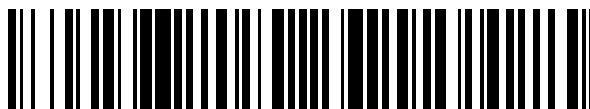


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 547 306**

51 Int. Cl.:

C08K 5/09 (2006.01)
C08F 220/04 (2006.01)
C08F 222/02 (2006.01)
C08F 226/06 (2006.01)
C14C 3/00 (2006.01)
A61Q 19/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.08.2008 E 08786865 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.07.2015 EP 2190913**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de formulaciones acuosas, formulaciones acuosas y su uso**

30 Prioridad:

03.09.2007 EP 07115514
03.09.2007 EP 07115518
04.09.2007 EP 07115644
10.12.2007 EP 07122718
29.01.2008 EP 08101060

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
05.10.2015

73 Titular/es:

BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es:

BRYM, MARKUS;
HÜFFER, STEPHAN;
RENONCOURT, AUDREY;
MAHN, ULRIKE;
GLOCKNITZER, FRANZ y
BRUHN, ALEXANDRA

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 547 306 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 preparación de formulaciones acuosas, formulaciones acuosas y su uso

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de formulaciones acuosas, caracterizado porque se copolimeriza por radicales entre sí en medio acuoso

- 5 (A) al menos un ácido carboxílico etilénicamente insaturado,
 (B) al menos un comonomero heterocíclico con al menos una carga catiónica permanente por molécula y
 (C-P1) al menos un ácido dicarboxílico etilénicamente insaturado o su anhídrido entre sí y poco antes de
 finalizar o tras finalizar la copolimerización se añade ácido dicarboxílico etilénicamente insaturado adicional
 (C-P2) o su anhídrido.

- 10 Además, la presente invención se refiere a formulaciones acuosas, que contienen al menos un copolímero (D), que
 puede obtenerse mediante copolimerización de

- (A) al menos un ácido carboxílico etilénicamente insaturado,
 (B) al menos un comonomero heterocíclico con al menos una carga catiónica permanente por molécula y
 (C-P1) al menos un ácido dicarboxílico etilénicamente insaturado o su anhídrido,
 15 (CP-2) al menos un ácido dicarboxílico etilénicamente insaturado o su anhídrido y (E) dado el caso al menos
 un agente de curtición o de recurtición polimérico.

- Además la presente invención se refiere al uso de formulaciones acuosas de acuerdo con la invención para la
 fabricación de cuero así como cuero producido de acuerdo con la invención, que son adecuados en particular para la
 fabricación de empellás de zapato, prendas de ropa y muebles. Además la presente invención se refiere a
 20 copolímeros (D) y su mezcla con al menos un ácido dicarboxílico etilénicamente insaturado o su anhídrido.

- En muchas aplicaciones, en particular para la fabricación de empellás de zapato, ropa y muebles, existe una
 necesidad de cueros blandos, que sean cueros, que tenga un tacto blando y suave, pero que, no obstante presenten
 una resistencia suficiente. Para producir cueros suficientemente blandos, puede elegirse de manera correspondiente
 no sólo el acabado, sino también ya durante la curtición o en particular la recurtición, mediante elección de un
 25 agente de curtición o de recurtición adecuado, influir en la suavidad.

Se conoce que pueden usarse formulaciones acuosas de (co)polímeros de ácidos carboxílicos etilénicamente
 insaturados como agente de curtición o de recurtición. Algunos (co)polímeros de ácidos carboxílicos etilénicamente
 insaturados no proporcionan sin embargo ningún cuero suficientemente blando.

- Por lo tanto, existía el objetivo de proporcionar un procedimiento mediante el que puedan producirse formulaciones
 30 acuosas, que sean adecuadas para la fabricación de cueros especialmente blandos y suaves, que presenten una
 resistencia adecuada y puedan teñirse adecuadamente. Existía además el objetivo de proporcionar formulaciones
 acuosas que sean adecuadas para la fabricación de cueros especialmente blandos y suaves, que presenten una
 resistencia adecuada y puedan teñirse adecuadamente. Además, existía el objetivo de proporcionar cueros
 especialmente blandos y suaves, que presenten una resistencia adecuada y puedan teñirse adecuadamente, y
 35 proporcionen posibilidades de uso.

Por consiguiente, se descubrió el procedimiento definido al principio, en lo sucesivo denominado también
 procedimiento de preparación de acuerdo con la invención.

Para la realización del procedimiento de preparación de acuerdo con la invención se copolimerizan entre sí en medio
 preferentemente acuoso

- 40 (A) al menos un ácido carboxílico etilénicamente insaturado, preferentemente al menos un ácido carboxílico C₃-
 C₁₀ etilénicamente insaturado, por ejemplo ácido crotonico (E) o (Z) o en particular ácido metacrílico o ácido
 acrílico,
 (B) al menos un comonomero heterocíclico con al menos una carga catiónica permanente por molécula,
 preferentemente exactamente una carga catiónica permanente por molécula, y
 45 (C-P1) al menos un ácido dicarboxílico etilénicamente insaturado o su anhídrido

y se añade, poco antes de finalizar o poco después de finalizar la copolimerización, es decir, cuando la reacción de
 copolimerización como tal ha llegado ya casi o por completo a detenerse, ácido dicarboxílico etilénicamente
 insaturado adicional (C-P2) o su anhídrido.

- Preferentemente se selecciona una relación en peso de (C-P1) con respecto a (C-P2) en el intervalo de 1:10 a 10:1,
 50 preferentemente de 1:5 a 5:1, de manera especialmente preferente de 1:1,5 a 1,5:1.

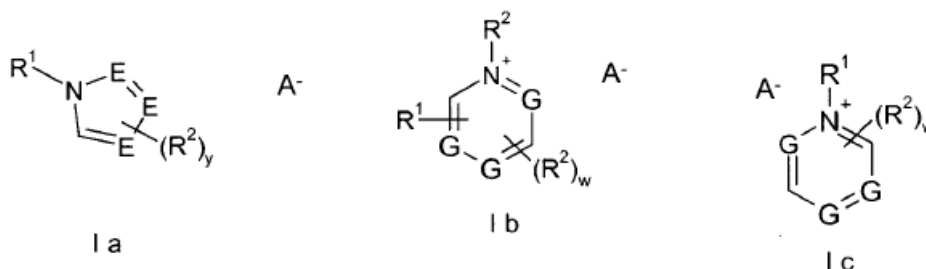
A este respecto, por comonomeros heterocíclicos con al menos una carga catiónica permanente por molécula (B),
 en el contexto de la presente invención, también denominados de forma abreviada comonomero (B), se entienden
 aquellos compuestos etilénicamente insaturados que, independientemente del valor de pH presentan al menos una
 carga catiónica por molécula. Por consiguiente, por comonomeros con exactamente una carga catiónica permanente

por molécula se entienden aquellos compuestos etilénicamente insaturados que, independientemente del valor de pH, presentan exactamente una carga catiónica por molécula.

Ejemplos de comonómeros heterocíclicos (B) son olefinas cuaternizadas con alquilo C₁-C₄, preferentemente con alquilo C₁-C₄ primario o secundario tal como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo o sec-butilo con heterociclo que contiene nitrógeno.

