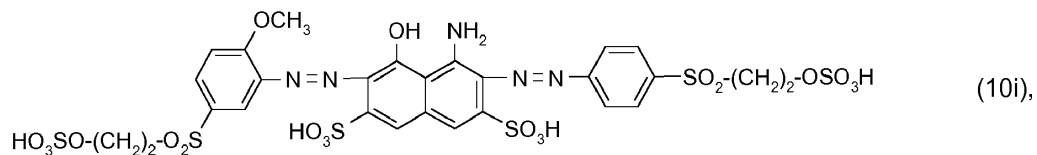
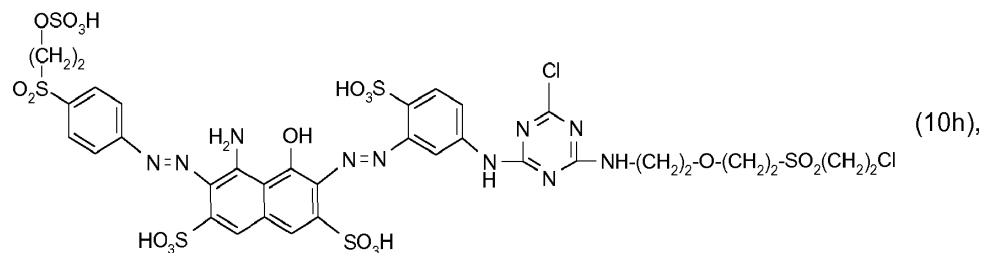
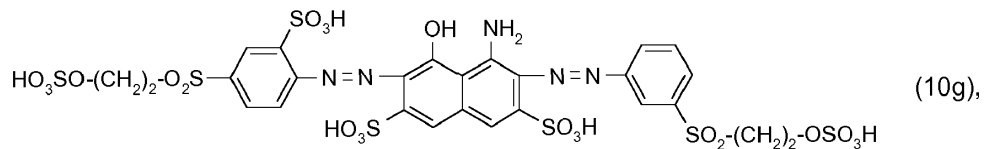
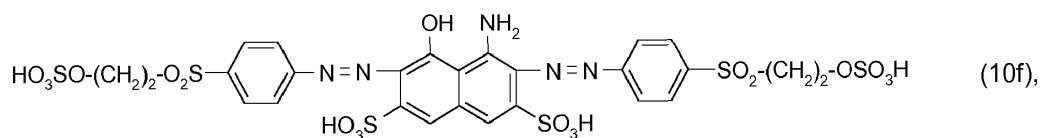
35

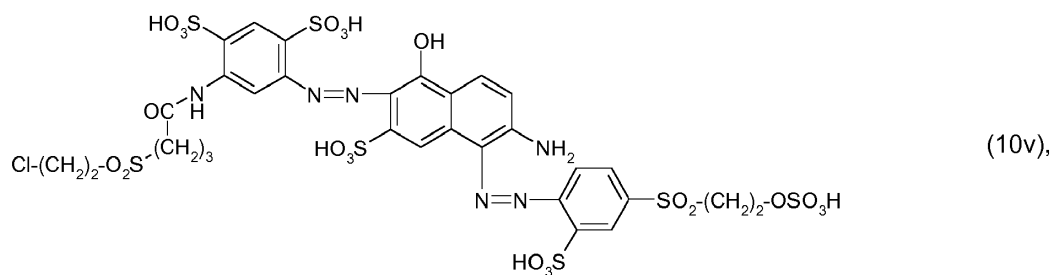
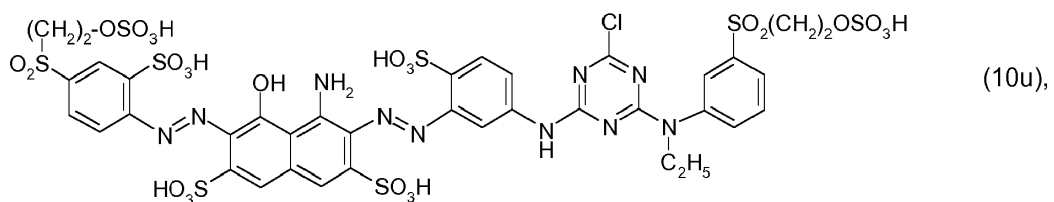
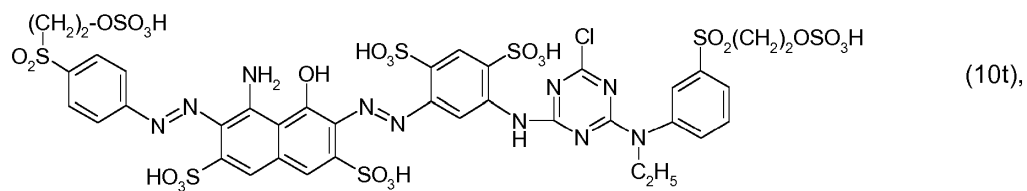
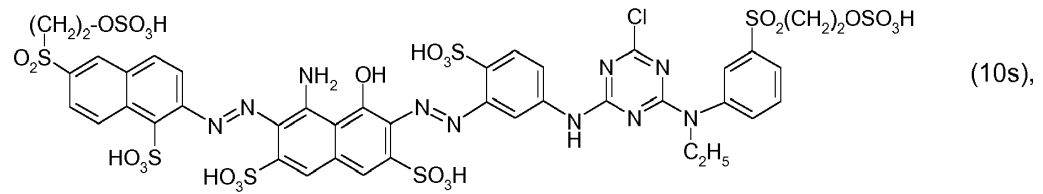
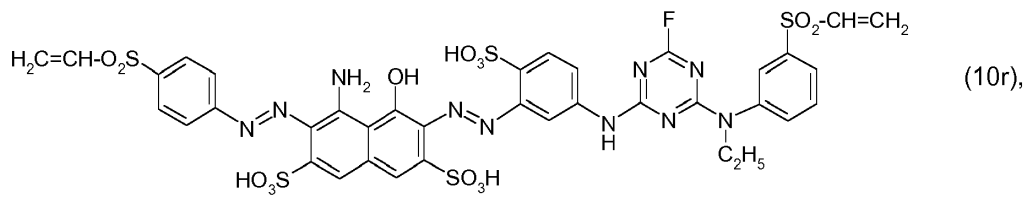
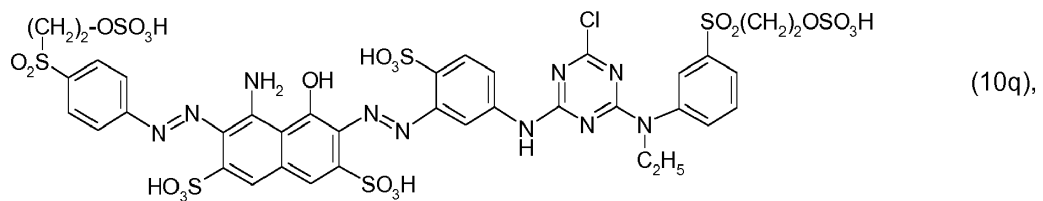
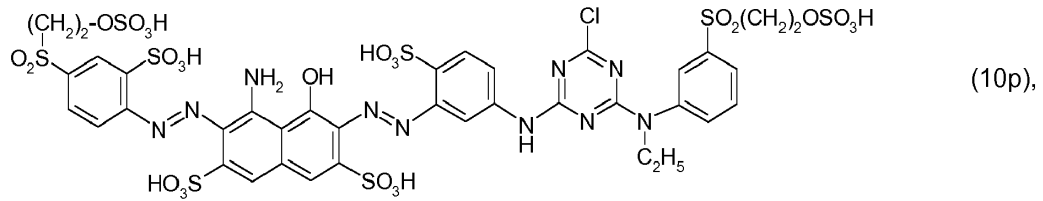
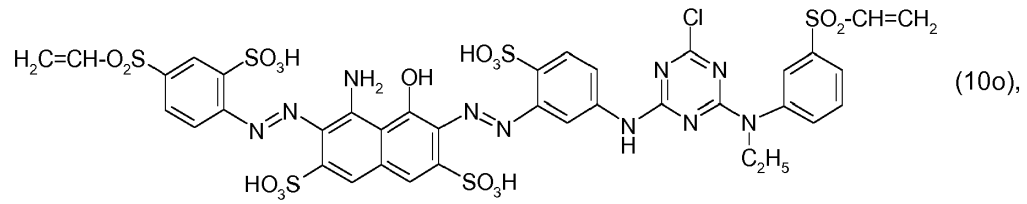


