

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 661 910**

51 Int. Cl.:

C08H 1/06 (2006.01)

C08L 89/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.06.2008 PCT/EP2008/004964**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.12.2008 WO08155125**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.06.2008 E 08773538 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.02.2018 EP 2158255**

54 Título: **Fabricación de cuero y tejido a partir de materiales que contienen hidrolizados de proteínas y gelatinas**

30 Prioridad:

20.06.2007 IT MI20071236

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

04.04.2018

73 Titular/es:

**SICIT CHEMITEC S.P.A. (100.0%)
VIA ARZIGNANO, 80
36072 CHIAMPO (VI), IT**

72 Inventor/es:

**NERESINI, MASSIMO COSTANTINO;
SARTORE, LUCIANA;
CANDIDO, MANUELA CINZIA y
FOGATO, MARCO**

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 661 910 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

Fabricación de cuero y tejido a partir de materiales que contienen hidrolizados de proteínas y gelatinas

5 Campo de la invención

Esta invención se refiere a materiales que se obtienen mediante un proceso que comprende:

- 10 a) Derivatización de hidrolizados de proteínas o gelatinas, procedentes de pieles o productos o subproductos animales o vegetales o residuos de procesamiento que provienen del proceso de producción del cuero antes y después del proceso de curtido, con polímeros como se define en las reivindicaciones que tienen funciones capaces de reaccionar con los grupos amino y/o carboxilo y/o peptídicos presentes en los hidrolizados o gelatinas. Estos derivados de polímero se pueden obtener por reacción química en fase líquida o mezcla reactiva. Los materiales obtenidos pueden reticularse y/o reforzarse con rellenos y/o fibras y/o tejidos; se caracterizan por un alto nivel de rendimiento mecánico y una estructura compatible con y similar al cuero. En consecuencia, presentan la misma reactividad para los licores y/o colorantes del curtido y/o agentes de acabado y/o agentes de impermeabilización comúnmente utilizados en la industria del curtido;
- 15 b) tratamiento de las estructuras obtenidas en a) con sustancias de curtido y/o colorantes y/o agentes de acabado y/o agentes impermeabilizantes, etc. comúnmente utilizados en la industria del curtido.

20 La invención también se refiere al uso de dichos materiales para preparar productos de consumo, tales como calzado, equipaje, tapicería, ropa, accesorios de vestimenta y prendas de vestir, carrocería del vehículo y mobiliario posiblemente después de tratamientos de engrase, teñido y acabado.

25 Estado de la técnica

El cuero, que se obtiene a partir de pieles de animales mediante procesos de curtido que hacen que el material orgánico de partida no sea susceptible a la putrefacción, se utiliza ampliamente en la fabricación de calzado, bolsos, prendas de vestir y artículos de cuero en general. El cuero natural es a menudo un material costoso y de lujo, y por lo tanto existe la necesidad en industrias particulares de un cuero artificial que pueda obtenerse a partir de materias primas que sean baratas, recicladas o que posean cualidades y /o propiedades particulares.

35 Por ejemplo, "cuero regenerado", también conocido como "sustituto de cuero", se ha propuesto para este fin; se prepara simplemente por aglomeración y compresión, con o sin aglutinantes de cuero, o cortando y triturando una pasta que se tamiza, lamina y calandra en láminas, con o sin la adición de aglutinantes y polímeros. El cuero obtenido de esta manera tiene la textura y apariencia típica de la piel real, pero resistencia limitada al desgarre. Puede teñirse, pulirse, presionarse, dar brillo, pintarse y metalizarse.

40 Los cueros de imitación también están disponibles en el mercado y están compuestos por materiales de origen sintético, que son más baratos que el cuero natural y tienen un rendimiento comparable. Sin embargo, incluso estos productos no satisfacen completamente las necesidades industriales de los fabricantes de artículos de cuero.

Descripción de la invención

45 Se ha descubierto que es posible obtener cuero artificial con características muy similares a las del cuero natural a partir de hidrolizados de proteínas o gelatinas procedentes de pieles o residuos de procesamiento de pieles, que se derivan con materiales polímeros que poseen funciones capaces de reaccionar con grupos amino y/o carboxilo y/o peptídico presentes en los hidrolizados o gelatinas, para producir estructuras cuya reactividad a diversos agentes de curtido y/o conservación y/o teñido, etc. es similar a la del cuero. Los materiales obtenidos pueden moldearse y grabarse o procesarse para fabricar películas, hilos o capas de diferentes grosores, posiblemente con insertos de diferentes materiales.

50 Los hidrolizados de proteínas y gelatinas pueden derivatizarse químicamente mediante reacción química en fase líquida para producir aductos que contienen segmentos con una base peptídica unida químicamente a segmentos con una base de polímero mediante una variedad de procesos.

55 Los hidrolizados de proteínas y/o gelatinas, sometidos a una mezcla reactiva con copolímeros funcionales, y posiblemente otros agentes tales como plastificantes, reticulantes y agentes de transferencia, también dan lugar a una variedad de mezclas.