Como contraión A⁻ para la neutralización de la carga positiva pueden servir en general aniones que sean inertes frente a reacciones radicalarias, por ejemplo carboxilatos sin dobles enlaces etilénicos. A modo de ejemplo se mencionan acetatos, benzoatos y propionatos. Además, como contraión se mencionan iones haluro, por ejemplo bromuro y en particular cloruro, además tetrafluoroborato, hidrogenosulfato, alquilsulfato C₁-C₄ tal como en particular etilsulfato y metilsulfato y además sulfato.

Ejemplos de comonómeros heterocíclicos (B) son comonómeros de fórmulas generales I a a I c



en las que las variables se seleccionan tal como sigue:

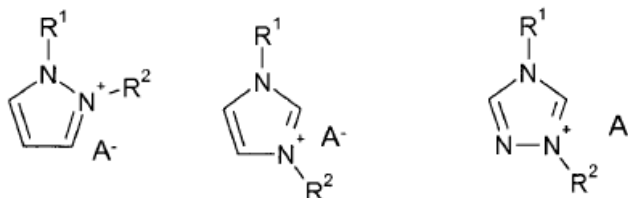
R¹ se selecciona de alqueno C₂-ω-C₁₀, por ejemplo vinil-, ω-alilo (CH₂=CH-CH₂-), en el contexto de la presente invención designado de forma abreviada como alilo, cuando no se indica expresamente lo contrario, ω-homoalilo (CH₂=CH-CH₂-CH₂-), preferentemente alilo y de manera especialmente preferente Vinilo.

R² es, siempre que sea posible, distinto o preferentemente igual y se selecciona de alquilo C₁-C₁₀ preferentemente primario, por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, n-pentilo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, n-nonilo, n-decilo, preferentemente de alquilo C₁-C₄ primario tal como metilo, etilo, n-propilo, n-butilo y en particular metilo,

y es un número entero y se selecciona de 1, 2 o 3. Preferentemente y = 1,

w es un número entero y se selecciona de cero, 1, 2 o 3, preferentemente w = 1 y de manera especialmente preferente w = cero.

E se selecciona de nitrógeno y C-H, siendo al menos un E un nitrógeno y prefiriéndose que en la fórmula I a como máximo dos posiciones adyacentes en el anillo sean nitrógeno. De este modo las olefinas de fórmula general I a pueden ser preferentemente:



G se selecciona de N y C-H con la condición de que para el caso de que G sea igual a N, el G en cuestión no esté sustituido con R².

A⁻ es un anión que es inerte frente a reacciones radicalarias, por ejemplo carboxilatos sin dobles enlaces etilénicos. A modo de ejemplo se mencionan acetatos, benzoatos y propionatos. Además pueden mencionarse como anión iones haluro, por ejemplo bromuro y en particular cloruro, además tetrafluoroborato, hidrogenosulfato, alquilsulfato C₁-C₄ tal como en particular etilsulfato y metilsulfato y además sulfato.

Comonómeros heterocíclicos (B) especialmente preferidos son orto-, meta- o para-vinil-n-alquil C₁-C₄-piridinio o N-vinil-3- alquil C₁-C₄-imidazolio cuaternizado con alquilo C₁-C₄, preferentemente con alquilo C₁-C₄ primario o secundario. Se prefiere muy especialmente 3-metil-N-vinylimidazolio.

Otro comonomero es al menos un ácido dicarboxílico etilénicamente insaturado (C-P1) o su anhídrido, preferentemente al menos un ácido dicarboxílico C₃-C₁₀ etilénicamente insaturado o su anhídrido, por ejemplo ácido maleico, anhídrido de ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, anhídrido de ácido itacónico, ácido metacónico, anhídrido de ácido metacónico y ácido citracónico. Se prefieren anhídrido de ácido itacónico y en particular anhídrido de ácido maleico.

En una forma de realización de la presente invención se usa una mezcla de un anhídrido de un ácido dicarboxílico etilénicamente insaturado (C-P1) y del ácido dicarboxílico etilénicamente insaturado (C-P1) correspondiente, por ejemplo una mezcla de anhídrido de ácido itacónico y ácido itacónico o preferentemente una mezcla de anhídrido de ácido maleico y ácido maleico. Las relaciones de mezcla de anhídrido un ácido dicarboxílico etilénicamente insaturado (C-P1) y el ácido dicarboxílico etilénicamente insaturado (C-P1) correspondiente pueden ser aleatorias a este respecto. En una variante especial de la presente invención se usa un anhídrido de un ácido dicarboxílico etilénicamente insaturado (C-P1), que está impurificado con del 0,05 al 10 % en peso del ácido dicarboxílico etilénicamente insaturado (C-P1) correspondiente.

Como porcentaje en peso de (C-P1) es válido a este respecto en el contexto de la presente invención en cada caso la cantidad usada total de ácido dicarboxílico etilénicamente insaturado (C-P1) y/o su anhídrido.

Para llevar a cabo el procedimiento de preparación de acuerdo con la invención se copolimeriza en medio acuoso, preferentemente en solución acuosa.

Para llevar a cabo el procedimiento de preparación de acuerdo con la invención se copolimeriza preferentemente por radicales, es decir con el uso de al menos un iniciador de radicales inorgánico u orgánico tal como por ejemplo un peróxido o hidroperóxido. Como peróxidos o hidroperóxidos se mencionan a modo de ejemplo peróxido de di-terc-butilo, peroctoato de terc-butilo, perpivalato de terc-butilo, per-2-etilhexanoato de terc-butilo, permaleinato de terc-butilo, perisobutirato de terc-butilo, peróxido de benzoílo, peróxido de diacetilo, peróxido de succinilo, peróxido de p-clorobenzoílo y peroxidicarbonato de dicitclohexilo.

Ejemplos de iniciadores de radicales inorgánicos son peroxodisulfato de metal alcalino, en particular peroxodisulfato de sodio y peroxodisulfato de potasio. También es adecuado el uso de iniciadores redox, por ejemplo combinaciones de peróxido de hidrógeno o peroxodisulfato de sodio o uno de los peróxidos mencionados anteriormente con al menos un agente oxidante o reductor, que pueden denominarse también activadores catalíticos. Como agente reductor son adecuados por ejemplo: ácido ascórbico, ácido tartárico, sales de Fe (II) tal como por ejemplo FeSO₄, bisulfito de sodio, bisulfito de potasio. Como agente oxidante son adecuados por ejemplo sales de cobre (II) tal como sulfato de cobre.

Iniciadores de radicales adecuados son además compuestos azo tal como 2,2'-azobis(isobutironitrilo), diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-amidinopropano) (diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-metilpropion-amidina)) y 2,2'-azobis(4-metoxi-2,4-dimetilvaleronitrilo).

En una forma de realización de la presente invención la copolimerización puede llevarse a cabo a presiones en el intervalo de 0,11 a 1 MPa (1,1 a 10 bar). Se prefiere sin embargo llevar a cabo la copolimerización a presión normal.

En una forma de realización de la presente invención la copolimerización se lleva a cabo a temperaturas en el intervalo de 65 a 120 °C, preferentemente de 80 a 115 °C.

En una forma de realización de la presente invención la copolimerización se lleva a cabo a lo largo de un periodo de tiempo en el intervalo desde 30 minutos hasta 10 horas.

En una forma de realización de la presente invención la copolimerización se lleva a cabo a un valor de pH en el intervalo de 1 a 10, preferentemente de 1 a 7.

Algunos de los comonomeros pueden ser fuertemente ácidos, en cuyo caso puede ajustarse el valor de pH con ayuda de base.