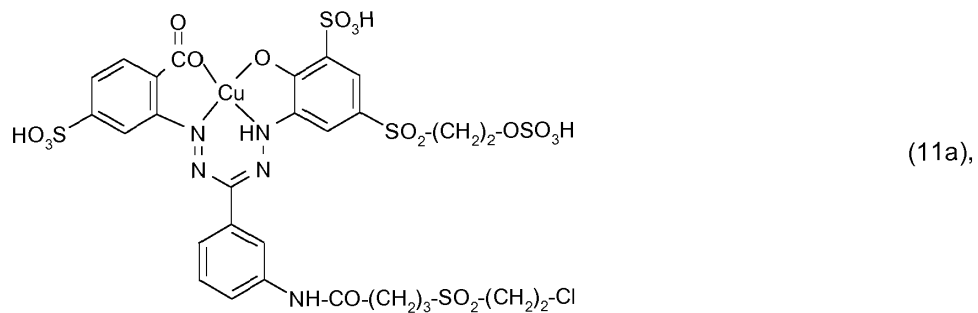
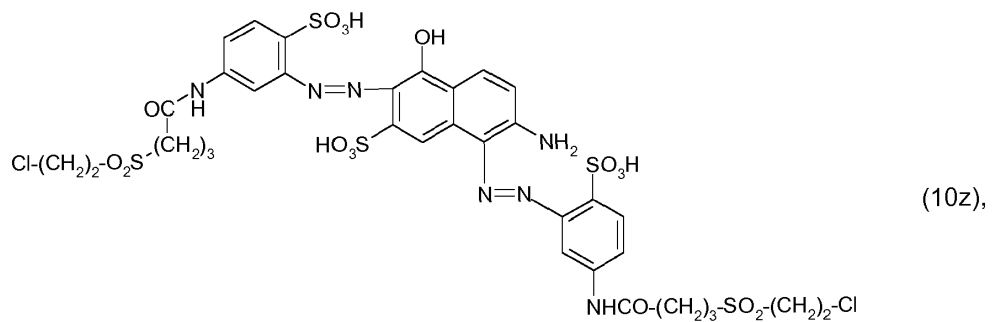
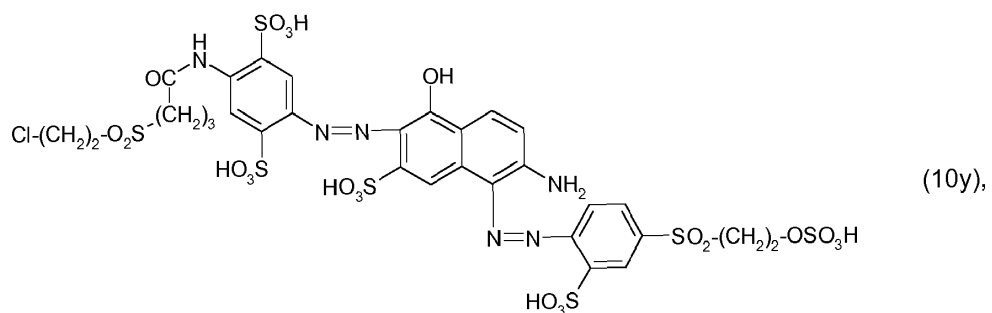
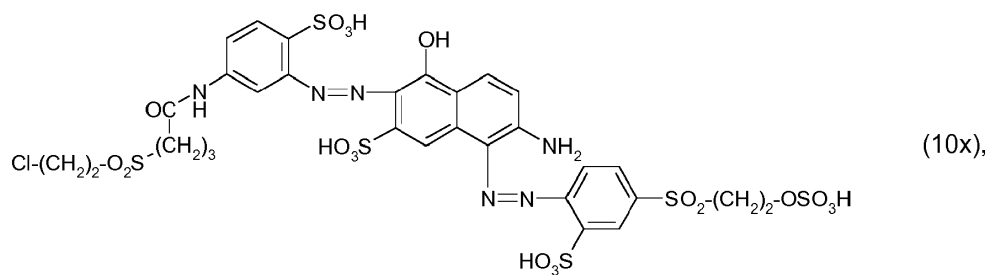
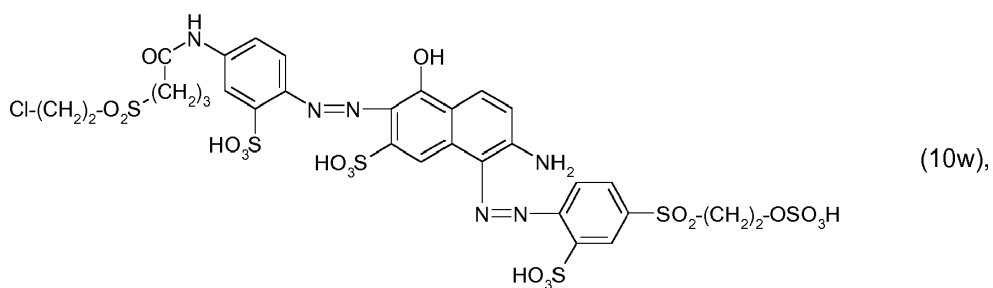


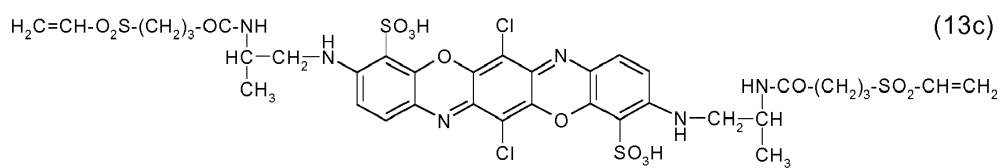
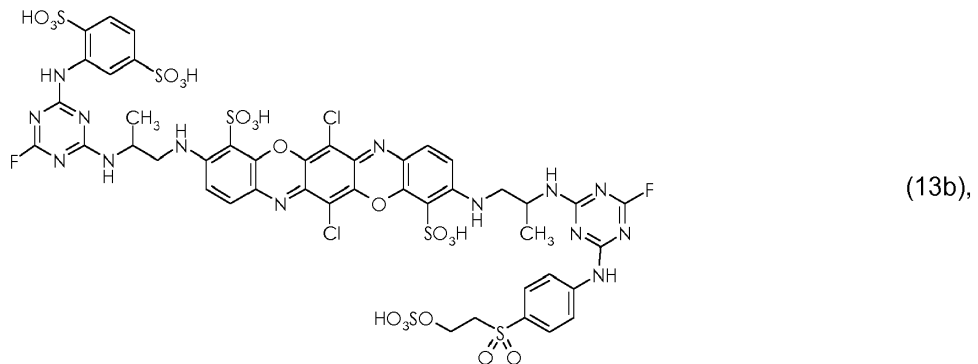
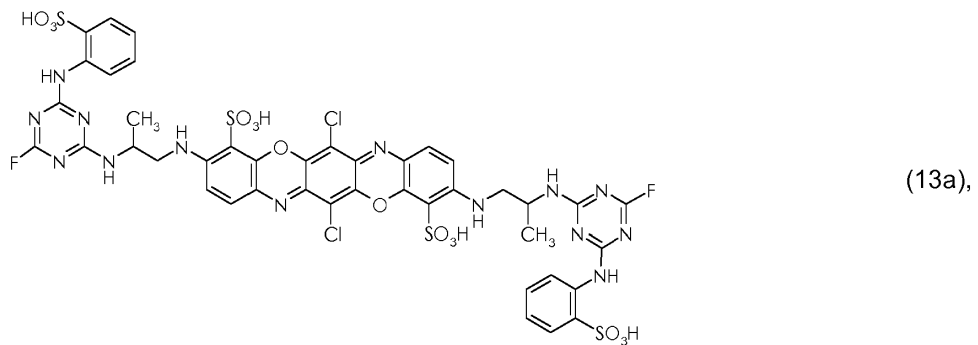
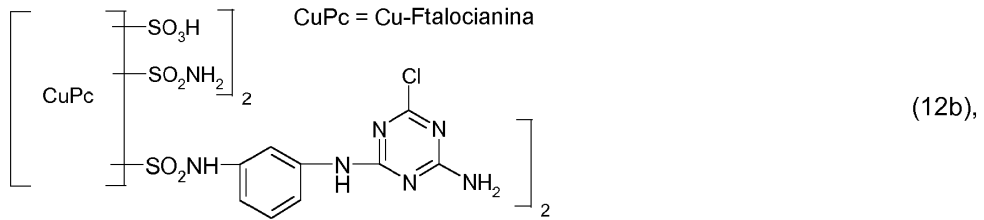
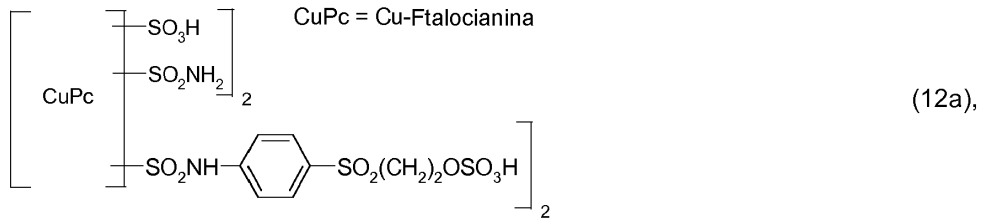
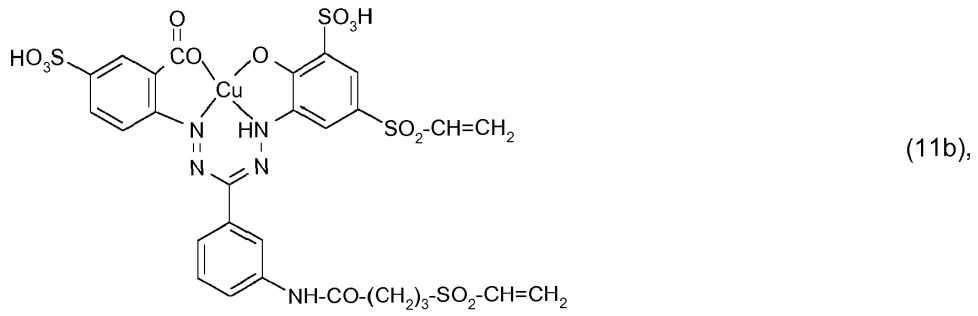


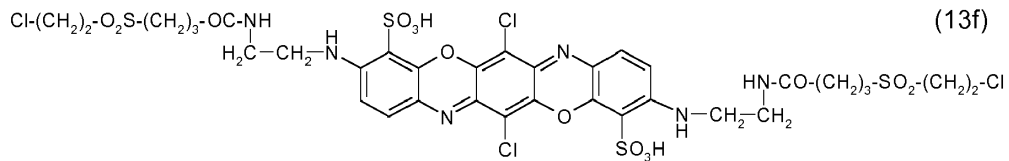
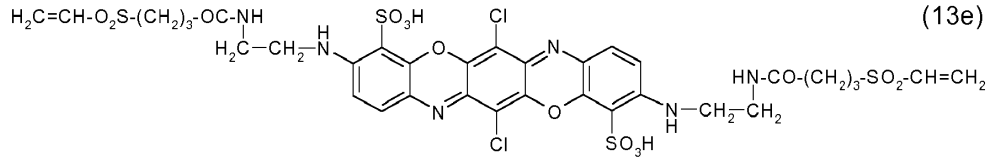
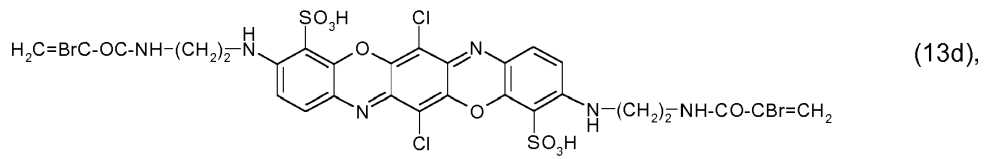