60 Los hidrolizados de proteínas obtenidos a partir de productos y/o subproductos de origen vegetal y animal tales como soja, gluten de maíz y leche también presentan características que los hacen utilizables para fabricar los materiales descritos en la presente descripción con una variedad de características, que pueden cumplir determinados requisitos operativos.

65 Los materiales poliméricos obtenidos a partir de hidrolizados de proteínas y/o gelatinas pueden someterse a extrusión, moldeo, grabado, hilado y filmación. Finalmente, son tratados con las técnicas usuales de curtido y acabado para darles las propiedades tecnológicas requeridas.

5 Los materiales novedosos obtenidos de esta manera tienen algunas de las características tecnológicas del cuero, como la resistencia al calor, la resistencia a los agentes químicos y la reactividad química, y algunas características especiales, como su particular tacto y considerable resistencia, y pueden procesarse fácilmente para obtener hilos, películas delgadas e impresiones.

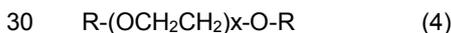
10 Los materiales novedosos pueden considerarse innovadores porque consisten parcialmente en materiales de origen natural (hidrolizados de proteínas y gelatinas) y parcialmente de material sintético, en contraste con el cuero regenerado y sintético y tejidos totalmente sintéticos.

15 Como los materiales novedosos tienen características similares a las del cuero, también pueden utilizarse como estuco de cuero. Los estucos de cuero actualmente consisten en polímeros en dispersión acuosa; se caracterizan por la capacidad de rellenar espacios causados por defectos como cicatrices, arañazos, cortes y arrugas con un material fuerte, flexible y adhesivo, con la ventaja de permitir el uso de pieles de segunda calidad. Como los nuevos materiales se adhieren bien al cuero y tienen una afinidad excepcional por los tintes, también pueden utilizarse para reparar y reconstruir el cuero que falta en los agujeros. Los nuevos materiales pueden utilizarse fácilmente por simple aplicación, pulverización, moldeo por compresión o termocompresión.

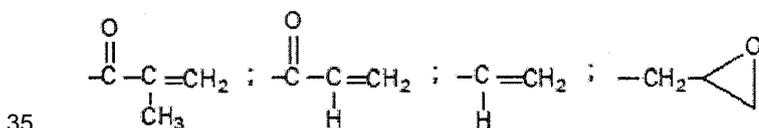
20 Como los nuevos materiales tienen características similares a las del cuero, también pueden usarse como aglutinantes para subproductos y/o productos industriales, como subproductos del procesamiento del cuero, por ejemplo, afeitado, o residuos de procesamiento de lana y algodón, para la fabricación de sustitutos de cuero y telas.

25 De acuerdo con la invención, los materiales consisten en hidrolizados de proteínas y gelatinas procedentes de residuos de fabricación de pieles o cueros, que consisten básicamente en colágeno parcialmente hidrolizado, derivatizado con:

- a) polímeros capaces de interactuar con grupos amino y/o carboxilo y/o peptídico seleccionado en el grupo que consiste de copolímeros de acetato de vinil etileno y, copolímeros de etileno alcohol vinílico o
- b) polímeros funcionalizados que tienen la fórmula (4)

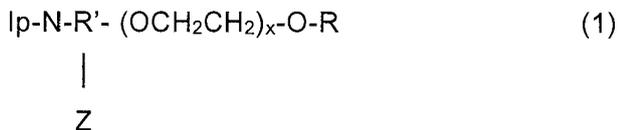


en donde:
x es un número entero R es



40 el producto obtenido está opcionalmente copolimerizado de manera adicional con monómeros acrílicos o vinílicos; con la posible adición de plastificantes, reticulantes y agentes de refuerzo, y se caracterizan por una estructura compacta y reticulada. Dichos materiales, posteriormente denominados "POL", tienen suficiente estabilidad y reactividad bajo las condiciones requeridas para las operaciones de curtido y acabado, y permiten la preparación de hilos, capas y películas de diversos grosores.

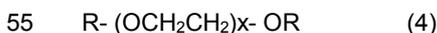
45 Se describen ejemplos de adecuados materiales POL en la solicitud de patente RM2006A000682; contienen segmentos basados en péptidos de hidrolizados de proteínas y gelatinas, unidos químicamente a segmentos de polioxietileno. En particular, los materiales de fórmula (1) pueden usarse:



50 incluida la reacción en agua o solvente acuoso de un hidrolizado de proteína o gelatina de fórmula (3), y/o sus mezclas