En una forma de realización de la presente invención, para el ajuste del valor de pH puede usarse una o varias bases volátiles, por ejemplo amoniaco y preferentemente aminas tal como por ejemplo etanolamina, dietanolamina, N-metildietanolamina, 1-amino-2-propanol, N,N-dimetiletanolamina, dietilentriamina, etilendiamina, tetraetilenpentamina.

Preferentemente, para el ajuste del valor de pH se usa una o varias sales de metal alcalino básicas. Como ejemplos de sales de metal alcalino básicas se mencionan sales básicas de potasio y en particular de sodio, se prefieren hidróxido de potasio, hidróxido de sodio, carbonato de sodio, carbonato de potasio, hidrogenocarbonato de sodio, hidrogenocarbonato de potasio.

Algunos de los comonomeros pueden ser fuertemente ácidos. En este caso puede añadirse en otra forma de realización antes o durante la copolimerización un ácido débil o un tampón. Ácidos débiles o tampones adecuados son sales de hidroxilamonio, por ejemplo el sulfato o hidrogenosulfato, o ácido fosforoso.

Antes, durante o después de la copolimerización puede neutralizarse parcial o completamente, preferentemente con una o varias sales básicas de metal alcalino, con amoníaco o con amina básica. Ejemplos de aminas básicas son etilamina, dietilamina, trietilamina, n-propilamina, di-n-propilamina, N,N-dietanolamina, etanolamina, N-metiletanolamina, N,N-dimetiletanolamina, N-metil-N,N-dietanolamina, N-(n-propil)-etanolamina, N-(n-butil)-etanolamina y N-(n-butil)-N,N-dietanolamina. Ejemplos de compuestos básicos de metal alcalino son carbonatos, hidrogenocarbonatos y en particular hidróxidos de metales alcalinos, en particular de sodio o de potasio. Se prefieren especialmente hidróxido de potasio e hidróxido de sodio.

Se prefiere, para llevar a cabo el procedimiento de preparación de acuerdo con la invención, poco antes de finalizar, por ejemplo después de al menos 90 % del periodo de tiempo, en el que se desea copolimerizar, o tras finalizar la copolimerización, añadir ácido dicarboxílico etilénicamente insaturado adicional (C-P2) o su anhídrido. Por "finalizar la copolimerización" se entiende a este respecto que ya no tiene lugar ninguna copolimerización adicional o ya no puede detectarse, por ejemplo ya no se lleva a ebullición nada de agua. La copolimerización puede llevarse a finalizar por que todos los comonomeros han reaccionado. En cambio, puede llevarse a finalizar la copolimerización también bajándose la temperatura de la mezcla de reacción. En función de la característica de descomposición del iniciador de radicales por ejemplo a la temperatura de la sala, en el que la mezcla de reacción al menos uno de los comonomeros mencionados anteriormente, que comprende copolímero formado hasta entonces así como agua.

Ácido dicarboxílico etilénicamente insaturado (C-P2) o su anhídrido puede ser distinto de ácido carboxílico etilénicamente insaturado (C-P1) o su anhídrido o puede ser preferentemente igual.

En una variante de la presente invención se usa como ácido dicarboxílico etilénicamente insaturado (C-P1) o su anhídrido un anhídrido, por ejemplo anhídrido de ácido itacónico, anhídrido de ácido metacónico o en particular anhídrido de ácido maleico, y como ácido dicarboxílico etilénicamente insaturado adicional (C-P2) o su anhídrido el ácido dicarboxílico etilénicamente insaturado correspondiente, es decir, ácido itacónico o ácido metacónico o preferentemente ácido maleico.

Al llevarse a cabo el procedimiento de preparación de acuerdo con la invención se observa que el ácido dicarboxílico etilénicamente insaturado adicional (C-P2) o su anhídrido no se incorporan por polimerización o sólo en un pequeño porcentaje, en particular como máximo un 5 % en peso, con respecto al ácido dicarboxílico etilénicamente insaturado (C-P2) añadido o su anhídrido. De manera especialmente preferente no se incorpora por polimerización ningún porcentaje medible de ácido dicarboxílico etilénicamente insaturado (CP2) o su anhídrido.

En una forma de realización de la presente invención se usan los comonomeros en las siguientes relaciones en peso:

- en el intervalo del 50 al 98 % en peso, preferentemente del 70 al 85 % en peso o del 50 al 70 % en peso de ácido carboxílico etilénicamente insaturado (A),
- en el intervalo del 1 al 30 % en peso, preferentemente del 1,5 al 15 % en peso o al 25 % en peso de comonomero (B),
- en el intervalo del 1 al 49 % en peso, preferentemente del 1,5 al 15 % en peso de ácido dicarboxílico etilénicamente insaturado (C-P1) o su anhídrido.

A este respecto los datos en % en peso se refieren a todo el copolímero de acuerdo con la invención.

En una forma de realización de la presente invención puede incorporarse por polimerización uno o varios comonomeros adicionales, por ejemplo acrilamida, metacrilamida o uno o varios ésteres alquílicos C₁-C₁₀ de ácido (met)acrílico. A este respecto se prefiere que el porcentaje de comonomeros adicionales no supere las 50 partes en peso, con respecto a la suma de ácido carboxílico etilénicamente insaturado (A), comonomero (B) y ácido dicarboxílico etilénicamente insaturado (C-P1) o su anhídrido.

En una forma de realización preferida de la presente invención no se incorpora por polimerización ningún comonomero adicional, en particular ninguno de los comonomeros mencionados en el párrafo anterior.

Mediante la realización del procedimiento de preparación de acuerdo con la invención se obtiene una formulación acuosa, que contiene copolímero (D) y ácido dicarboxílico etilénicamente insaturado (C-P2) o su anhídrido así como dado el caso ciertos porcentajes de monómeros residuales, seleccionados de ácido carboxílico etilénicamente insaturado (A), comonomero (B) y en particular ácido dicarboxílico etilénicamente insaturado (C-P1).

La formulación acuosa producida de acuerdo con el procedimiento de preparación de acuerdo con la invención puede presentar un contenido en sólidos en el intervalo del 1 al 80 %, preferentemente del 10 al 50 %.

En una forma de realización de la presente invención, el copolímero (D) producido de acuerdo con el procedimiento de preparación de acuerdo con la invención tiene un valor K en el intervalo de 50 a 110, preferentemente de 20 a 95, de manera especialmente preferente de 35 a 95 y de manera muy especialmente preferente de 60 a 75, determinado según Fikentscher en una solución acuosa al 1 % en peso a la temperatura de la sala.

Las formulaciones acuosas producidas de acuerdo con el procedimiento de preparación de acuerdo con la invención pueden usarse para la fabricación de cuero, preferentemente para la curtición y en particular para la recurtición.

En una forma de realización de la presente invención se mezcla la formulación acuosa producida de acuerdo con el procedimiento de preparación de acuerdo con la invención con al menos un agente de curtición o de recurtición polimérico (E).

Los agentes de curtición y de recurtición poliméricos (E) se conocen como tal. Ejemplos son los homopolímeros y copolímeros mencionados en el documento EP 1 335 029 A1 como curtientes A) a L) y N) así como los copolímeros mencionados en el documento WO 2004/070063, en el documento WO 2005/019480 y los mencionados en el documento WO 2006/015745, estando abarcados los terpolímeros.

En una forma de realización, el agente de curtición o de recurtición polimérico (E) se selecciona de homopolímeros y copolímeros de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados (A), en particular de ácido (met)acrílico. Se prefieren en particular los homopolímeros y copolímeros mencionados en el documento EP 1 335 029 A1 como curtientes A) a D) así como los copolímeros mencionados en el documento WO 2005/019480 y los mencionados en el documento WO 2006/015745, estando abarcados los terpolímeros.