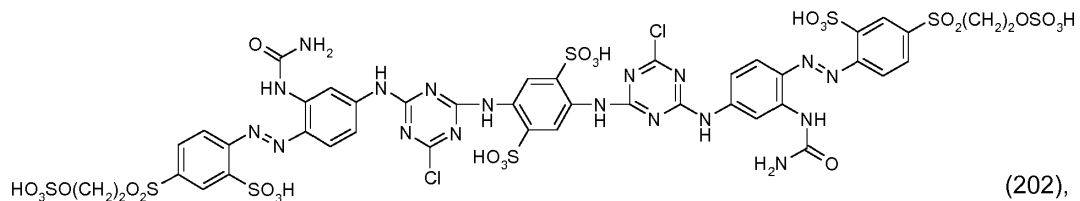
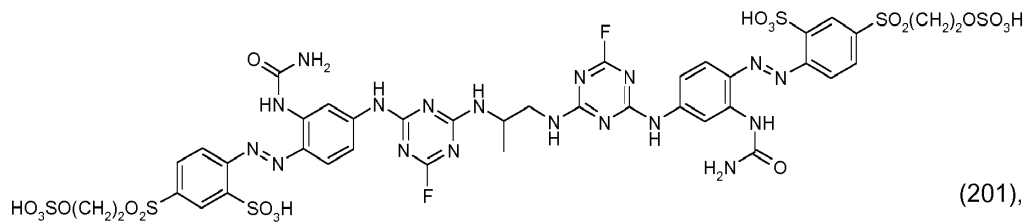




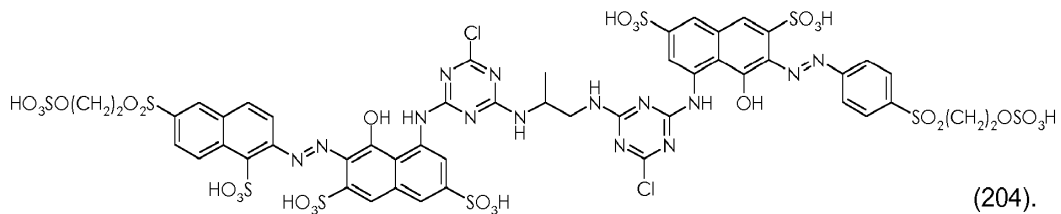
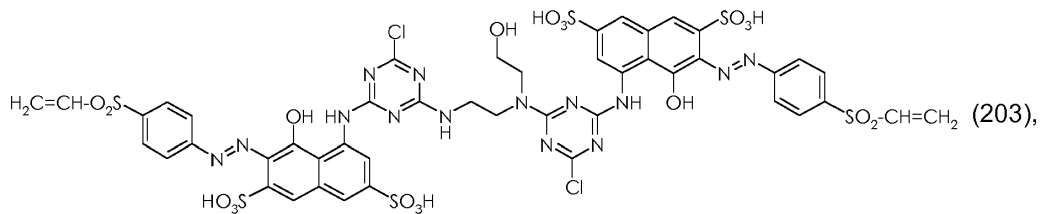




5



10



15 En una realización particularmente preferida de la presente invención, se usan los colorantes de las fórmulas (6a), (6b), (9a), (9b), (9c), (9m), (9n), (10a), (10b), (10c), (10d), (10e), (10f), (10g), (10o), (10p), (10u), (10w), (10x), (10y), (10z) y (202).

20 Según otra realización, el procedimiento de la presente invención se lleva a cabo con al menos una materia colorante reactiva de fórmula



25 junto con al menos una materia colorante reactiva de fórmula



en las que

A_{1a} es un radical de fórmula (9),

A_{1b} es un radical de fórmula (10),

Z₁ indica independientemente 2 ó 3 radicales reactivos con fibras idénticos o diferentes de fórmula (3a) o (3b), preferiblemente un radical de fórmula (3a),

en el que los radicales de las fórmulas (3a), (3b), (9) y (10) son tal como se definieron y prefirieron anteriormente, para obtener, por ejemplo, materiales de cuero o similares al cuero teñidos de negro/curtidos.

Los colorantes reactivos de las fórmulas (1) y (2) están o bien en forma del ácido libre o bien, preferiblemente, en forma de una sal del mismo. Sales que entran en consideración son, por ejemplo, las sales de metales alcalinos, de metales alcalinotérreos y de amonio o las sales de una amina orgánica. Como ejemplos, pueden mencionarse las sales de sodio, litio, potasio y amonio y las sales de mono-, di- y tri-etanolamina, preferiblemente las sales de sodio y potasio.

Los colorantes reactivos de las fórmulas (1) y (2) se conocen o pueden obtenerse por analogía a compuestos conocidos, por ejemplo, mediante reacciones de diazotización, acoplamiento y condensación habituales. Los colorantes poliazoicos de fórmula (9) se describen, por ejemplo, en los documentos US-A 6 160 101 y US-A 5 817 779. Los colorantes poliazoicos de fórmula (10) se describen, por ejemplo, en los documentos DE-A 960 534 (páginas 6 y 7), WO-A 2012 136 428, EP-A 1 608 708, US-A 6 537 332 y US-A 4 622 390. Los colorantes de formazano de fórmula (11) se describen, por ejemplo, en el documento WO-A 2017 129 297. Los colorantes de dioxazina de fórmula (13) se describen, por ejemplo, en los documentos US-A 5 772 698 y US-A 7 905 928. Dichos colorantes reactivos con fibras se conocen bien en la técnica de tinción de materiales textiles.

En una realización, el procedimiento de la presente invención se lleva a cabo en licor acuoso. Se pretende que el término licor acuoso incluya un licor de procesamiento a base de agua puro, o un sistema parcial a base de agua/disolvente, en el que el disolvente es, por ejemplo, un disolvente orgánico que es miscible o inmiscible con agua. En una realización determinada, el licor acuoso es agua sin ningún disolvente.

En lugar de un licor acuoso, pueden entrar en consideración otros licores no acuosos, por ejemplo, un sistema completamente a base de disolvente que puede reciclarse, disolventes eutécticos, por ejemplo, cloruro de colina, o líquidos supercríticos, por ejemplo, CO₂ supercrítico. Los sistemas no acuosos son atractivos debido a la hidrólisis reducida y, particularmente, la evitación de la producción de residuos acuosos.

El pH del licor acuoso habitualmente no supera pH 10, preferiblemente 9,5, aunque puede superar pH 10 en determinadas circunstancias y alcanzar, por ejemplo, pH 12,6. Según una realización determinada, el procedimiento de la presente invención comprende el tratamiento del material fibroso que contiene colágeno en un licor acuoso a un pH de desde 7 hasta 10. Más particularmente, el pH del licor está en el intervalo de desde 8 hasta 9,5, especialmente desde 8,5 hasta 9,1. A pH alcalino, la materia colorante se fija de manera covalente a las fibras de colágeno y, simultáneamente, reticula y tiñe la matriz de colágeno.

Básicamente, puede usarse cualquier álcali o sistema de tampón deseado para ajustar el pH del licor acuoso que contiene el material fibroso que contiene colágeno y la materia colorante. Ejemplos son carbonatos y bicarbonatos de metales alcalinos tales como carbonato de sodio (ceniza de sosa), carbonato de potasio y bicarbonato de sodio, también hidróxidos de metales alcalinos tales como hidróxido de sodio, por ejemplo, como una disolución acuosa, metasilicato de sodio, pirofosfatos tales como pirofosfato de sodio o pirofosfato de potasio, fosfato de tripotasio, fosfato de trisodio, citrato de trisodio, citrato de tripotasio, edato de sodio, EDTA de tetrasodio, tampón bórax/disolución acuosa de hidróxido de sodio y tampón fosfato. Los preferidos son bicarbonato de sodio, ceniza de sosa e hidróxido de sodio, especialmente bicarbonato de sodio y sosa.

La temperatura requerida para lograr la reticulación y tinción es ventajosamente de no más de 50°C, especialmente de no más de 45°C, y más preferiblemente de no más de 40°C. Ventajosamente, la temperatura está en el intervalo de desde 20 hasta 50°C, preferiblemente desde 25 hasta 45°C, y especialmente desde 25 hasta 40°C.

El material fibroso que contiene colágeno se trata de manera adecuada durante un periodo, por ejemplo, de desde 0,5 hasta 12 horas, dependiendo del pH y de la temperatura. Especialmente a valores de pH más altos en el intervalo de desde 8 hasta 9,5, el tiempo de tratamiento requerido está en el intervalo de desde 0,5 hasta 8 horas.

El pellejo o la piel sin teñir tiende a hincharse hasta un grado variable a medida que se aleja del punto isoeléctrico. El hinchamiento se crea a través de repulsión dentro de las fibras de colágeno. La curtición y tinción simultáneas según el procedimiento de la presente invención se lleva a cabo de manera adecuada en presencia de al menos una sal inorgánica, por ejemplo, cloruro de sodio, cloruro de potasio, sulfato de sodio (sal de Glauber) y sulfato de potasio,

preferiblemente sulfato de sodio y sulfato de potasio, para controlar o suprimir el hinchamiento, por ejemplo, mediante la adición de la sal inorgánica al licor acuoso.

5 Cuando se lleva a cabo el procedimiento de la presente invención, el hinchamiento del pellejo o de la piel también puede controlarse o suprimirse mediante la adición al licor acuoso de al menos una sal de un ácido carboxílico. La al menos una sal de un ácido carboxílico puede aplicarse en lugar de la al menos una sal inorgánica indicada anteriormente o, alternativamente, en combinación o en mezcla conjunta con la al menos una sal inorgánica indicada anteriormente. Las sales de ácidos carboxílicos adecuadas se seleccionan del grupo de, por ejemplo, formiato de sodio, acetato de sodio, adipato de disodio, citrato de trisodio, ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) de disodio, ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) de tetrasodio, N,N-bis(carboxilatometil)-glutamato de tetrasodio, fumarato de disodio, glutarato de disodio, maleato de disodio, malonato de disodio, nitrilotriacetato de trisodio, succinato de disodio y oxalato de disodio, preferiblemente formiato de sodio y ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) de tetrasodio. Del mismo modo, las sales de potasio u otras sales adecuadas entran en consideración para llevar a cabo el procedimiento de la presente invención en lugar de las sales de sodio de las sales de ácidos carboxílicos indicadas.