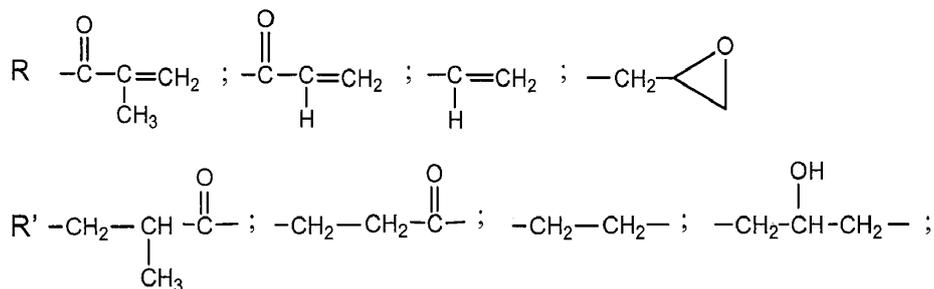


con un compuesto de la fórmula (4)



en donde:
Ip es el residuo aminoacídico, peptídico o polipeptídico del hidrolizado de proteína o gelatina;
Z es -H o - R'- (OCH₂CH₂)_x-O-R;

x es un número entero

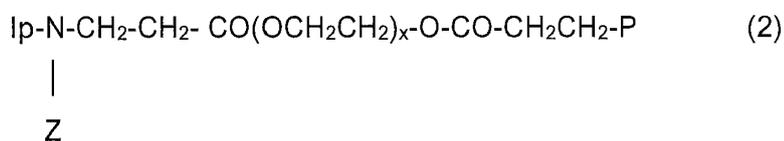


5

Los aductos de fórmula 1 pueden reticularse mediante la adición de un agente de condensación o reticulación o un iniciador de radicales libres, preferentemente elegidos de las clases formada por aminas, persulfatos, peróxidos y compuestos azo.

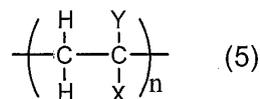
10

Los productos de fórmula (1) también pueden copolimerizarse con monómeros acrílicos o vinílicos y conducir a aductos de fórmula (2) que también pueden usarse como materiales POL:



15

que comprende una reacción entre un compuesto de fórmula (1) con un polímero (o monómeros) acrílico y/o vinílico de fórmula general (5)



20

en donde:

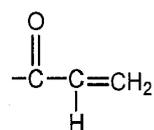
Ip es el residuo aminoacídico, peptídico o polipeptídico del hidrolizado de proteína o gelatina;

Z corresponde a -H o -R'-(OCH₂CH₂)_x-O-R o -CH₂-CH₂-CO(OCH₂CH₂)_x-O-CO-CH₂CH₂-P;

25

x es un número entero

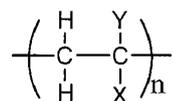
R corresponde a



30

R' corresponde a

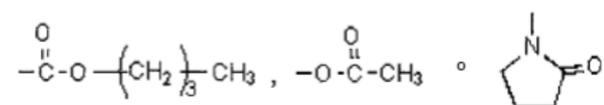
P es un polímero acrílico o vinílico de fórmula general (5) en donde



35

Y corresponde a H, CH₃, Cl, Br o F;

X corresponde a Cl, Br, F, H,



40

Los materiales POL adecuados son las mezclas descritas en la solicitud de patente italiana MI2007A762, es decir, combinaciones obtenidas por mezcla reactiva de un hidrolizado o gelatina o mezclas de estos con copolímeros funcionales, y posiblemente otros compuestos. En particular, la invención se refiere a mezclas de hidrolizados de proteína-

EVA (acetato de vinil etileno), gelatina-EVA y mezclas de hidrolizado de proteínas-EVAL (etileno alcohol vinílico), y mezclas de gelatina-EVAL. Los materiales obtenidos consisten en una estructura compleja formada por un esqueleto de cadenas de polietileno y cadenas polipeptídicas que se pueden describir como copolímeros de injerto.

5 Dichos materiales POL consisten básicamente en aductos que contienen segmentos de estructuras polipeptídicas unidas químicamente a segmentos con una base de polímero que puede reticularse, y son adecuados en el procesamiento para obtener hilos, capas y películas de diversos grosores.

10 El hecho de que contengan hidrolizado de proteínas y/o gelatinas hace que los materiales POL sean adecuados para explotar la tecnología de curtido actual que implica la estabilización y el procesamiento del material, explotando las propiedades químicas de afinidad y reactividad, características de las proteínas.

15 Solo algunos de los grupos funcionales y enlaces peptídicos de los hidrolizados de proteínas y/o gelatinas estuvieron implicados en las reacciones de síntesis de los materiales POL. La estructura peptídica que pertenece a los materiales POL todavía contiene grupos funcionales y enlaces peptídicos capaces de reaccionar de acuerdo con los mecanismos implicados en los procesos de curtido de la misma manera que el cuero natural.

20 Agentes de refuerzo tales como fibras, preferentemente hechos de productos de celulosa, cuero y/o tela y/o subproductos, cargas inorgánicas tales como CaCO_3 o micropartículas de sílice, agentes de reticulación y endurecimiento tales como peróxidos y diaminas, y plastificantes tales como polietilenglicol, pueden agregarse a materiales POL para mejorar y optimizar su resistencia al calor, características mecánicas, estabilidad dimensional y flexibilidad. Estos aditivos también ayudan a mejorar la apariencia de las piezas reparadas, reconstruidas o estucadas.