Agentes de curtición y de recurtición poliméricos (E) muy especialmente preferidos son homopolímeros del ácido (met)acrílico, en particular con un peso molecular M_n en el intervalo de 1.000 a 200.000 g/mol.

Agentes de curtición y de recurtición poliméricos (E) muy especialmente preferidos son homopolímeros del ácido (met)acrílico con un valor de K de acuerdo con Fikentscher en el intervalo de 10 a 120, preferentemente de 60 a 100, determinado en la solución acuosa al 1 % en peso neutralizada con NaOH (valor de pH 7) a 23 °C.

En una forma de realización de la presente invención se mezcla el copolímero de acuerdo con la invención (D), por ejemplo en formulación acuosa, con tanto agente de curtición o de recurtición polimérico (E), que se obtiene una formulación acuosa, que con respecto a su cantidad total contiene del 5 al 50 % en peso, preferentemente del 15 al 30 % en peso de copolímero (D), una cantidad correspondiente de ácido dicarboxílico etilénicamente insaturado (C-P2) o su anhídrido y del 1 al 30 % en peso, preferentemente del 5 al 15 % en peso de agente de curtición o de recurtición polimérico (E).

El orden de la adición de la formulación acuosa producida de acuerdo con el procedimiento de preparación de acuerdo con la invención y agente de curtición o de recurtición polimérico (E) es aleatorio.

Puede usarse agente de curtición o de recurtición polimérico (E) como sólido o preferentemente como solución o dispersión acuosa.

Un objeto adicional de la presente invención son formulaciones acuosas, que pueden obtenerse mediante mezclado de formulaciones acuosas que pueden obtenerse de acuerdo con el procedimiento de preparación de acuerdo con la invención con al menos un agente de curtición o de recurtición polimérico (E).

Un objeto adicional de la presente invención son formulaciones acuosas, que contienen

(D) al menos un copolímero, que puede obtenerse mediante copolimerización de

(A) al menos un ácido carboxílico etilénicamente insaturado,
(B) al menos un comonomero heterocíclico con al menos una carga catiónica permanente por molécula y
(C-P1) al menos un ácido dicarboxílico etilénicamente insaturado o su anhídrido,

(E) dado el caso al menos un agente de curtición o de recurtición polimérico y
(CP-2) al menos un ácido dicarboxílico etilénicamente insaturado o su anhídrido.

Las formulaciones acuosas definidas anteriormente se denominan también formulaciones acuosas de acuerdo con la invención.

Los agentes de curtición y de recurtición poliméricos (E) son conocidos como tal. Ejemplos son los homopolímeros y copolímeros mencionados en el documento EP 1 335 029 A1 como curtientes A) a L) y N) así como los copolímeros mencionados en el documento WO 2004/070063, en el documento WO 2005/019480 y los mencionados en el documento WO 2006/015745, estando abarcados los terpolímeros.

En una forma de realización el agente de curtición o de recurtición polimérico (E) se selecciona de homopolímeros y copolímeros de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados (A), en particular de ácido (met)acrílico. Se prefieren en particular los homopolímeros y copolímeros mencionados en el documento EP 1 335 029 A1 como curtientes A) a D) así como los copolímeros mencionados en el documento WO 2005/019480 y los mencionados en el documento WO 2006/015745, estando abarcados los terpolímeros.

Agentes de curtición y de recurtición poliméricos (E) muy especialmente preferidos son homopolímeros del ácido (met)acrílico, en particular con un peso molecular M_n en el intervalo de 1.000 a 200.000 g/mol.

Agentes de curtición y de recurtición poliméricos (E) muy especialmente preferidos son homopolímeros del ácido (met)acrílico con un valor de K según Fikentscher en el intervalo de 10 a 120, preferentemente de 60 a 100, determinado en solución acuosa al 1 % en peso neutralizada por completo con NaOH a la temperatura de la sala.

5 Ácido carboxílico etilénicamente insaturado (A), comonomero (B), ácido dicarboxílico etilénicamente insaturado (C-P1) o su anhídrido así como ácido dicarboxílico etilénicamente insaturado (C-P2) o su anhídrido se han descrito anteriormente.

Las formulaciones acuosas de acuerdo con la invención pueden presentar un contenido en sólidos en el intervalo del 1 al 80 %, preferentemente del 10 al 50 %.

10 Las formulaciones acuosas de acuerdo con la invención pueden presentar un valor de pH en el intervalo de 6,5 a 11, preferentemente de 8 a 10.

Un objetivo adicional de la presente invención es el uso de formulaciones acuosas de acuerdo con la invención para la fabricación de cuero. Un objetivo adicional de la presente invención es un procedimiento para la fabricación de cuero con el uso de formulaciones acuosas de acuerdo con la invención. Un objeto adicional de la presente invención es cuero, producido con el uso de al menos una formulación acuosa de acuerdo con la invención.

15 En una forma de realización de la presente invención, el procedimiento de acuerdo con la invención se pone en práctica para la fabricación de cuero como procedimiento de curtición, en adelante denominado también procedimiento de curtición de acuerdo con la invención, preferentemente como procedimiento de recurtición, en adelante denominado también procedimiento de recurtición de acuerdo con la invención.

20 El procedimiento de curtición de acuerdo con la invención se pone en práctica en general de modo que se añade al menos una formulación acuosa de acuerdo con la invención en una porción o en varias porciones inmediatamente antes o durante la etapa de curtición. El procedimiento de curtición de acuerdo con la invención se lleva a cabo preferentemente a un valor de pH de 2,5 a 11, preferentemente a 4, observándose con frecuencia que el valor de pH aumenta durante la realización del procedimiento de curtición de acuerdo con la invención en aproximadamente de 0,3 a tres unidades.

25 El procedimiento de curtición de acuerdo con la invención se lleva a cabo en general a temperaturas de 10 a 45 °C, preferentemente a de 20 a 30 °C. Ha dado buen resultado una duración de 10 minutos a 12 horas, se prefieren de una a tres horas. El procedimiento de curtición de acuerdo con la invención puede llevarse a cabo en cualquier recipiente habitual para la curtición, por ejemplo mediante abatanado en cubas o en tambores giratorios.

30 En una forma de realización de la presente invención se usa en total del 0,01 al 10 % en peso de formulación acuosa de acuerdo con la invención, con respecto al contenido en sólidos de formulación acuosa de acuerdo con la invención por un lado y con respecto peso raspado por otro lado, se prefieren del 0,5 al 3 % en peso.

35 En una variante del procedimiento de curtición de acuerdo con la invención se usa la formulación acuosa de acuerdo con la invención junto con uno o varios curtientes convencionales, por ejemplo con curtientes de cromo, curtientes minerales, sintanos, curtientes poliméricos o curtientes vegetales, tal como se describen por ejemplo en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, volumen A15, página 259 a 282 y en particular página 268 y siguientes, 5ª edición, (1990), Verlag Chemie Weinheim. La relación en peso de formulación acuosa de acuerdo con la invención : curtiente convencional o la suma de los curtientes convencionales asciende convenientemente a del 0,01 : 1 al 100 : 1 (en cada caso con respecto a los contenidos en sólidos). En una variante ventajosa del procedimiento de curtición de acuerdo con la invención se usan sólo algunas ppm de agente de curtición convencional de formulación acuosa de acuerdo con la invención.

