

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 676 876**

51 Int. Cl.:

**C08F 251/00** (2006.01)

**C08F 289/00** (2006.01)

**C14C 3/08** (2006.01)

**C14C 3/22** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.05.2012 PCT/EP2012/059825**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.12.2012 WO12163823**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.05.2012 E 12723869 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.05.2018 EP 2714756**

54 Título: **Polímeros de injerto a base de polisacárido y/o de polipéptido como taninos sintéticos**

30 Prioridad:

**02.06.2011 GB 201109270**  
**15.07.2011 EP 11174207**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**25.07.2018**

73 Titular/es:

**LANXESS DEUTSCHLAND GMBH (100.0%)**  
**Kennedyplatz 1**  
**50569 Köln, DE**

72 Inventor/es:

**SONG, MA**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

ES 2 676 876 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

Polímeros de injerto a base de polisacárido y/o de polipéptido como taninos sintéticos

- 5 La presente invención se refiere a polímeros de injerto especiales a base de polisacárido y/o polipéptido, a un proceso para su preparación y a su uso como taninos sintéticos para cuero.

10 En la industria del cuero moderna, un éxito clave en la historia fue la aplicación de taninos sintéticos. Desde su invención durante los años 40, los taninos sintéticos han evolucionado con el desarrollo de la ciencia y la tecnología para satisfacer los requisitos de la fabricación del cuero, asegurando que el cuero sea aún uno de los materiales más preferidos para aplicaciones tales como: zapatos, prendas de vestir y artículos de lujo así como ciertos procedimientos industriales. Los taninos sintéticos son capaces de mejorar las propiedades mecánicas del cuero, modificar las propiedades estéticas del cuero y ayudar a conseguir las propiedades de coloración deseadas.

15 Los taninos sintéticos convencionales generalmente están a base de condensados de compuestos aril-formaldehído, condensados de compuestos amino-formaldehído o las combinaciones de los mismos. Los compuestos de arilo usados más habitualmente son fenol y sus derivados (ácido fenol sulfónico, sulfona) y naftaleno. Los compuestos de amino normalmente son urea, dicianidimida o melamina. Se ha aceptado ampliamente que el formaldehído es tóxico para los seres humanos así como para el entorno. Los compuestos de arilo, especialmente fenol, son tóxicos, corrosivos y se biodegradan muy lentamente.

20 Las alternativas comerciales viables a los taninos sintéticos tradicionales en la industria del cuero (o productos similares usados en la industria textil), por lo tanto, son vitales para el desarrollo sostenible de estas industrias. Las sustituciones obvias son los taninos vegetales, ya que los taninos sintéticos se desarrollaron para sustituirlos. Los taninos vegetales se extraen de ciertos tipos de madera dura, por lo que tienen un suministro limitado y también los taninos vegetales carecen de algunas de las importantes propiedades técnicas de los taninos sintéticos.

30 Se han aplicado también muchos otros polímeros sintéticos en el procesamiento del cuero. Un polímero o copolímero a base de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido o anhídrido maleico, sus ésteres, acetato de vinilo y otros compuestos insaturados se han usado en el procesamiento del cuero. Se han encontrado también que el copolímero de ácido estireno-maleico (amida, sales o ésteres), estireno-butadieno (y sus productos de aducción maleicos), poliéster de cadena corta, poliimida de cadena corta, poliuretano y otros polímeros dispersables en agua son útiles para ciertas aplicaciones del procesamiento del cuero. Sin embargo, todos estos productos se usaron como complementarios de los taninos sintéticos tradicionales, en lugar de reemplazarlos.

35 Un proceso de fabricación de taninos sintéticos típicos se desveló en la Patente de Estados Unidos 4.009.996. Nos enseña que el tanino sintético puede producirse haciendo reaccionar ácido fenol sulfónico, urea, sulfona y formaldehído en un orden deseado.

40 Para reducir los sintanos de base fenólica ya se han realizado algunos esfuerzos en la técnica. Por ejemplo, en el documento US542578 pueden encontrarse copolímeros de injerto de sacáridos con acrílicos. Con una cantidad de al menos el 20 % en peso de monómeros acrílicos se ejemplifica aproximadamente más del 40 % en peso.

45 Aunque libres de fenólicos estos copolímeros aún tienen algunos inconvenientes, en particular tonalidad de tinción superficial, plenitud, suavidad y compacidad de grano cuando se usan como agentes de curtido o recurtido.

50 Polímeros de injerto similares en base a las proteínas como núcleo y monómeros acrílicos conducen a resultados similares y se desvelan en el documento US5714560. En particular, también aquí la tonalidad de tinción superficial, plenitud, suavidad y compacidad de grano aún son propiedades a mejorar adicionalmente.

55 Muy similarmente, el documento WO94/01476 se refiere a polímeros de injerto a base de azúcares y monómeros acrílicos, aún con una cantidad de azúcar limitada al 60 % en peso del polímero de injerto. En el documento US205/0155157 los polímeros injertados en base a las proteínas y monómeros acrílicos se limitan también al 40 % en peso de proteína, con lo que los copolímeros se usan para acabado después de la etapa de recurtido (véase el párrafo [0069]) más que para el curtido o recurtido.