En una realización determinada, el procedimiento de la presente invención se lleva a cabo en presencia de una mezcla de sulfato de sodio (sal de Glauber) y formiato de sodio o ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) de tetrasodio.

El licor usado para el tratamiento del material fibroso que contiene colágeno con al menos una materia colorante reactiva seleccionada del grupo de fórmula (1) y (2) puede incluir otros colorantes ácidos o directos habituales que, generalmente, no contribuyen al efecto de curtición. El licor también puede incluir otros colorantes reactivos habituales. La fracción de los otros colorantes habituales está en el intervalo de, por ejemplo, desde el 0,5 hasta el 50% en peso, preferiblemente desde el 1 hasta el 20% en peso basándose en la cantidad total de las materias colorantes en el licor.

La cantidad de materia colorante es habitualmente de al menos el 0,5% en peso, frecuentemente de al menos el 1,0% en peso, y especialmente del 2% en peso, basándose en el peso en salmuera del material fibroso que contiene colágeno usado. En una realización particular, la cantidad de materia colorante es de al menos el 3% en peso basándose en el peso en salmuera del material fibroso que contiene colágeno. El colorante se usará generalmente en una cantidad de hasta el 15% en peso basándose en el peso en salmuera del material fibroso que contiene colágeno. Ventajosamente, la cantidad de materia colorante usada según el procedimiento de la presente invención está en el intervalo de desde el 0,5% hasta el 15%, preferiblemente de desde el 1,0% hasta el 10%, especialmente de desde el 2% hasta el 8%, basándose en el peso en salmuera del material fibroso que contiene colágeno usado. Basándose en el peso seco del material fibroso que contiene colágeno, la cantidad de materia colorante es de manera adecuada de desde el 1,0% hasta el 50%, preferiblemente de desde el 3% hasta el 30%, y especialmente de desde el 5% hasta el 20%.

De manera apropiada, la cantidad de productos químicos del procedimiento usados en la fabricación de cuero se cuantifica por referencia al peso del pellejo. Sin embargo, se sabe que el contenido de agua del pellejo y, por tanto, su peso varía durante cada una de las diferentes etapas del procedimiento, por ejemplo, curado, remojo, pintado, calero, descarnado, desecado, purgado, piquelado, desengrase y curtición. Por consiguiente, la cantidad de productos químicos del procedimiento puede referirse al peso seco del material fibroso que contiene colágeno. Alternativamente, puede referirse al peso del pellejo después de una determinada etapa del procedimiento, por ejemplo, el material fibroso que contiene colágeno después del piquelado, es decir, el peso en salmuera del material fibroso que contiene colágeno, tal como se proporcionó anteriormente. Después del piquelado, un pellejo consiste normalmente en aproximadamente el 30% de colágeno y aproximadamente el 70% de agua, basándose en el peso del pellejo.

El licor también puede incluir adyuvantes de tinción aniónicos habituales, tensioactivos no iónicos y también materiales de curtición habitualmente usados para la recurtición, por ejemplo, materiales de recurtición poliméricos, materiales de recurtición sintéticos, materiales de recurtición al tanino y engrasantes. La recurtición se lleva a cabo de manera adecuada en el mismo baño o, preferiblemente, en un baño independiente posterior al tratamiento del material que contiene colágeno según el procedimiento de la presente invención (tinción/curtición).

Normalmente, el procedimiento según la presente invención se lleva a cabo por etapas, tratando el material fibroso que contiene colágeno, en una primera etapa, con el licor que contiene colorante a un pH inferior a 7, por ejemplo, a un pH de 5,0 a 5,5. En una realización interesante, el tratamiento con el licor que contiene colorante, como primera etapa, se lleva a cabo a un pH ligeramente superior a 7, por ejemplo, a un pH de 7,5 a 8,5 o a un pH de 8,0 a 8,5. Esta etapa sirve para distribuir uniformemente la materia colorante en la sección transversal del material fibroso que contiene colágeno, lo que es importante en el caso de pellejos y pieles más gruesos. Posteriormente, en la segunda etapa, el colorante se fija de la manera anteriormente descrita a valores de pH de al menos 8, por ejemplo, en el intervalo de desde 8 hasta 9,5, especialmente de desde 8,5 hasta 9,1. También es posible llevar a cabo la tinción en un procedimiento de una etapa sin que la etapa de fijación esté precedida por una etapa de distribución.

Generalmente, los colorantes se agotan bien del licor y el rendimiento de fijación es alto, es decir, la materia colorante se agota casi cuantitativamente del licor y se fija al colágeno, y no es necesario un lavado en absoluto. De manera adecuada, un lavado del material teñido y curtido se lleva a cabo después de la operación de tinción/curtición con el fin de retirar la materia colorante químicamente no fijada restante. Se lleva a cabo una etapa de lavado posterior enjuagando una o más veces el material teñido/curtido con agua, por ejemplo, de 1 a 4 veces. La cantidad de agua está generalmente en el intervalo de, por ejemplo, desde el 100% hasta el 500% basándose en el peso del material de colágeno, por ejemplo, su peso en salmuera. La duración de una sola etapa de lavado estará normalmente en el intervalo de desde 5 hasta 60 min y especialmente en el intervalo de desde 10 hasta 30 min a una temperatura de desde 20 hasta 35°C. Ventajosamente, el lavado se lleva a cabo en presencia de un agente de enjabonado o aclarado posterior comercial, por ejemplo, ERIOPON® WFE de Huntsman. De manera adecuada, se añade una pequeña cantidad de ácido, por ejemplo, ácido fórmico, al agua de lavado de la primera etapa de lavado para reducir el pH del material de colágeno hasta aproximadamente pH 7,5 antes del segundo lavado con el agente de enjabonado. Es preferible que una o más de las etapas de lavado descritas anteriormente se lleven a cabo antes de la recurtición y del engrasado. Ventajosamente, el pH del material de colágeno se lleva hasta un pH de aproximadamente 5,5 a 6 después del lavado y antes del procesamiento adicional.

A la operación de tinción/curtición y recurtición le sigue generalmente una operación de engrasado con el fin de ajustar las propiedades hápticas deseadas del cuero. Sin embargo, la recurtición y el engrasado también pueden llevarse a cabo en una etapa del procedimiento. La etapa de engrasado puede llevarse a cabo en cualquier etapa de la operación final en húmedo y, preferiblemente, se lleva a cabo al final de la operación final en húmedo.

En general, no sólo el engrasado sino también la recurtición se fijan al final de la operación por acidificación, es decir, tiene lugar una acidificación final después de la tinción/curtición y de cualquier recurtición y engrasado. Normalmente, para la acidificación, el pH del baño de tratamiento acuoso se ajusta a un valor de desde 3,0 hasta 3,5 mediante la adición de un ácido, por ejemplo, ácido fórmico.

El tratamiento del material fibroso que contiene colágeno según el procedimiento de la presente invención, recurtición, engrasado y cualquier tratamiento posterior, se efectúa de manera convencional, por ejemplo, en un tambor o en una paleta. Tales procedimientos se describen extensamente en la técnica anterior, por ejemplo, en "Bibliothek des Leders", volumen 3 (tanning agents, tanning and retanning) [1985], volumen 4 (defatting, fatliquoring and hydrophobicization in leather manufacture) y volumen 5 (the dyeing of leather) Umschau Verlag; "Leather Technicians Handbook", 1983, por J. H. Sharpouse, publicado por Leather Producers Association; y "Fundamentals of Leather Manufacturing", 1993, por E. Heidenmann, publicado por Eduard Roeter KG.

El material que contiene colágeno teñido y curtido según el procedimiento de la invención produce un cuero o una imitación de cuero que muestra un nivel de solidez excelente incluso a una profundidad de tono muy alta. La solidez al frotamiento y, especialmente, la solidez al lavado, a la transpiración y a la migración son particularmente buenas, lo que es muy difícil, si no imposible, de lograr en el caso de cueros teñidos de manera convencional. El cuero obtenido según el procedimiento de la presente invención muestra una estabilidad hidrotérmica aumentada, y sustancialmente ninguna tinción del material de contacto en ensayos de solidez a la migración incluso a alta humedad y altas temperaturas. Por consiguiente, otro objeto de la presente invención es el producto obtenido mediante el procedimiento de la presente invención, es decir, el cuero o una imitación de cuero.

El cuero o la imitación de cuero, tal como fibra de cuero aglomerado, obtenido según el procedimiento de la presente invención puede usarse para la fabricación de cualquier artículo de cuero o similar al cuero, por ejemplo, en las industria de calzado, confección, automoción, aviación, artículos para las manos, dispositivos portátiles de comunicación e informáticos, y mobiliario. Las propiedades hápticas, mecánicas y físicas requeridas para el cuero o artículo similar al cuero particular pueden lograrse de manera convencional a través de un tratamiento con sustancias auxiliares, engrasantes, hidrofobizantes y materiales de recurtición que se requiere para el artículo particular. La solidez a la luz puede aumentarse a través de un tratamiento con un absorbedor de UV habitual, por ejemplo, UV-Fast® W LIQ de Huntsman. Por consiguiente, todavía otro objeto de la presente invención es el uso del cuero o de la imitación de cuero obtenido mediante el procedimiento de la presente invención para la fabricación de artículos de cuero o similares al cuero, por ejemplo, asientos para coches, paneles instrumentales para coches, revestimientos de puertas y techos, zapatos, guantes, chaquetas, pantalones, ropa de moto, mochilas, accesorios, marroquinería de lujo, carcasas para dispositivos portátiles de comunicación e informáticos, sillas y sofás.

Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar la invención. A menos que se indique lo contrario, las temperaturas se proporcionan en grados centígrados, las partes son partes en peso y los porcentajes se refieren a porcentaje en peso. Las partes en peso se refieren a partes en volumen en una razón de kilogramos con respecto a litros. Todos los porcentajes proporcionados a continuación se basan en el peso en salmuera de la materia prima, por ejemplo, la tripa, el pellejo o la piel.