En una variante del procedimiento de curtición de acuerdo con la invención se usa formulación acuosa de acuerdo con la invención junto con uno o varios agentes engrasantes o componentes oleófilos.

45 En una variante del procedimiento de curtición de acuerdo con la invención se usa la formulación acuosa de acuerdo con la invención en una porción o en varias porciones antes o durante la precurtición. También puede concebirse una adición en el piquelado.

50 Para llevar a cabo el procedimiento de recurtición de acuerdo con la invención se parte de productos semiacabados curtidos convencionalmente, es decir por ejemplo con curtientes de cromo, curtientes minerales, curtientes poliméricos, aldehídos, sintanos o curtientes de resina o productos semiacabados producidos de acuerdo con la invención tal como se describió anteriormente. Para llevar a cabo el procedimiento de recurtición de acuerdo con la invención se deja actuar al menos una formulación acuosa de acuerdo con la invención sobre productos semiacabados, es decir, se trata con al menos una formulación acuosa de acuerdo con la invención.

55 El procedimiento de recurtición de acuerdo con la invención puede llevarse a cabo condiciones por lo demás habituales. Se seleccionan convenientemente uno o varios, es decir de 2 a 6 etapas de acción y puede lavarse con agua entre las etapas de acción. La temperatura durante las etapas de acción asciende en cada caso a de 5 a 60 °C, preferentemente de 20 a 45 °C. Se usan convenientemente uno o varios agentes usados habitualmente durante

la recurtición, por ejemplo grasas, curtientes poliméricos y agentes engrasantes a base de acrilato y/o metacrilato, recurtientes a base de curtientes vegetales, materiales de relleno, colorantes para cuero o emulsionantes.

Ha dado buen resultados para el procedimiento de recurtición de acuerdo con la invención una duración de 10 minutos a 12 horas, se prefieren de una a tres horas. El procedimiento de recurtición de acuerdo con la invención puede llevarse a cabo en cualquier recipiente habitual para la curtición, por ejemplo mediante abatanado en cubas o en tambores giratorios.

En una forma de realización del procedimiento de recurtición de acuerdo con la invención se usan en total del 0,01 al 10 % en peso de formulación acuosa de acuerdo con la invención, con respecto al contenido en sólidos de formulación acuosa de acuerdo con la invención por un lado y con respecto al peso raspado por otro lado, se prefieren del 0,5 al 5 % en peso.

Un objeto adicional de la presente invención es cuero, producido de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención. El cuero de acuerdo con la invención se caracteriza por una buena sensación, suavidad e intensidad de la coloración y otras propiedades de uso adecuadas tal como por ejemplo la capacidad de graneado, la estabilidad frente al graneado y la uniformidad de la rotura en cueros de muebles y ropa. El cuero de acuerdo con la invención es adecuado por ejemplo para la fabricación de empelladas de zapato, prendas de ropa tal como por ejemplo chaquetas, abrigos o pantalones, y además de muebles.

Un objeto adicional de la presente invención son copolímeros, en el contexto de la presente invención también denominados copolímeros (D). Los copolímeros de acuerdo con la invención (D) contienen incorporados por polimerización:

- (A) al menos un ácido carboxílico etilénicamente insaturado,
- (B) al menos un comonomero heterocíclico con al menos una carga catiónica permanente por molécula y
- (C-P1) al menos un ácido dicarboxílico etilénicamente insaturado o su anhídrido.

Ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados (A), comonomeros heterocíclicos (B) y comonomeros (C-P1) se describieron anteriormente. Procedimientos para la preparación de copolímeros de acuerdo con la invención (D) se describen así mismo anteriormente. Los copolímeros de acuerdo con la invención (D) pueden estar neutralizados parcial o completamente con amoníaco, amina básica o compuesto de metal alcalino básico, en particular con hidróxido de potasio o hidróxido de sodio.

En una forma de realización de la presente invención los copolímeros de acuerdo con la invención (D) contienen incorporados por polimerización:

- en el intervalo del 50 al 98 % en peso, preferentemente del 70 al 85 % en peso de ácido carboxílico etilénicamente insaturado (A),
- en el intervalo del 1 al 30 % en peso, preferentemente del 1,5 al 15 % en peso de comonomero (B),
- en el intervalo del 1 al 49 % en peso, preferentemente del 1,5 al 15 % en peso de ácido dicarboxílico etilénicamente insaturado (C-P1) o su anhídrido.

En una forma de realización de la presente invención el copolímero de acuerdo con la invención (D) tiene un valor de K en el intervalo de 40 a 110, preferentemente de 50 a 95, determinado según Fikentscher en una solución acuosa al 1 % en peso a la temperatura de la sala.

En una forma de realización de la presente invención los copolímeros de acuerdo con la invención (D) presentan un peso molecular medio M_w en el intervalo de 20.000 a 2.000.000 g/mol, se prefiere de 50.000 a 1.000.000 g/mol.

Un objeto adicional de la presente invención son mezclas de copolímero de acuerdo con la invención (D) con al menos un ácido dicarboxílico etilénicamente insaturado (CP-2) o su anhídrido.

En una forma de realización de la presente invención la relación en peso de (C-P1) con respecto a (C-P2) asciende a en el intervalo de 1:10 a 10:1, preferentemente de 1:5 a 5:1, de manera especialmente preferente de 1:1,5 a 1,5:1.

Un objeto adicional de la presente invención son mezclas de copolímero de acuerdo con la invención (D) con al menos un agente de curtición o de recurtición polimérico (E). Agentes de curtición y de recurtición polimérico (E) se describen anteriormente.

Si se desea preparar mezclas de acuerdo con la invención o copolímeros de acuerdo con la invención (D) libres de agua, entonces se procede por ejemplo de modo que en primer lugar, tal como se describió anteriormente, se produce formulación acuosa de copolímero de acuerdo con la invención (D) y dado el caso se añade ácido dicarboxílico etilénicamente insaturado (CP-2) o su anhídrido o dado el caso agente de curtición o de recurtición polimérico (D) y después, de acuerdo con métodos en sí conocidos, se elimina el agua. Se prefiere a este respecto eliminar el agua mediante evaporación, en particular mediante secado por pulverización.

En una forma de realización de la presente invención, en mezclas de acuerdo con la invención, la relación en peso de copolímero de acuerdo con la invención (D) con respecto a agente de curtición o de recurtición polimérico (E) se encuentra en el intervalo de 50 : 1 a 1 : 6, preferentemente de 3 : 1 a 1 : 3.

- 5 Un objeto adicional de la presente invención son formulaciones acuosas, que contienen al menos un copolímero de acuerdo con la invención (D). Un objeto adicional de la presente invención son formulaciones acuosas, que contienen al menos una de las mezclas descritas anteriormente.

Formulaciones acuosas de acuerdo con la invención mencionadas anteriormente pueden presentar un contenido en sólidos en el intervalo del 1 al 80 %, preferentemente del 10 al 50 %.

- 10 Copolímeros de acuerdo con la invención y mezclas de acuerdo con la invención son muy adecuados en particular en forma de formulaciones acuosas para la fabricación de cuero.

La invención se explica mediante ejemplos de trabajo.