25 La tecnología de curtido actual puede usarse directamente desde la etapa de curtido real, ya que las operaciones de precurtido no son necesarias en el caso de los materiales de POL. Los licores de curtido que pueden usarse son aquellos basados en procesos convencionales mediante el uso de sustancias de curtido de origen vegetal o sustancias inorgánicas tales como sales de cromo, o posiblemente otros materiales de curtido (tales como cromo orgánico, sales de aluminio y glutaraldehído). Los sistemas de curtido mixtos también pueden usarse para mejorar la calidad del producto final. Los licores de curtido se eligen de acuerdo con el tipo de material de curtido y las características del producto final.

30 Los materiales obtenidos después del curtido y el acabado pueden ser películas de diferentes grosores o hilos adecuados para la fabricación de telas. Tienen propiedades innovadoras en términos tecnológicos y organolépticos. También tienen la ventaja de tener dos lados con las mismas características, a diferencia del lado granulado y el lado de la carne característicos del cuero natural.

35 Las pruebas de aplicación han demostrado que los POL también son compatibles con los agentes de precurtido usados tradicionalmente en el cuero, como la parafina sulfoclorada, que se usa como agente de curtido para las pieles destinadas al curtido con lubricación y para aumentar su resistencia a la tracción.

40 Las pruebas de aplicación también muestran que estos materiales pueden convenientemente usarse como estucos de cuero porque tienen características mecánicas similares al cuero, se adhieren bien a la piel y tienen una gran afinidad para los tintes, y por lo tanto garantizan incluso el color, la resistencia mecánica y el grabado. Las pruebas de parche que implican la reconstrucción del cuero que falta en los agujeros también han dado resultados satisfactorios. Las pruebas de aplicación que incluyen el estucado y la reconstrucción se realizaron extendiendo, rociando y fusionando el material en forma de polvo presionado.

Ejemplos de aplicación

50 Los ejemplos a continuación describen algunas modalidades de la invención. Algunos de ellos se muestran en la figura 1. Se han llevado a cabo algunas pruebas simples, como la determinación de la temperatura de gelificación o contracción que indica la estabilidad del material. Los materiales usados en las pruebas descritas no requieren todos los procesos típicos del curtido diseñados para la preparación de las pieles, como la maceración. Los materiales usados se hinchan a valores de pH relativamente bajos, tienen una capacidad de hinchado más limitada con el uso de ácido β -naftalensulfónico, y pueden deshidratarse según se requiera para promover la compactación por acción de las sales.

55 No se introdujeron ni consideraron los productos anti-fermentación, los surfactantes y los agentes formadores de complejos que se agregan para mejorar la confiabilidad del proceso. No son necesarios las enzimas y agentes descalcificadores utilizados en el curtido tradicional.

60 En las pruebas de aplicación, se encontró que la alta reactividad de los licores de curtido con los materiales probados sugiere la posibilidad de aplicaciones en tecnologías más simples que no impliquen una agitación mecánica intensa de la piel, que tiene una estructura fibrosa compleja.

65 Otras pruebas de aplicación demostraron que otros tipos de curtido, como el formaldehído, glutaraldehído, aluminio y el curtido con cromo orgánico, también son factibles.

Los materiales obtenidos se probaron para la lubricación y el teñido, lo que resultó posible y satisfactorio.

Los materiales de acuerdo con la invención pueden fabricarse con grosores mínimos y propiedades mecánicas particulares, además de la característica de tener las mismas superficies en ambos lados.

5

Los licores de curtido se fijan de manera eficiente y uniforme: los licores de curtido se agotan en los baños de curtido, los materiales demostraron tener suficiente reactividad, y las pruebas de liberación indicaron que no hay liberación de los materiales de curtido.

10

Se descubrió que después del curtido, estos materiales pueden lubricarse, teñirse y terminarse para que el cuero pueda usarse para fabricar diversos artículos de cuero (como calzado, equipaje, tapicería, ropa, accesorios y artículos de vestir, carrocería y mobiliario del vehículo.)

Ejemplo 1: Curtido en cromo

15

Se adicionaron 50 g de una solución que contiene 3,2 g de sulfato de cromo con una basicidad de 25-50% a 50 g de un material de polímero descrito en la solicitud de patente italiana RM2006A000682, secado en capas. Se adicionó un agente basificante de disolución lenta que contiene 0,4 g de óxido de magnesio.

20

El material polímero se hincha en agua y claramente comienza a cambiar de color desde las primeras etapas del tratamiento. El material se dejó en agitación durante 8 horas.

La temperatura del baño de curtido aumentó gradualmente de 20 °C a 32 °C.

25

Las pruebas demostraron que el cromo se unió de manera efectiva al material proteico para formar un contenido de 0,70% de Cr₂O₃ en el material seco. La temperatura de contracción, probada en una pequeña porción seca, es de 72 °C, cercana a la temperatura de contracción de referencia para los licores de curtido a base de tanino.