Métodos:

La estabilidad hidrotérmica del cuero teñido y curtido se somete a ensayo mediante una máquina indicadora de temperatura de contracción del cuero (Ionic Instruments 1978 Ltd.), que se basa en el método de la norma SLP 18

(IUP/16; BS 3144: método 17) diseñado por la Society of Leather Technologists and Chemists (SLTC). La solidez del color al agua y a la transpiración se someten a ensayo según las normas SLF 412 (IUF 421) y SLF 426 (IUF 426), respectivamente.

5 Ejemplo 1:

Curtición y tinción:

10 Aunque no sería típico partir de la salmuera para llevar a cabo el procedimiento de la presente invención, se usa el producto en salmuera, ya que la tripa puede mantenerse en un estado conservado en este punto. Se neutraliza la piel de cabra en salmuera con el 150% de una disolución de NaCl (8%) en agua que contiene el 0,15% de Eusapon® OC (agente de desengrase de BASF) y el 1,5% de bicarbonato de sodio y se ejecuta durante la noche. El pH del licor está en el intervalo de 5,0 a 5,4. Se escurre la piel de cabra en salmuera tratada de ese modo, se lava dos veces con el 100% de agua a pH 5,0 para retirar el cloruro de sodio usado para el despielado de la piel y de la
15 grasa natural desprendida, otras sales y restos proteicos que están sueltos en la estructura. Se introduce la piel de cabra lavada en un tambor que contiene el 30% de agua a una temperatura de 30°C, se ajusta el pH a pH 5,0 y se añade el 3% de una mezcla de colorantes que contiene 81 partes del colorante de fórmula (10g) y 19 partes del colorante de fórmula (9b). Se hace funcionar el tambor durante 90 minutos para lograr la penetración de los colorantes. Posteriormente, se añade el 8% de sulfato de sodio y se hace funcionar el tambor durante otros 30
20 minutos. Después de eso, se añaden por etapas disoluciones acuosas de carbonato de sodio (ceniza de sosa) y bicarbonato de sodio de la siguiente manera: (i) el 0,5% de bicarbonato de sodio en el 5% de agua, tambor ejecutado durante 10 minutos; (ii) el 0,5% de bicarbonato de sodio en el 5% de agua, tambor ejecutado durante 10 minutos; (iii) el 0,25% de carbonato de sodio en el 5% de agua, tambor ejecutado durante 10 minutos; (iv) el 0,25% de carbonato de sodio en el 5% de agua, tambor ejecutado durante 10 minutos; (v) el 0,25% de carbonato de sodio en el 20% de agua, tambor ejecutado durante 10 minutos. Luego, se aumenta la temperatura del licor hasta 40°C. Se mantiene el pH a de 8,8 a 9,0 comprobando periódicamente y ajustando con carbonato de sodio. Se hace funcionar el tambor durante otras 6 horas. Se escurre la piel de cabra tratada de ese modo, se lava con el 100% de agua a 35°C durante 20 minutos con dos adiciones del 1 % de ácido fórmico (disolución al 10%) para disminuir el pH hasta 7,5. Luego se somete la piel de cabra tratada y lavada a una etapa de lavado con un baño acuoso que contiene ERIOPON® WFE durante 20 minutos, se escurre y se lava con agua nueva durante 10 minutos. Se deja envejecer la piel de cabra tratada de ese modo durante 24 horas. Se obtiene un cuero teñido de negro y curtido que muestra una estabilidad hidrotérmica de 84°C y una solidez al agua y solidez a la transpiración de 5.

35 Recurtición:

Se sumerge el cuero teñido y curtido en el 150% de agua a 45°C y se añaden tres porciones de ácido fórmico para ajustar a un pH de 5,2 a 5,5. Se escurre y se lava el cuero tratado de ese modo, y luego se sumerge en el 75% de agua a 40°C. Se añade el 8% de un sintano a base de sulfona comercialmente disponible, y se trata el cuero sumergido durante 30 minutos, seguido de la adición del 10% de engrasantes aniónicos comercialmente disponibles y del tratamiento adicional durante 60 minutos. Se añade sucesivamente ácido fórmico a lo largo de un periodo de 55 minutos para producir un pH de 3,0 a 3,3. Se continúa el tratamiento a este pH durante otros 30 minutos. Se escurre el producto y se lava en un licor limpio, luego se escurre y se almacena durante 24 horas antes del secado.

45 Ejemplos 2 a 14:

Se repite el procedimiento del ejemplo 1 excepto que se usa la cantidad de una materia colorante o una mezcla de colorantes tal como se proporciona en los ejemplos 2 a 14 en lugar del 3% de la mezcla de colorantes proporcionada en el ejemplo 1.

50 Ejemplo 2: 3% de una mezcla de colorantes que contiene 67 partes del colorante de fórmula (10f), 17 partes del colorante de fórmula (9m) y 16 partes de una mezcla de los colorantes de las fórmulas (10a), (10b), (10c) y (10d). Se obtiene un cuero teñido de negro y curtido que tiene una estabilidad hidrotérmica de 83°C.

55 Ejemplo 3: 3% de una mezcla de colorantes que contiene 74 partes del colorante de fórmula (10f), 15 partes del colorante de fórmula (9a) y 11 partes del colorante de fórmula (10e). Se obtiene un cuero teñido de negro y curtido que tiene una estabilidad hidrotérmica de 82°C.

60 Ejemplo 4: 3% de una mezcla de colorantes que contiene 78 partes del colorante de fórmula (10f) y 22 partes del colorante de fórmula (9a). Se obtiene un cuero teñido de negro y curtido que tiene una estabilidad hidrotérmica de 85°C.

Ejemplo 5: 3% de un colorante de la fórmula (9b). Se obtiene un cuero teñido de marrón anaranjado y curtido que tiene una estabilidad hidrotérmica de 85°C.

65 Ejemplo 6: 3% de un colorante de la fórmula (10x). Se obtiene un cuero teñido de escarlata y curtido que tiene una estabilidad hidrotérmica de 86°C.

Ejemplo 7: 3% de un colorante de la fórmula (6a). Se obtiene un cuero teñido de rojo y curtido que tiene una estabilidad hidrotérmica de 84°C.

5 Ejemplo 8: 3% de un colorante de la fórmula (202). Se obtiene un cuero teñido de amarillo y curtido que tiene una estabilidad hidrotérmica de 86°C.

Ejemplo 9: 3% de un colorante de la fórmula (10e). Se obtiene un cuero teñido de rojo y curtido que tiene una estabilidad hidrotérmica de 79°C.

10 Ejemplo 10: 3% de un colorante de la fórmula (9m). Se obtiene un cuero teñido de naranja y curtido que tiene una estabilidad hidrotérmica de 80°C.

15 Ejemplo 11: 3% de un colorante de la fórmula (9a). Se obtiene un cuero teñido de marrón anaranjado y curtido que tiene una estabilidad hidrotérmica de 80°C.

Ejemplo 12: 3% de un colorante de fórmula (10f). Se obtiene un cuero teñido de negro azulado y curtido que tiene una estabilidad hidrotérmica de 82°C.

20 Ejemplo 13: 3% de un colorante de fórmula (10g). Se obtiene un cuero teñido de azul marino y curtido que tiene una estabilidad hidrotérmica de 83°C.

Ejemplo 14: 3% de un colorante de fórmula (10o). Se obtiene un cuero teñido de azul marino y curtido que tiene una estabilidad hidrotérmica de 81°C.

25 Ejemplo 15:

Curtición y tinción:

30 Se neutraliza la piel de cabra en salmuera con el 150% de una disolución de NaCl (8%) en agua que contiene el 1,5% de bicarbonato de sodio y se ejecuta durante la noche. El pH del licor está en el intervalo de 5,4 a 5,6. Se escurre la piel de cabra en salmuera tratada de ese modo, se lava dos veces con el 100% de agua a pH 5,5 para retirar el cloruro de sodio usado para el despielado de la piel y de la grasa natural desprendida, otras sales y restos proteicos que están sueltos en la estructura. Se introduce la piel de cabra lavada en un tambor que contiene
35 el 30% de agua a una temperatura de 30°C, se ajusta el pH a pH 5,5 y se añade el 3,5% de una mezcla de colorantes que contiene 81 partes del colorante de fórmula (10g) y 19 partes del colorante de fórmula (9b). Se hace funcionar el tambor durante 90 minutos para lograr la penetración de los colorantes. Posteriormente, se añade el 8% de ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) de tetrasodio y se hace funcionar el tambor durante otros 30 minutos. Después de eso, se añaden por etapas disoluciones acuosas de carbonato de sodio (ceniza de sosa) y bicarbonato
40 de sodio de la siguiente manera: (i) se añade el 3% de bicarbonato de sodio en el 15% de agua en múltiples adiciones a lo largo de 30 minutos y (ii) se añade el 2% de carbonato de sodio en el 15% de agua en múltiples adiciones a lo largo de 30 minutos. Luego, se aumenta la temperatura del licor hasta 35°C. Se mantiene el pH a de 8,9 a 9,1 comprobando periódicamente y ajustando con carbonato de sodio. Se hace funcionar el tambor durante
45 otras 8 horas. Se escurre la piel de cabra tratada de ese modo, se lava con el 150% de agua a 40°C durante 20 minutos y se escurre, se lava de nuevo con el 100% de agua con una adición del 1,5% de ácido cítrico y el 1,0% de citrato de trisodio durante 30 minutos para disminuir el pH hasta aproximadamente 6,0. Luego se somete la piel de cabra tratada y lavada a un escurrido final, una etapa de lavado con el 100% de agua durante 15 minutos. Se deja envejecer la piel de cabra tratada de ese modo durante 24 horas. Se obtiene un cuero teñido de negro y curtido que muestra una estabilidad hidrotérmica de 84°C.