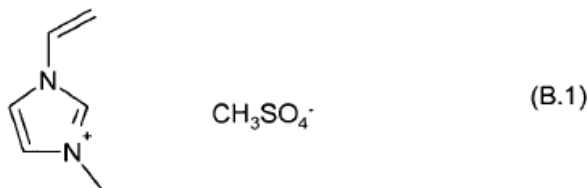
I. Preparación de acuerdo con la invención de copolímeros (D)

1.1 Preparación de copolímero de acuerdo con la invención (D.1)

Se prepararon las siguientes soluciones:

- 15 Solución I.1.1: 237,7 g de ácido acrílico (A.1) se disolvieron en 279 g de agua destilada.

Solución I.1.2: 43,4 g de metilsulfato de 3-metil-N-vinilimidazolio (QVI-sulfato) (B.1) se disolvieron en 53 g de agua destilada.



Solución I.1.3: 2,4 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ se disolvieron en 124,7 ml de agua destilada.

- 20 Solución I.1.4: 24,0 g de ácido maleico (C.2-P2) se disolvieron en 72,1 ml de agua destilada.

En un tanque agitado de 2 litros con varias alimentaciones, refrigerador de reflujo y tubo de entrada de gas se dispusieron 225,6 ml de agua destilada y 25,1 g de anhídrido de ácido maleico (C.1-P1). Entonces se dejó burbujear nitrógeno a través del recipiente (15 minutos) y se calentó con agitación hasta 90 °C.

- 25 Después se empezó simultáneamente con la adición de solución I.1.1, I.1.2 y I.1.3. Se añadió la solución I.1.1 y I.1.2 en el plazo de 2 horas y la solución I.1.3 en el plazo de 2 horas y 15 minutos, agitándose adicionalmente. Se agitó durante 90 minutos más a 90 °C después y se dejó enfriar entonces hasta 60 °C. Se añadieron después en primer lugar rápidamente 264,1 g de hidróxido de sodio acuoso al 50 % en peso, se calentó después hasta 70 °C y se agregó en el plazo de 30 minutos la solución I.1.4. Después se enfrió hasta temperatura de la sala. Se formó un precipitado. Se añadió hidróxido de sodio acuoso al 50 % en peso hasta que se había disuelto de nuevo el residuo.

- 30 Se obtuvo la formulación acuosa de acuerdo con la invención WF.1 con un valor de pH de 8,4 y un contenido en sólidos del 32,4 %, que además de ácido maleico (como sal de sodio) contenía copolímero de acuerdo con la invención (D.1). El valor de K (según Fikentscher), medido a la temperatura de la sala en una formulación acuosa diluida WF.1 hasta un contenido en sólidos del 1 % en peso, ascendió a 91,3, el peso molecular medio M_w ascendió a 590.000 g/mol, determinado mediante cromatografía de permeación en gel.

- 35 I.2 Preparación de copolímero de acuerdo con la invención (D.2)

Se prepararon las siguientes soluciones:

Solución I.2.1: 237,7 g de ácido acrílico (A.1) y 38,40 g de metilsulfato de 3-metil-N-vinilimidazolio (QVI-sulfato) (B.1) se disolvieron en 326,0 g de agua destilada.

Solución I.2.2: 2,4 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ se disolvieron en 124,7 ml de agua destilada.

- 40 En un tanque agitado de 2 litros con varias alimentaciones, refrigerador de reflujo y tubo de entrada de gas se dispusieron 225,6 ml de agua destilada y 25,07 g de anhídrido de ácido maleico (C.1-P1). Entonces se dejó burbujear nitrógeno a través del recipiente (15 minutos) y se calentó con agitación hasta 90 °C.

Después se empezó simultáneamente con la adición de solución I.2.1 y I.2.2. Se añadió la solución I.2.1 en el plazo de 2 horas y la solución I.2.2 en el plazo de 2 horas y 15 minutos, agitándose adicionalmente. Se agitó durante 90 minutos más a 90 °C después y se dejó enfriar entonces hasta 60 °C. Se añadieron después en primer lugar rápidamente 264,1 g de hidróxido de sodio acuoso (50 % en peso). A continuación se calentó hasta 70 °C, se añadieron 20,29 g de anhídrido de ácido maleico (C.1-P2) como sólido y se agitó durante 30 minutos más. Después se ajustó con 134,0 g de hidróxido de sodio acuoso (25 % en peso) hasta un valor de pH de 6,5-7,5 y se agitó posteriormente durante 60 minutos. A continuación se enfrió hasta temperatura de la sala.

Se obtuvo la formulación acuosa de acuerdo con la invención WF.2 con un valor de pH de 7,4 y un contenido en sólidos del 33,3 %, que además de ácido maleico (como sal de sodio) contenía copolímero de acuerdo con la invención (D.2). El valor de K (según Fikentscher), medido a la temperatura de la sala en una formulación acuosa diluida WF.2 hasta un contenido en sólidos del 1 % en peso, ascendió a 91,4.

I.3 Preparación de copolímero de acuerdo con la invención (D.3)

Se prepararon las siguientes soluciones:

Solución I.3.1: 276,0 g de ácido acrílico (A.1) y 38 g de metilsulfato de 3-metil-N-vinilimidazolio (QVI-sulfato) (B.1) se disolvieron en 322,0 g de agua destilada.

Solución I.3.2: 11,76 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ se disolvieron en 156,2 ml de agua destilada.

En un tanque agitado de 2 litros con varias alimentaciones, refrigerador de reflujo y tubo de entrada de gas se dispusieron 223,2 ml de agua destilada y 24,8 g de anhídrido de ácido maleico (C.1-P1). Entonces se dejó burbujear nitrógeno a través del recipiente (15 minutos) y se calentó con agitación hasta 90 °C.

Después se empezó simultáneamente con la adición de solución I.3.1 y I.3.2. Se añadió la solución I.3.1 en el plazo de 2 horas y la solución I.3.2 en el plazo de 2 horas y 15 minutos, agitándose adicionalmente. Se agitó durante 90 minutos más a 90 °C después y se dejó enfriar entonces hasta 60 °C. Se añadieron después en primer lugar rápidamente 261,2 g de hidróxido de sodio acuoso (50 % en peso). A continuación se calentó hasta 70 °C, se añadieron 23,8 g de anhídrido de ácido maleico (C.1-P2) como sólido y se agitó durante 30 minutos más. Después se ajustó con 61,9 g de hidróxido de sodio acuoso (50 % en peso) hasta un valor de pH de 6,7 y se agitó posteriormente durante 45 minutos. A continuación se enfrió hasta temperatura de la sala.

Se obtuvo la formulación acuosa de acuerdo con la invención WF.3 con un valor de pH de 6,7 y un contenido en sólidos del 32,4 %, que además de ácido maleico (como sal de sodio) contenía copolímero de acuerdo con la invención (D.3). El valor de K (según Fikentscher), medido a la temperatura de la sala en una formulación acuosa diluida WF.3 hasta un contenido en sólidos del 1 % en peso, ascendió a 54,4.

I.4 Preparación de copolímero de acuerdo con la invención (D.4)

Se prepararon las siguientes soluciones:

Solución I.4.1: 253,0 g de ácido acrílico (A.1) y 15,8 g de metilsulfato de 3-metil-N-vinilimidazolio (QVI-sulfato) (B.1) se disolvieron en 316,4 g de agua destilada.

Solución I.4.2: 7,05 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ se disolvieron en 134,0 ml de agua destilada.

En un tanque agitado de 2 litros con varias alimentaciones, refrigerador de reflujo y tubo de entrada de gas se dispusieron 219,49 ml de agua destilada y 24,4 g de anhídrido de ácido maleico (C.1-P1). Entonces se dejó burbujear nitrógeno a través del recipiente (15 minutos) y se calentó con agitación hasta 90 °C.