30

Los valores COD y TKN se comparan con los valores iniciales, lo que indica que en estas condiciones no se produce una ruptura de la estructura proteica del material. El cromo se distribuye uniformemente a través de la muestra. Pruebas posteriores también indicaron un buen agotamiento del cromo en el baño de curtido.

El material obtenido se retiró del baño de curtido, se lavó con 50 g de una solución que contiene 0,1% de ácido fórmico y se adicionó a 50 g de una solución de bicarbonato de sodio para neutralizar el material.

35

Los resultados de las pruebas de liberación de sudor ácido indican que el cromo se une establemente al material.

40

Las pruebas de curtido se realizaron con mezclas preparadas en discos como se describió en la solicitud de patente italiana MI2007A762, y en particular con materiales obtenidos de EVA e hidrolizado de proteínas, con contenidos de hidrolizado de proteínas de 30 a 50% p/p, mediante el uso de baños de curtido mantenidos a la temperatura de 45 °C que contiene 2% de algunos productos comerciales tales como Salcromo y Baychrom F que tienen diferentes basicidades, a específicamente 33% y 50% respectivamente. Las pruebas experimentales realizadas a los materiales implicaron una inmersión durante 24 horas en agua para permitir el hinchado y una inmersión durante 24 horas en baños de curtido que contienen 2% de sal de cromo. Los materiales lavados y secados tienen un contenido de Cr₂O₃ que asciende a 0,4-0,9% del material seco. Una vez más, las pruebas de liberación de sudor ácido indican que el cromo se fija de manera eficiente.

45

Las pruebas de teñido realizadas al material de partida y el material de curtido muestran una fijación completa y uniforme de los colorantes generalmente utilizados en la industria del curtido.

50

Después del teñido, los materiales se trataron a 55 °C con una solución al 1% de un producto impermeabilizante que también contiene 0,5% de grasa y 0,5% de un producto de silicona. El material obtenido de esta manera es hidrófugo.

Ejemplo 2: Curtido vegetal

55

Se adicionaron 50 g de una solución que contiene 35% de tanino comercial a pH 3,5 a 20 g de una mezcla preparada en forma de película como se describió en la solicitud MI2007A762, y la masa se dejó bajo agitación durante 48 horas a la temperatura de 37 °C. El material fue drenado y lavado.

El material es más oscuro y tiene una temperatura de contracción de 70 °C.

60

En particular, las pruebas realizadas en discos preparados como se describió en la solicitud MI2007A762, que consiste de EVA e hidrolizado de proteína que contiene 50% de hidrolizado de proteína, mediante el uso de ácido pirogálico y catequínico a la concentración de 10% p/p durante 24 horas después de 24 horas de inmersión en agua, confirmaron la considerable afinidad de los licores de curtido basados en taninos por los materiales plásticos preparados con hidrolizados de proteínas.

65

Cuando se lavaron los materiales curtidos terminados, no se observó liberación de sustancias. Las propiedades de resistencia mecánica son comparables.

5 Pruebas posteriores, realizadas mediante la adición de fibras de refuerzo de celulosa al material de partida, demostraron un alto grado de compatibilidad y permitieron un manejo operativo fácil.

Las pruebas de teñido, realizadas con el material de partida y el material curtido, demostraron que los colorantes generalmente usados en la industria del curtido se fijaban por completo.

10 Las pruebas de acabado realizadas en el material curtido dieron buenos resultados en términos de rendimiento y solidez.

4. Curtido en glutaraldehído.

15 Un disco preparado como se describió en la solicitud MI2007A762, que consiste de EVA e hidrolizado de proteína que contiene 50% de hidrolizado de proteína, se lavó y secó después de 24 horas de inmersión en agua y tratamiento con una solución al 2% p/p de glutaraldehído en un baño termostataado a 45 °C. El producto obtenido de esta manera tiene una apariencia y sensación similares a las del cuero real. Las pruebas de teñido y acabado demostraron buena afinidad. Las pruebas de grabado realizadas en la muestra demostraron la posibilidad mediante el uso de esta técnica, de otorgar al material un granulado particular y uniforme.

20 Las pruebas de teñido demostraron una afinidad considerable con los colorantes usados generalmente, como lo demuestra la falta de liberación en agua; en general, los colorantes premetalizados y los colorantes catiónicos proporcionan colores profundos y uniformes, mientras que los colorantes aniónicos, a pesar de tener una buena afinidad, tienden a dar una coloración irregular, aunque el efecto puede ser útil para algunas aplicaciones específicas.

25 5. Precurtido con parafina sulfoclorada

30 Las pruebas de precurtido, realizadas con parafina sulfoclorada comercial, involucraron la inmersión simple del disco, obtenido de un material descrito en la patente MI2007A762 que consiste de EVA (50%) e hidrolizado (50%), durante 24 horas en una solución al 10%. El material obtenido, cuando se lava y se seca, tiene características de suavidad y resistencia similares a las del cuero.