50 Recurtición:

Se sumerge el cuero teñido y curtido en el 75% de agua a 50°C y se añaden el 8% de un sintano a base de sulfona comercialmente disponible. Se trata el cuero sumergido durante 30 minutos, seguido de la adición del 1% de un agente de relleno comercialmente disponible y el 10% de engrasantes aniónicos comercialmente disponibles para
55 cuero altamente aniónico. Se continúa el tratamiento durante 45 minutos. La fijación de estos agentes se logra añadiendo porciones de ácido fórmico a lo largo de un periodo de 120 minutos para ajustar a un pH de 3,0 a 3,3. Se continúa el tratamiento durante otros 30 minutos. Se escurre el cuero tratado de ese modo y se lava durante 15 minutos con el 100% de agua a 50°C. Después de eso, se escurre el cuero y se trata durante 30 minutos a 30°C
60 añadiendo el 75% de agua y el 1% de ALBAFIX® ECO de Huntsman. Se escurre el producto y se almacena durante 24 horas antes del secado.

Ejemplo 16:Curtición y tinción:

Se neutraliza el pellejo bovino en salmuera con el 150% de una disolución de NaCl (8%) en agua que contiene el 3% de bicarbonato de sodio y se ejecuta durante la noche. El pH del licor está en el intervalo de 6,8 a 7,0. Se escurre el pellejo bovino en salmuera tratado de ese modo, se lava dos veces con el 100% de agua a pH 5,5 para retirar el cloruro de sodio usado para el despiquelado del pellejo y de la grasa natural desprendida, otras sales y restos proteicos que están sueltos en la estructura. Luego se trata adicionalmente el pellejo bovino lavado en un flotador nuevo del 100% de agua y el 2% de bicarbonato de sodio y se ejecuta durante un periodo de 3 horas con el fin de obtener un pH de 7,8 a 8,0 a través de la sección transversal del pellejo. Luego se escurre el pellejo bovino tratado y se lava una vez con el 100% de agua para retirar el bicarbonato de sodio alcalino, pero todavía permanece el pellejo bovino a pH 8,0. Luego se introduce el pellejo bovino en un tambor que contiene el 15% de agua a una temperatura de 35°C y se añade el 4,75% de una mezcla de colorantes que contiene 75 partes del colorante de fórmula (10g) y 25 partes del colorante de fórmula (9b). Se hace funcionar el tambor durante 90 minutos para lograr la penetración de los colorantes. Posteriormente, se añade el 5% de sulfato de sodio y el 2,5% de formiato de sodio y se hace funcionar el tambor durante otros 30 minutos. Después de eso, se añaden por etapas disoluciones acuosas de carbonato de sodio (ceniza de sosa) y bicarbonato de sodio de la siguiente manera: (i) se añade el 2% de bicarbonato de sodio en el 15% de agua en múltiples adiciones a lo largo de 30 minutos y (ii) se añade el 1% de carbonato de sodio en el 15% de agua en múltiples adiciones a lo largo de 30 minutos. Se mantiene el pH a de 8,9 a 9,1 comprobando periódicamente y ajustando con carbonato de sodio. Se hace funcionar el tambor durante otras 8 horas. Se escurre el pellejo bovino tratado de ese modo, se lava con el 150% de agua y el 3% de ácido sulfúrico a 40°C durante 20 minutos para reducir el pH hasta de 7,0 a 7,2 y se escurre, se lava de nuevo con el 100% de agua con una adición del 0,5% de ácido sulfúrico durante 30 minutos para disminuir el pH hasta aproximadamente 6,0. Luego se somete el pellejo tratado y lavado a un escurrido final, una etapa de lavado con el 100% de agua durante 15 minutos. Se deja envejecer el pellejo tratado de ese modo durante 24 horas. Se obtiene un cuero teñido de negro y curtido que muestra una estabilidad hidrotérmica de 80°C.

Ejemplo 17:Curtición y tinción:

Este ejemplo 17 demuestra el procesamiento como si el pellejo o la piel estuviera comenzando el procedimiento después de la etapa de purgado, en la que el pellejo o la piel ya tiene un pH de 8,0 a lo largo de la sección transversal y está libre de cualquier catión divalente u otras especies que puedan interferir en el procedimiento de curtición. Se introduce el pellejo bovino en un tambor que contiene el 15% de agua a una temperatura de 35°C y se añade el 4,5% de una mezcla de colorantes que contiene 78 partes del colorante de fórmula (10g) y 22 partes del colorante de fórmula (9b). Se hace funcionar el tambor durante 90 minutos para lograr la penetración de los colorantes. Posteriormente, se añade el 5% de sulfato de sodio y el 2,5% de formiato de sodio y se hace funcionar el tambor durante otros 30 minutos. Después de eso, se añaden por etapas disoluciones acuosas de carbonato de sodio (ceniza de sosa) y bicarbonato de sodio de la siguiente manera: (i) se añade el 1,5% de bicarbonato de sodio en el 15% de agua en múltiples adiciones a lo largo de 30 minutos y (ii) se añade el 1% de carbonato de sodio en el 15% de agua en múltiples adiciones a lo largo de 30 minutos. Se mantiene el pH a de 8,9 a 9,1 comprobando periódicamente y ajustando con carbonato de sodio. Se hace funcionar el tambor durante otras 8 horas. Se escurre el pellejo bovino tratado de ese modo, se lava con el 150% de agua y el 3% de ácido sulfúrico a 40°C durante 20 minutos para reducir el pH hasta de 7,0 a 7,2 y se escurre, se lava de nuevo con el 100% de agua con una adición del 0,5% de un agente de enjabonado o aclarado posterior comercial, por ejemplo, ERIOPON® WFE de Huntsman, durante 30 minutos. Luego se somete el pellejo tratado y lavado a un escurrido final, una etapa de lavado con el 100% de agua durante 15 minutos. Se deja envejecer el pellejo tratado de ese modo durante 24 horas. Se obtiene un cuero teñido de negro y curtido que muestra una estabilidad hidrotérmica de 80°C.

Recurtición para los métodos 16 y 17:

Se sumerge el cuero teñido y curtido en el 50% de agua a 30°C y se añaden el 4% de un sintano a base de sulfona o difenilo comercialmente disponible y el 4% de material de curtición al tanino comercialmente disponible, por ejemplo, Tara. Se trata el cuero sumergido durante 30 minutos, seguido de la adición del 3% de un agente de relleno comercialmente disponible y el 15% de engrasantes aniónicos comercialmente disponibles adecuados para cuero altamente aniónico, con una adición posterior del 50% de agua a 50°C. Se continúa el tratamiento durante 45 minutos. La fijación de estos agentes se logra añadiendo porciones de ácido fórmico a lo largo de un periodo de 60 minutos para ajustar a un pH de 3,0 a 3,3. Se continúa el tratamiento durante otros 30 minutos. Se escurre el cuero tratado de ese modo y se lava durante 15 minutos con el 100% de agua a 50°C. Se escurre el producto y se almacena durante 24 horas antes del secado.

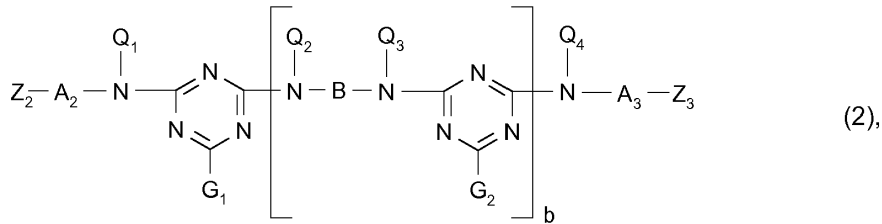
60

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la curtición y tinción simultáneas de material fibroso que contiene colágeno, en el que dicho material se trata con un licor que contiene al menos una materia colorante reactiva seleccionada del grupo de fórmula (1) y (2)

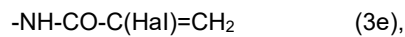
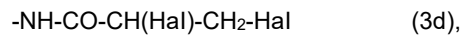
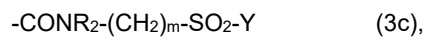
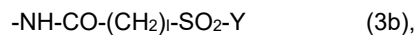


y



en las que

- 15 A_1 , A_2 y A_3 son cada uno independientemente de los otros el radical de un cromóforo monoazoico, poliazoico, azoico complejado con metal, de antraquinona, de ftalocianina, de formazano o de dioxazina que tiene al menos un grupo sulfo,
- 20 B es un miembro de puente orgánico,
- Q_1 , Q_2 , Q_3 y Q_4 son cada uno independientemente de los otros hidrógeno o alquilo C_1 - C_4 no sustituido o sustituido,
- 25 G_1 y G_2 son halógeno, 3-carboxipiridin-1-ilo o 3-carbamoilpiridin-1-ilo,
- $(Z_1)_{2-3}$ son de 2 a 3 radicales reactivos con fibras idénticos o diferentes,
- Z_2 y Z_3 son cada uno independientemente entre sí radicales reactivos con fibras idénticos o diferentes, y b es el número 0 ó 1.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que Z_1 , Z_2 y Z_3 son cada uno independientemente de los otros un radical de la fórmula



o

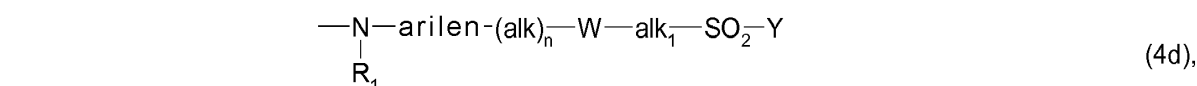
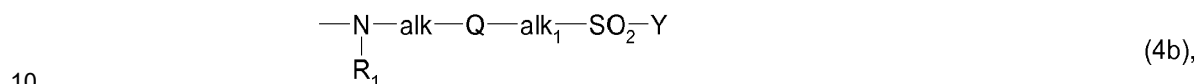


en las que

Hal es cloro o bromo;

X₁ es halógeno, 3-carboxipiridin-1-ilo o 3-carbamoilpiridin-1-ilo;

5 T₁ tiene independientemente el significado de X₁, o es un sustituyente que no es reactivo con fibras, o es un radical reactivo con fibras de la fórmula



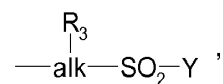
o



en las que

R₁, R_{1a} y R_{1b} son cada uno independientemente entre sí hidrógeno o alquilo C₁-C₄,

25 R₂ es hidrógeno, alquilo C₁-C₄ que no está sustituido o que está sustituido con hidroxilo, sulfo, sulfato, carboxilo o ciano, o un radical



30 R₃ es hidrógeno, hidroxilo, sulfo, sulfato, carboxilo, ciano, halógeno, alcocarbonilo C₁-C₄, alcanoiloxilo C₁-C₄, carbamoilo o el grupo -SO₂-Y,

alk y alk₁ son independientemente entre sí alquilenos C₁-C₆ lineal o ramificado,

35 arilen es un radical fenileno o naftileno que no está sustituido o que está sustituido con sulfo, carboxilo, alquilo C₁-C₄, alcóxido C₁-C₄ o halógeno,

Q es un radical -O- o -NR₁-, en el que R₁ es tal como se definió anteriormente,

40 W es un grupo -SO₂-NR₂-, -CONR₂- o -NR₂CO-, en los que R₂ es tal como se definió anteriormente,

Y es vinilo o un radical -CH₂-CH₂-U y U es un grupo que puede escindirse en condiciones alcalinas,

45 Y₁ es un grupo -CH(Hal)-CH₂-Hal o -C(Hal)=CH₂ y Hal es cloro o bromo, y

l y m son independientemente entre sí un número entero desde 1 hasta 6 y n es el número 0 ó 1;

X₂ es halógeno o alquilsulfonilo C₁-C₄;

50 X₃ es halógeno o alquilo C₁-C₄; y

T₂ es hidrógeno, ciano o halógeno.