Después se empezó simultáneamente con la adición de solución I.4.1 y I.4.2. Se añadió la solución I.4.1 en el plazo de 2 horas y la solución I.4.2 en el plazo de 2 horas y 15 minutos, agitándose adicionalmente. Se agitó durante 90 minutos más a 90 °C después y se dejó enfriar entonces hasta 60 °C. Se añadieron después en primer lugar rápidamente 281,1 g de hidróxido de sodio acuoso (50 % en peso). A continuación se calentó hasta 70 °C, se añadieron 23,4 g de ácido maleico (C.2-P2) como sólido y se agitó durante 30 minutos más. Después se ajustó con 60,9 g de hidróxido de sodio acuoso (50 % en peso) a un valor de pH de 7,4 y se agitó posteriormente durante 45 minutos. A continuación se enfrió hasta temperatura de la sala.

Se obtuvo la formulación acuosa de acuerdo con la invención WF.4 con un valor de pH de 7,4 y un contenido en sólidos del 32,8 %, que además de ácido maleico (como sal de sodio) que contenía copolímero de acuerdo con la invención (D.4). El valor de K (según Fikentscher), medido a la temperatura de la sala en una formulación acuosa diluida WF.4 hasta un contenido en sólidos del 1 % en peso, ascendió a 88.

1.5 preparación de copolímero de acuerdo con la invención (D.5)

Se prepararon las siguientes soluciones:

Solución I.5.1: 217,6 g de ácido acrílico (A.1) y 67,1 g de metilsulfato de 3-metil-N-vinilimidazolio (QVI-sulfato) (B.1) se disolvieron en 337,4 g de agua destilada.

Solución I.5.2: 2,2 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ se disolvieron en 114,2 ml de agua destilada.

- 5 En un tanque agitado de 2 litros con varias alimentaciones, refrigerador de reflujo y tubo de entrada de gas se dispusieron 232,5 ml de agua destilada y 25,8 g de anhídrido de ácido maleico (C.1-P1). Entonces se dejó burbujear nitrógeno a través del recipiente (15 minutos) y se calentó con agitación hasta 90 °C.

Después se empezó simultáneamente con la adición de solución I.5.1 y I.5.2. Se añadió la solución I.5.1 en el plazo de 2 horas y la solución I.5.2 en el plazo de 2 horas y 15 minutos, agitándose adicionalmente. Se agitó durante 90 minutos más a 90 °C después y se dejó enfriar entonces hasta 60 °C. Se añadieron después en primer lugar rápidamente 241,8 g de hidróxido de sodio acuoso (50 % en peso). A continuación se calentó hasta 70 °C, se añadieron 24,8 g de ácido maleico (C.2-P2) como sólido y se agitó durante 30 minutos más. Después se ajustó con 60,9 g de hidróxido de sodio acuoso (50 % en peso) a un valor de pH de 7,6 y se agitó posteriormente durante 45 minutos. A continuación se enfrió hasta temperatura de la sala.

- 15 Se obtuvo la formulación acuosa de acuerdo con la invención WF.5 con un valor de pH de 7,5 y un contenido en sólidos del 31,8 %, que además de ácido maleico (como sal de sodio) contenía copolímero de acuerdo con la invención (D.5). El valor de K (según Fikentscher), medido a la temperatura de la sala en una formulación acuosa diluida WF.5 hasta un contenido en sólidos del 1 % en peso, ascendió a 94.

I.6 Preparación de copolímero de acuerdo con la invención (D.6)

Se prepararon las siguientes soluciones:

- 20 Solución I.6.1: 235,1 g de ácido acrílico (A.1) y 38,0 g de metilsulfato de 3-metil-N-vinilimidazolio (QVI-sulfato) (B.1) se disolvieron en 315,6 g de agua destilada.

Solución I.6.2: 11,8 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ se disolvieron en 156,2 ml de agua destilada.

- 25 En un tanque agitado de 2 litros con varias alimentaciones, refrigerador de reflujo y tubo de entrada de gas se dispusieron 223,2 ml de agua destilada, 24,8 g de anhídrido de ácido maleico (C.1-P1) y 4,7 g de ácido fosforoso. Entonces se dejó burbujear nitrógeno a través del recipiente (15 minutos) y se calentó con agitación hasta 90 °C.

Después se empezó simultáneamente con la adición de solución I.6.1 y I.6.2. Se añadió la solución I.6.1 en el plazo de 3 horas y la solución I.6.2 en el plazo de 3 horas y 15 minutos, agitándose adicionalmente. Se agitó durante 90 minutos más a 90 °C después y se dejó enfriar entonces hasta 60 °C. Se añadieron después en primer lugar rápidamente 261,3 g de hidróxido de sodio acuoso (50 % en peso). A continuación se calentó hasta 70 °C, se añadieron 20,1 g de anhídrido de ácido maleico (C.1-P2) como sólido y se agitó durante 30 minutos más. Después se ajustó con 123,8 g de hidróxido de sodio acuoso (25 % en peso) un valor de pH de 6,2-7,2 y se agitó posteriormente durante 60 minutos. A continuación se enfrió hasta temperatura de la sala.

- 35 Se obtuvo la formulación acuosa de acuerdo con la invención WF.6 con un valor de pH de 6,6 y un contenido en sólidos del 33,2 %, que además de ácido maleico (como sal de sodio) contenía copolímero de acuerdo con la invención (D.6). El valor de K (según Fikentscher), medido a la temperatura de la sala en una formulación acuosa diluida WF.6 hasta un contenido en sólidos del 1 % en peso, ascendió a 51,9.

Tabla 1: Propiedades de los copolímeros de acuerdo con la invención (D.1) a (D.5) y de las formulaciones acuosas de acuerdo con la invención (WF.1) a (WF.5) (A.1)

		(A.1) [% en peso]	(B.1) [% en peso]	(C-P1) [% en peso]	(C-P2) [% en peso]	Valor de K	Contenido en sólidos	Valor de pH
(D.1)	WF.1	77,9	14,2	7,9	8,2	91,3	32,4	8,4
(D.2)	WF.2	78,9	12,8	8,3	6,7	91,4	33,3	7,4
(D.3)	WF.3	81,5	11,2	7,3	7,0	54,4	32,4	6,7
(D.4)	WF.4	86,3	5,4	8,3	8,0	88	32,8	7,4
(D.5)	WF.5	70,1	21,6	8,3	8,0	94	31,8	7,5
(D.6)	WF.6	69,7	23,0	7,3	6,7	51,9	33,2	6,6

- 40 Los datos de % en peso de (A.1), (B.1) y (C-P1) se refieren a todo el copolímero de acuerdo con la invención (D.1) y suman el 100 % en peso, los datos de % en peso de (C-P2) no incorporado por polimerización se refieren a todo el copolímero de acuerdo con la invención (D).