6. Ensayos de estuco en cuero con arañazos y/o agujeros.

35 Las pieles arañadas se "repararon" extendiendo y pulverizando productos obtenidos con los materiales polímeros descritos en la solicitud de patente italiana RM2006A000682; luego se pulieron con papel granulado 180 (de grano grueso), seguido de papel granulado 320 (grano fino). Las pieles se dejaron reposar durante una hora y se terminaron con una técnica de pulverización mediante el uso de una mezcla que contiene lubricante, caseína, pigmento y resina acrílica y de poliuretano dispersada en agua. Después de una etapa de secado a 100 °C durante dos minutos, las pieles se dejaron en reposo durante 10-15 minutos.

Las pruebas de adherencia en el acabado demuestran que el acabado es estable, incluso en las áreas rayadas, lo que demuestra la excelente adherencia entre la película acabada y el polímero, y entre el polímero y la piel.

45 Usando los materiales polímeros obtenidos en la solicitud de patente italiana MI2007A762, las pieles raspadas se "repararon" mediante prensado en caliente y los orificios en las pieles se "rellenaron" mediante llenado y subsiguiente prensado en caliente. Los materiales se mostraron estables a las temperaturas de prensado (90 °C) y resistentes a las operaciones de pulido y acabado realizadas como se describió anteriormente. Una vez más, las pruebas de adherencia de acabado demuestran que el acabado es estable incluso en áreas con arañazos u orificios, lo que demuestra una excelente adherencia entre la película acabada y el polímero y entre el polímero y la piel. El material de relleno de agujeros tiene una buena estabilidad dimensional.

50 Pruebas posteriores que implican el "parchado" de orificios dieron resultados particularmente ventajosos mediante el uso de fibras de celulosa y materiales de soporte inertes junto con los materiales polímeros descritos en la solicitud de patente italiana MI2007A762.

55 Las pieles reparadas de esta manera se repujaron a temperaturas de entre 80 y 140 °C a una presión de 100-150 bares durante un tiempo de contacto promedio de alrededor de 5 a 6 segundos. El resultado fue muy satisfactorio, y el material POL también presenta características similares al cuero después de esta operación.

60 Después de la etapa de grabado, las muestras de cuero reparadas se llenaron para garantizar la suavidad adecuada. El proceso de molienda implica tiempos de operación promedio de entre 8 y 24 horas, con porcentajes de humedad de entre 0 y 50%.

65 El resultado también fue satisfactorio después de esta operación.

Las etapas de reparación del cuero con un material POL se muestran en la figura 2.

Reivindicaciones

1. Material de cuero artificial que puede obtenerse mediante un proceso de derivatización con polímeros de hidrolizados de proteínas o gelatinas por medio de:

5

a) mezcla reactiva de hidrolizados de proteínas o gelatinas, procedentes de pieles o residuos de procesamiento de pieles, con polímeros capaces de interactuar con grupos amino y/o carboxilo y/o peptídico presentes en los hidrolizados o gelatinas, para producir estructuras compatibles similares al cuero natural para obtener materiales que reaccionan con las sustancias comúnmente utilizadas en el curtido y el acabado; en donde dichos polímeros capaces de interactuar con grupos amino y/o carboxilo y/o peptídico se seleccionan en el grupo que consiste en copolímeros de acetato de vinil etileno, copolímeros de etileno alcohol vinílico; o

10

b) reacción química en fase líquida de hidrolizados de proteínas o gelatinas procedentes de residuos de fabricación de pieles o cueros, con polímeros y oligómeros funcionalizados capaces de reaccionar con grupos amino y/o carboxilo y/o peptídicos presentes en los hidrolizados o gelatinas para producir estructuras complejas, que puede incluir una reticulación extensa;

15

en donde los polímeros funcionalizados tienen la fórmula (4)

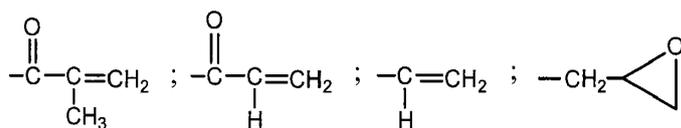


20

en donde:

x es un número entero

R es



25

y el producto obtenido se copolimeriza opcionalmente de manera adicional con monómeros acrílicos o vinílicos; o, los polímeros funcionalizados son copolímeros funcionales con una base de etileno que tiene grupos amino, carboxilo, hidroxilo, amida, éster o heterocíclico con un grado de sustitución que cae dentro del intervalo 1-100%; c) tratamiento de las estructuras obtenidas en a) o b) con sustancias y/o productos curtidos usados en el procesamiento del cuero, en las etapas de recurtido y/o teñido y/o engrase y/o acabado.