3. Procedimiento según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que

5 Z₁, Z₂ y Z₃ son cada uno independientemente de los otros un radical de la fórmula (3a), (3b) o (3f) según la reivindicación 2, en las que

Y es vinilo, β-cloroetilo o β-sulfatoetilo,

10 R_{1a} es hidrógeno,

I es el número 2 ó 3,

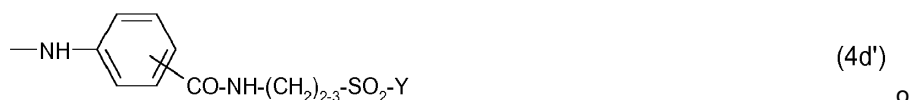
15 X₁ es halógeno,

T₁ es alcoxilo C₁-C₄, alquiltio C₁-C₄, hidroxilo, amino, N-mono- o N,N-di-alquilamino C₁-C₄ que no están sustituidos o que están sustituidos en el resto alquilo con hidroxilo, sulfato o sulfo, morfolino, fenilamino o N-(alquil C₁-C₄)-N-fenilamino que no están sustituidos o que están sustituidos en el anillo de fenilo con sulfo, carboxilo, acetilamino, cloro, metilo o metoxilo y en los que el alquilo no está sustituido o está sustituido con hidroxilo, sulfo o sulfato, o naftilamino que no está sustituido o que está sustituido con de 1 a 3 grupos sulfo, o

T₁ es un radical reactivo con fibras de la fórmula

25 $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_{2-3}-\text{SO}_2\text{Y}$ (4a'),

$-\text{NH}-(\text{CH}_2)_{2-3}-\text{O}-(\text{CH}_2)_{2-3}-\text{SO}_2\text{Y}$ (4b'),



35 en las que

Y es tal como se definió anteriormente y

40 Y₁ es un grupo -CH(Br)-CH₂-Br o -C(Br)=CH₂.

4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que

45 B es un radical alquileo C₂-C₆, que puede estar interrumpido por 1, 2 ó 3 miembros -O- y que no está sustituido o que está sustituido con hidroxilo, o fenileno sustituido con uno o dos grupos sulfo, y

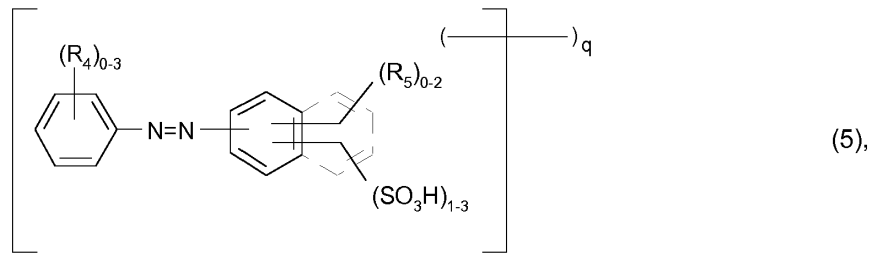
G₁ y G₂ son preferiblemente cada uno independientemente entre sí cloro o flúor, especialmente cloro.

5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que A₁, A₂ y A₃ son cada uno independientemente de los otros un cromóforo monoazoico o poliazoico.

50

6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que

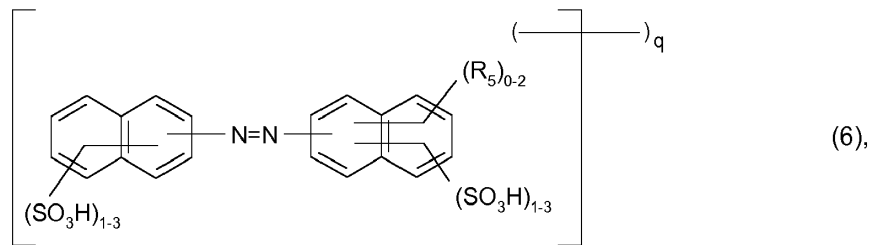
A₁, A₂ y A₃ son cada uno independientemente de los otros un radical de la fórmula



en la que

5 (R₄)₀₋₃ indica desde 0 hasta 3 sustituyentes idénticos o diferentes del grupo alquilo C₁-C₄, alcoxilo C₁-C₄, alcanoilamino C₂-C₄, ureido, sulfamoilo, carbamoilo, sulfometilo, halógeno, amino, hidroxilo, carboxilo y sulfo,

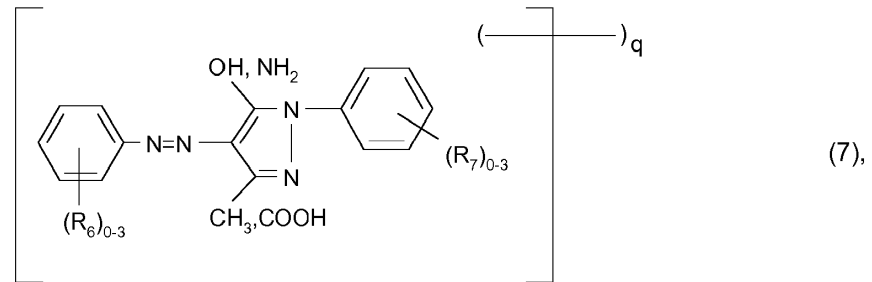
10 (R₅)₀₋₂ indica desde 0 hasta 2 sustituyentes idénticos o diferentes del grupo hidroxilo, amino, N-monoalquilamino C₁-C₄, N,N-di-alquilamino C₁-C₄, alcanoilamino C₂-C₄ y benzoilamino, y q en la fórmula (5) es el número 2 ó 3, es decir, q representa 2 ó 3 enlaces unidos al cromóforo;



15 en la que

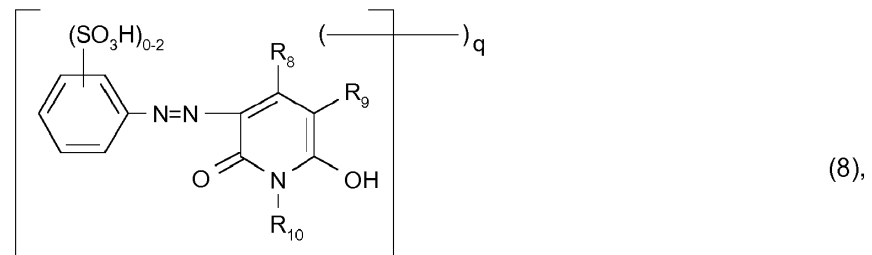
(R₅)₀₋₂ es tal como se definió anteriormente, y

20 q en la fórmula (6) es el número 2 ó 3, es decir, q representa 2 ó 3 enlaces unidos al cromóforo;



en la que

25 (R₆)₀₋₃ y (R₇)₀₋₃ independientemente entre sí indica desde 0 hasta 3 sustituyentes idénticos o diferentes del grupo alquilo C₁-C₄, alcoxilo C₁-C₄, halógeno, carboxilo y sulfo, y q en la fórmula (7) es el número 2 ó 3, es decir, q representa 2 ó 3 enlaces unidos al cromóforo;



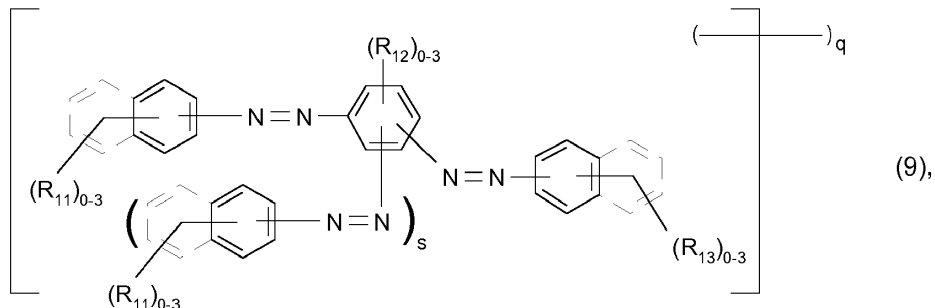
30 en la que

R₈ y R₁₀ son cada uno independientemente entre sí hidrógeno, alquilo C₁-C₄ o fenilo,

R₉ es hidrógeno, ciano, carbamoilo o sulfometilo, y

q en la fórmula (8) es el número 2 ó 3, es decir, q representa 2 ó 3 enlaces unidos al cromóforo;

5



en la que

10

(R₁₁)₀₋₃ es tal como se definió para (R₄)₀₋₃,

(R₁₂)₀₋₃ indica desde 0 hasta 3 sustituyentes idénticos o diferentes del grupo alquilo C₁-C₄, alcoxilo C₁-C₄, halógeno, amino, carboxilo y sulfo,