II. Ensayos de recurtición con copolímeros de acuerdo con la invención y copolímero comparativo V-CP.7

Fabricación de empallas de zapato (instrucciones generales)

Los datos en % son siempre % en peso y se refieren al peso raspado, cuando no se indica expresamente lo contrario. Los datos en % se refieren en el caso de formulaciones acuosas siempre al porcentaje de sólido o de principios activos, cuando no se indica expresamente lo contrario

Dos wet blue de vacuno comercialmente disponible (empresa Packer, EE.UU.) se pelaron hasta un grosor de 1,7 a 1,9 mm. La zona central se cortó en cada caso en seis tiras de, en cada caso, aproximadamente 700 g. A continuación se mezclaron las tiras en una cuba (50 l) y una longitud de baño del 200 % (con respecto a peso raspado) con una separación de 10 minutos con formiato de sodio al 1,5 % en peso y bicarbonato de sodio al 0,5 % así como 1 % de un producto de condensación de ácido naftalenosulfónico-formaldehído, producido de acuerdo con el documento US 5.186.846, Ejemplo "Agente de dispersión 1". Después de 70 minutos se desaguó el baño. Las tiras se distribuyeron entonces en cubas de abatanado separadas 1 a 6.

Junto con un 100 % de agua se mezclaron las cubas de abatanado 1 a 7 a 25 a 35 °C con, respectivamente, del 2 % de una solución acuosa al 40 % de poli(ácido acrílico) (M_n 70.000 g/mol, valor de pH 5,5) (E.1). Después de un tiempo de abatanado de 20 minutos se dosificaron uno tras otro en cada caso 2 % de curtiembre de sulfona del documento EP-B 0 459 168, Ejemplo K1, 4 % de curtiembre vegetal Mimosa y el 5 % de la formulación acuosa de acuerdo con la invención WF de acuerdo con la Tabla 1 o formulación comparativa. Después de 60 minutos se dosificaron en cada caso el 2 % en peso de una solución acuosa al 50 % en peso (contenido en sólidos) de colorantes, cuyos contenidos en sólidos se resumían tal como sigue:

70 partes en peso de colorante del documento EP-B 0 970 148, Ejemplo 2.18,
30 partes en peso de Acid Brown 75 (complejo de hierro), Colour Index 1.7.16

A continuación se abatanó durante 30 minutos en la cuba.

A continuación se acidificó en varias etapas hasta del 0,3 al 0,5 % con ácido fórmico hasta un valor de pH de 3,8 a 4,2. Después de 20 minutos se valoró el baño con respecto a la consunción y se desaguó. Los cueros se lavaron con un 200 % de agua.

Después se dosificaron en un 100 % de agua (50 °C) un 4 % de una grasa de acuerdo con WO 03/023069, Ejemplo A, y después de 60 minutos a 15 revoluciones por minuto un 1 % de la mezcla de colorantes anteriormente mencionada. Después de 20 minutos se acidificó con un 1 % ácido fórmico hasta el valor de pH de 3,8.

Los cueros que pueden obtenerse de este modo se lavaron, se secaron, se ablandaron y después se valoraron según los criterios de prueba establecidos en la Tabla 2. Se obtuvieron los cueros de acuerdo con la invención L.1 a L.6 y el cuero comparativo V-L.7. La evaluación tuvo lugar de acuerdo con un sistema de notas de 1 (muy bueno) a 5 (deficiente).

En el caso del copolímero comparativo V-CP.7 se trataba de un copolímero estadístico de ácido acrílico-acrilamida con un valor de K según Fikentscher de 70 (solución al 1 % en peso en agua), relación de comonomeros en % en moles (ácido acrílico: acrilamida) 90:10.

Tabla 2: Empelladas de zapato de acuerdo con la invención y sus propiedades

Cuero	Copo- límero	Acol- chado	Suavidad	Resistencia al graneado	Finura de la textura de graneado	Penetración de colorante (corte)	Nivelación
L.1	(D.1)	1	2	2	2	1	2
L.2	(D.2)	1,5	2,5	1,5	2,5	1,5	2,5
L.3	(D.3)	2	2	1	1,5	1,5	2
L.4	(D.4)	1,5	2	2	2	2,5	1,5
L.5	(D.5)	1	2,5	1	1	2	2
L.6	(D.6)	1	2	2	2,5	2	2
V-L.7	V-CP.7	2,5	3	2,5	3	2,5	2,5

Los cueros de acuerdo con la invención presentan en particular un acolchado y suavidad fabulosos con una resistencia al graneado excelente. Es ventajoso también el hallazgo de que en este caso los agentes auxiliares de curtiembre y colorantes no sólo se distribuyan de manera uniforme en el cuero, sino se observan también un graneado fino, especialmente estrecho, lo que representa en particular un criterio de evaluación para empelladas de alta calidad.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de formulaciones acuosas, **caracterizado porque** se copolimerizan por radicales entre sí
- 5 (A) al menos un ácido carboxílico etilénicamente insaturado,
 (B) al menos un comonómero heterocíclico con al menos una carga catiónica permanente por molécula y
 (C-P1) al menos un ácido dicarboxílico etilénicamente insaturado o su anhídrido

y poco antes de finalizar o tras finalizar la copolimerización se añade ácido dicarboxílico etilénicamente insaturado adicional (C-P2) o su anhídrido.
- 10 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** se copolimeriza a un valor de pH en el intervalo de 1 a 7.
3. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** se copolimeriza a una temperatura en el intervalo de 65 a 120 °C.
4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** los comonómeros se usan en las siguientes relaciones en peso:

15 en el intervalo del 50 al 98 % en peso de ácido carboxílico etilénicamente insaturado (A),
 en el intervalo del 1 al 30 % en peso de comonómero heterocíclico con al menos una carga catiónica permanente por molécula (B), y
 en el intervalo del 1 al 49 % en peso de ácido dicarboxílico etilénicamente insaturado (C-P1) o su anhídrido.
- 20 5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** el ácido carboxílico etilénicamente insaturado (A) se selecciona de ácido acrílico o ácido metacrílico.
6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** el comonómero con al menos una carga catiónica permanente por molécula se selecciona de sales de N-vinil-3-metilimidazolio.
7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** se mezcla con al menos un agente de curtición o de recurtición polimérico (E).
- 25 8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** el agente de curtición o de recurtición polimérico (E) se selecciona de homopolímeros y copolímeros de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados (A).
9. Formulaciones acuosas, que contienen al menos un copolímero (D), que puede obtenerse mediante copolimerización de

30 (A) al menos un ácido carboxílico etilénicamente insaturado,
 (B) al menos un comonómero heterocíclico con al menos una carga catiónica permanente por molécula y
 (C-P1) al menos un ácido dicarboxílico etilénicamente insaturado o su anhídrido,
 (CP-2) al menos un ácido dicarboxílico etilénicamente insaturado o su anhídrido y
 (E) dado el caso al menos un agente de curtición o de recurtición polimérico.
- 35 10. Formulaciones acuosas de acuerdo con la reivindicación 9, **caracterizadas porque** el agente de curtición o de recurtición polimérico (E) se selecciona de homopolímeros y copolímeros de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados (A).
11. Uso de formulaciones acuosas de acuerdo con las reivindicaciones 9 o 10 para la preparación de cuero.
12. Copolímeros, que contienen incorporados por polimerización:

40 (A) al menos un ácido carboxílico etilénicamente insaturado,
 (B) al menos un comonómero heterocíclico con al menos una carga catiónica permanente por molécula y
 (C-P1) al menos un ácido dicarboxílico etilénicamente insaturado o su anhídrido.
13. Mezclas de al menos un copolímero de acuerdo con la reivindicación 12 con (CP-2) al menos un ácido dicarboxílico etilénicamente insaturado o su anhídrido.
- 45 14. Mezclas de al menos un copolímero de acuerdo con la reivindicación 12 con al menos un agente de curtición o de recurtición polimérico (E).
15. Formulaciones acuosas que contienen al menos un copolímero de acuerdo con la reivindicación 12.