30

2. Material de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el producto obtenido por derivatización con polímeros funcionalizados de hidrolizados de proteínas o gelatinas seguido de una copolimerización adicional con monómeros acrílicos o vinílicos tiene la fórmula (2)

35



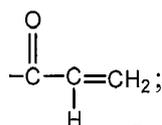
en donde:

40

I_p es el residuo aminoacídico, peptídico o polipeptídico del hidrolizado de proteína o gelatina;

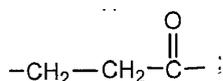
Z es -H o -R'-(OCH_2CH_2) $_x$ -O-R o -CH₂-CH₂-CO (OCH_2CH_2) $_x$ -O-CO-CH₂-CH₂-P;

R es



45

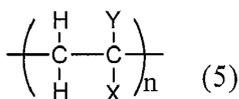
R' es



50

x es un número entero

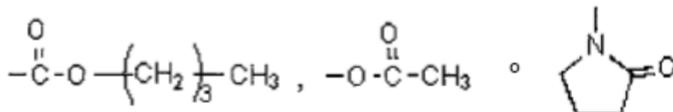
P es un polímero acrílico o vinílico de fórmula general (5)



en donde:

Y corresponde a H, CH₃, Cl, Br o F;

X corresponde a Cl, Br, F, H,



3. Material obtenido de acuerdo con la reivindicación 1 en donde el copolímero funcionalizado es un copolímero basado en acetato de vinil polietileno.
4. Material como el reivindicado en las reivindicaciones 1 a 3, en forma de hilos, capas o películas de diferentes grosores.
5. Material como el reivindicado en las reivindicaciones 1 a 4, en donde los hidrolizados de proteínas y/o gelatinas se obtienen a partir de subproductos y/o desecho y/o residuos del ciclo de curtido obtenido antes o después de la etapa de curtido.
6. Material como el reivindicado en las reivindicaciones 1 a 4, en donde los hidrolizados de proteínas y/o gelatinas se obtienen a partir de productos y subproductos, de origen vegetal o animal, de desecho y/o residuos de la industria agroalimentaria o de desecho en general.
7. Los materiales reivindicados en las reivindicaciones 1 a 6 reforzados con partículas, fibras, cuero y/o productos de tela y/o subproductos, o tejidos y procesados con los mismos métodos como ya se conocen para materiales compuestos.
8. El material reivindicado en la reivindicación 7 que comprende además agentes de transesterificación, agentes de reticulación tales como peróxidos y diaminas, plastificantes, antioxidantes y otros aditivos de uso común en la industria de los plásticos.
9. Materiales como los reivindicados en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde la etapa de curtido se lleva a cabo por tratamiento con taninos, formaldehído, glutaraldehído, sales de aluminios o sales de cromo.
10. Uso del material reivindicado en las reivindicaciones 1 a 9 para preparar aglutinantes para subproductos y/o residuos y/o productos industriales tales como subproductos de procesamiento de cuero, lana y algodón, para la fabricación de sustitutos y tejidos de cuero.
11. Uso de los materiales reivindicados en las reivindicaciones 1 a 9 para la preparación de productos de consumo, tales como calzado, equipaje, tapicería, ropa, accesorios de vestimenta y artículos de vestir, carrocería y mobiliario para vehículos posiblemente después de tratamientos con lubricantes, de teñido y de acabado.
12. Uso de los materiales reivindicados en las reivindicaciones 1 a 9 para preparar estucos y rellenos de cuero que puedan obtenerse en forma de una película, polvo, pasta o soluciones acuosas aplicables por extensión o pulverización, con posterior prensado o procesamiento manual o mecánico en donde el tratamiento del material con licores de curtido y/o productos usado en el procesamiento de cuero en las etapas de recurtido y/o teñido y/o curtido en aceite y/o acabado se pueda realizar antes y/o después de la aplicación.
13. Uso de los materiales reivindicados en las reivindicaciones 1 a 6 como se describió en la reivindicación 9 que contiene fibras de refuerzo, pigmentos, sales inorgánicas, plastificantes, lubricantes y sustancias que mejoran la aplicación y la calidad de la piel acabada en general.