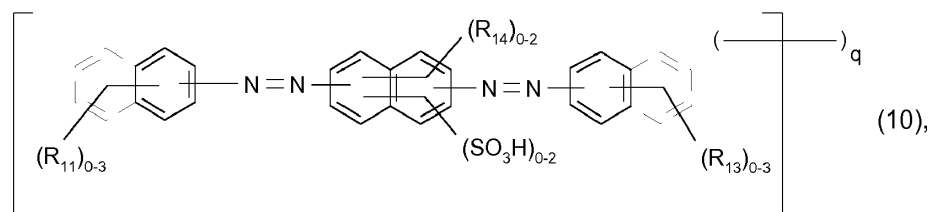
15

(R₁₃)₀₋₃ es tal como se definió para (R₄)₀₋₃, o R₁₃ es un radical -N=N-Ph, en el que Ph es fenilo que no está sustituido o que está sustituido con alquilo C₁-C₄, alcoxilo C₁-C₄, halógeno, carboxilo o sulfo,

s es el número 0 ó 1, y

20

q en la fórmula (9) es el número 2 ó 3, es decir, q representa 2 ó 3 enlaces unidos al cromóforo;



en la que

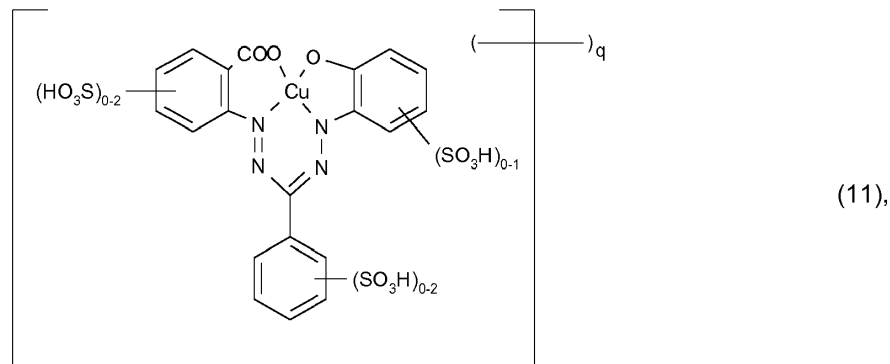
25

(R₁₁)₀₋₃ y (R₁₃)₀₋₃ independientemente entre sí son tal como se definieron anteriormente,

(R₁₄)₀₋₂ indica desde 0 hasta 2 sustituyentes idénticos o diferentes del grupo alquilo C₁-C₄, alcoxilo C₁-C₄, halógeno, carboxilo, sulfo, hidroxilo, amino, N-mono-alquilamino C₁-C₄, N,N-di-alquilamino C₁-C₄, alcanoilamino C₂-C₄ y benzoilamino, y

30

q en la fórmula (10) es el número 2 ó 3, es decir, q representa 2 ó 3 enlaces unidos al cromóforo.



35

en la que

los núcleos de benceno no contienen ningún sustituyente adicional o están sustituidos adicionalmente con alquilo C₁-C₄, alcoxilo C₁-C₄, alquilsulfonylo C₁-C₄, halógeno o carboxilo, y

q es el número 2 ó 3, es decir, q representa 2 ó 3 enlaces unidos al cromóforo;

5



en la que

10

Pc es el radical de una ftalocianina de metal, especialmente el radical de una ftalocianina de cobre o níquel,

W' es -OH y/o -NR₁₆R₁₆' y R₁₆ y R₁₆' son cada uno independientemente entre sí hidrógeno o alquilo C₁-C₄ que no está sustituido o que está sustituido con hidroxilo o sulfo,

15

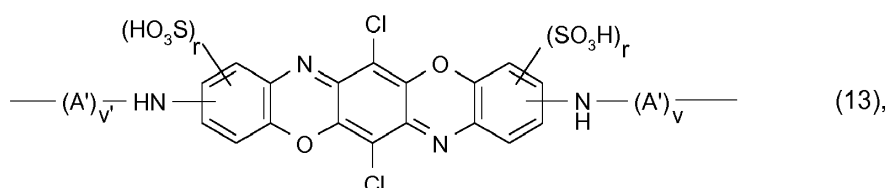
R₁₅ es hidrógeno o alquilo C₁-C₄,

A es un radical fenileno que no está sustituido o que está sustituido con alquilo C₁-C₄, alcoxilo C₁-C₄, halógeno, carboxilo o sulfo, o es un radical alquileno C₂-C₆,

20

k es de desde 1 hasta 3, y

q es el número 2 ó 3, es decir, q representa 2 ó 3 enlaces unidos al cromóforo; o



25

en la que

A' es un radical fenileno que no está sustituido o que está sustituido con alquilo C₁-C₄, alcoxilo C₁-C₄, halógeno, carboxilo o sulfo, o es un radical alquileno C₂-C₆,

30

r es independientemente el número 0, 1 ó 2, preferiblemente 0 ó 1, y

v y v' son cada uno independientemente entre sí el número 0 ó 1.

35

7. Procedimiento según la reivindicación 6, en el que A₁, A₂ y A₃ son cada uno independientemente de los otros un radical de fórmula (5), (6), (9) o (10), especialmente un radical de fórmula (9) o (10).

8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el material fibroso que contiene colágeno se trata con un licor que contiene al menos una materia colorante reactiva de fórmula (1).

40

9. Procedimiento según la reivindicación 8, en el que el material fibroso que contiene colágeno se trata con un licor que contiene al menos una materia colorante reactiva de fórmula



45

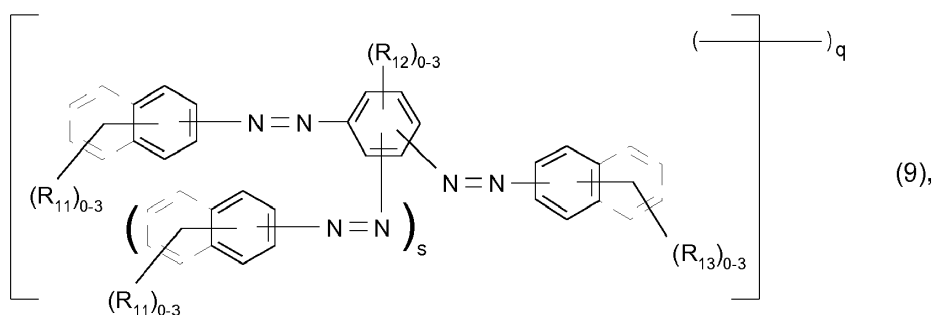
junto con al menos una materia colorante reactiva de fórmula



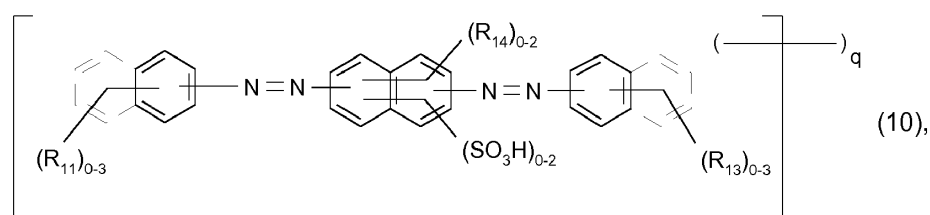
50

en las que

A_{1a} es un radical de fórmula



A_{1b} es un radical de fórmula



5

en las que

10

(R₁₁)₀₋₃ indica desde 0 hasta 3 sustituyentes idénticos o diferentes del grupo alquilo C₁-C₄, alcoxilo C₁-C₄, alcanoilamino C₂-C₄, ureido, sulfamoilo, carbamoilo, sulfometilo, halógeno, amino, hidroxilo, carboxilo y sulfo,

15

(R₁₂)₀₋₃ indica desde 0 hasta 3 sustituyentes idénticos o diferentes del grupo alquilo C₁-C₄, alcoxilo C₁-C₄, halógeno, amino, carboxilo y sulfo,

20

(R₁₃)₀₋₃ es tal como se definió para (R₁₁)₀₋₃, o R₁₃ es un radical -N=N-Ph, en el que Ph es fenilo que no está sustituido o que está sustituido con alquilo C₁-C₄, alcoxilo C₁-C₄, halógeno, carboxilo o sulfo, (R₁₄)₀₋₂ indica desde 0 hasta 2 sustituyentes idénticos o diferentes del grupo alquilo C₁-C₄, alcoxilo C₁-C₄, halógeno, carboxilo, sulfo, hidroxilo, amino, N-mono-alquilamino C₁-C₄, N,N-di-alquilamino C₁-C₄, alcanoilamino C₂-C₄ y benzoilamino,

s es el número 0 ó 1,

25

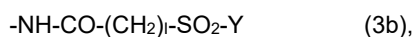
q es el número 2 ó 3, es decir, q representa 2 ó 3 enlaces unidos al cromóforo, y

Z₁ indica independientemente 2 ó 3 radicales reactivos con fibras idénticos o diferentes de fórmula



30

o



35

en las que

Y es vinilo, β-cloroetilo o β-sulfatoetilo, y

l es el número 2, 3 ó 4.

40

10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que la cantidad de la al menos una materia colorante reactiva está en el intervalo de desde el 1,0% hasta el 10% basándose en el peso en salmuera del material fibroso que contiene colágeno.

45

11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que el licor es un licor acuoso.

12. Procedimiento según la reivindicación 11, en el que el pH del licor acuoso está en el intervalo de desde 7 hasta 10.

13. Procedimiento según la reivindicación 11 o la reivindicación 12, en el que la temperatura del licor acuoso

está en el intervalo de desde 20 hasta 50°C.

- 5
14. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, en el que la curtición y tinción simultáneas se lleva a cabo en presencia de al menos una sal inorgánica, preferiblemente sulfato de sodio (sal de Glauber) o sulfato de potasio.
- 10
15. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 14, en el que la curtición y tinción simultáneas se lleva a cabo en presencia de al menos una sal de un ácido carboxílico, preferiblemente formiato de sodio o ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) de tetrasodio.
- 15
16. Cuero o imitación de cuero obtenido mediante el procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15.
17. Uso del cuero o de la imitación de cuero obtenido mediante el procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, o cuero o imitación de cuero según la reivindicación 16, para la fabricación de artículos de cuero o similares al cuero.