Figura 1

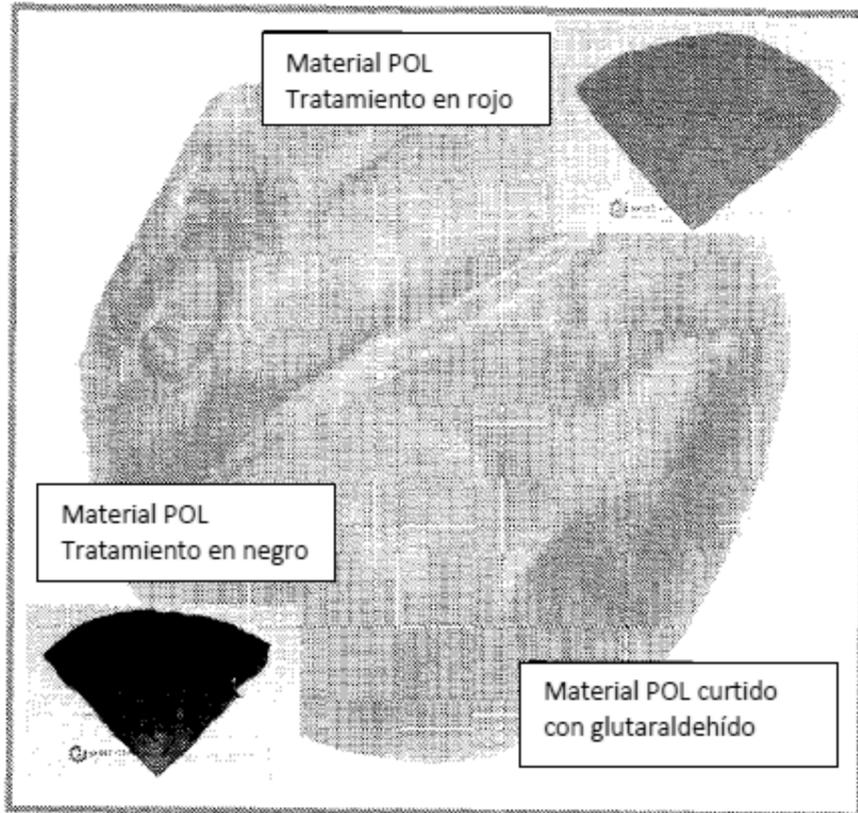
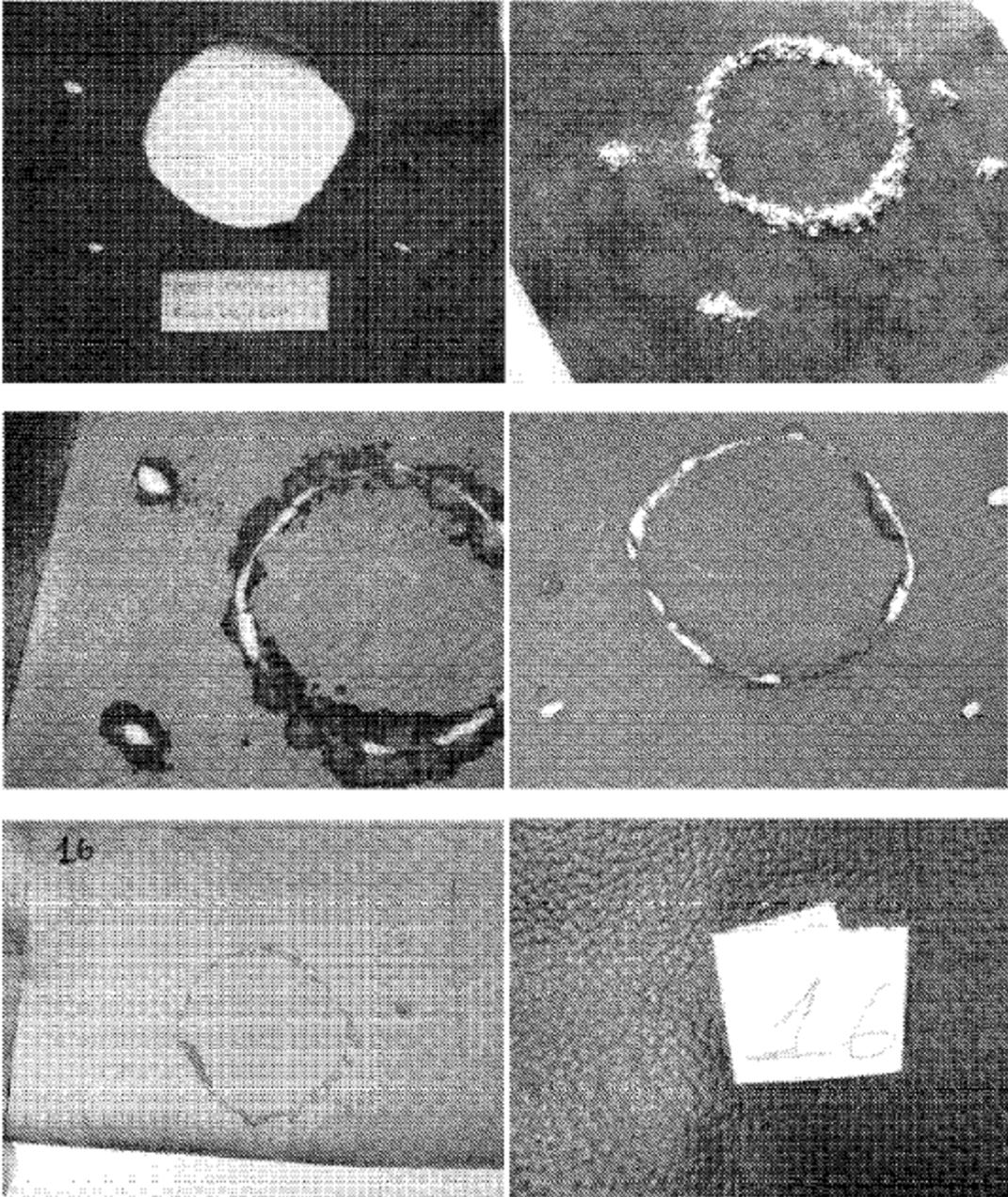


Figura 2



Fases de reparación de pieles con materiales POL