60 En el documento US5760154 los polímeros de injerto a base de polisacáridos se fabrican con monómeros acrílicos y monómeros de ácido sulfónico olefínico para varios fines, es decir, para recurtido del cuero. Sin embargo, como se destaca en su Ejemplo 29, tales productos tienen un rendimiento incluso peor que el producto acrílico comercial convencional durante la aplicación de recurtido. Además, la cantidad de polisacárido está limitada al 60 % basado en la suma de monómeros totales y el núcleo. Como se muestra en el ejemplo de comparación de la presente invención tales altas cantidades a favor de los acrílicos muestran algunos inconvenientes.

65 En el documento US5783616, que es similar al documento US5425784 en el sentido de que ambos de ellos son injertos azúcar-acrílicos, en su ejemplo 33 mostraba que su producto de ejemplo producía un cuero menos compacto y con un grano menos reforzado que los acrílicos comerciales cuando se usaba en el recurtido. Además,

la cantidad de azúcar está limitada al 60 % basado en la suma de monómeros totales y el núcleo. Como se muestra en el ejemplo de comparación de la presente invención, tales altas cantidades en favor de los acrílicos muestran algunos inconvenientes.

5 Otros polímeros de injerto a base de almidón o polisacárido se conocen a partir del documento CN-A-1847276 que tiene una cantidad mínima de monómeros acrílicos de al menos el 45 % en peso o el documento CN-A-1015575652. Éste último requiere más del 20 % en peso de monómeros acrílicos. Como se muestra en el ejemplo de comparación de la presente invención, tales altas cantidades a favor de los acrílicos muestran algunos inconvenientes.

10 En el documento WO2008/075279 hidrolizados proteicos se unen con segmentos acrílicos a través de espaciadores de polietilenglicol y se usan como agentes de curtido.

Para fines de revestimiento, en el documento US-A2009/221478 se desvela que los copolímeros de injerto con monómeros acrílicos tienen un núcleo en una cantidad de menos del 10 % en peso.

15 Se conocen copolímeros de injerto adicionales a partir del documento GB2137654 como agentes de curtido en los que el núcleo de proteína o polisacárido se usa en una relación respecto a los monómeros de 1:30 a 1:5. Como se muestra en el ejemplo de comparación de la presente invención, tales altas cantidades en favor de los acrílicos muestran algunos inconvenientes.

20 En el documento CN101177717 una combinación de almidón hidrolizado con alcohol polivinílico y acetato de polivinilo, que está reticulado, se desvela como agentes de curtido. Como tanto el acetato de polivinilo como el alcohol polivinílico han mostrado ambos que hacen al cuero duro y apergaminado en general, se considera que no son una base apropiada con la que empezar para resolver el problema de la presente invención.

25 En el documento US-A-2008/0229511 un copolímero de injerto en base al hidrolizado de proteína (menor de aproximadamente el 5 % de todo el sistema en los ejemplos) y el polisacárido y el acrilato se desvelan como agentes de curtido sintéticos. Se usan monómeros acrílicos en una cantidad bastante alta (mayor del 70 % en peso en los ejemplos). Como se muestra en el ejemplo de comparación de la presente invención, tales altas cantidades en favor de los acrílicos muestran inconvenientes tales como una tonalidad de tinción superficial, compacidad del granulado y "tacto plástico" del cuero a mayores ofertas.

30 Los agentes indicados de la técnica anterior tienen un número de desventajas. En particular, reducen el color de los cueros y pieles producidas de esta manera en un grado excesivo. Además, conducen a una mala solidez a la luz y resistencia al calor. También pueden conferir una sensación tipo caucho indeseable al cuero cuando se maneja así como los inconvenientes mencionados anteriormente.

35 Un objetivo de la presente invención es proporcionar a la industria del cuero agentes de curtido para producción de cuero y piel que no tengan las desventajas indicadas.

40 Se ha descubierto que este objetivo se consigue mediante un polímero de injerto de polisacáridos y polipéptidos, o sus derivados respectivos, en los que los derivados de los polisacáridos con polisacáridos degradados oxidativa, hidrolítica o enzimáticamente, polisacáridos degradados hidrolíticamente oxidados o degradados enzimáticamente oxidados, o tales productos degradados modificados químicamente o mono-, oligo- o polisacáridos modificados químicamente y en los que los derivados de los polipéptidos son polipéptidos degradados hidrolíticamente o degradados enzimáticamente y, opcionalmente, modificados químicamente, que puede obtenerse por polimerización por radicales libres de

45 A) un monómero seleccionado entre o una mezcla de monómeros de:

50 (a) del 20 al 100 % en peso de ácido acrílico o ácido metacrílico o de una mezcla de los mismos o de las sales de metal alcalino, metal alcalinotérreo o amonio de los mismos,

55 (b) del 0 al 80 % en peso de otros monómeros monoetilénicamente insaturados que son copolimerizables con los monómeros (a) y

(c) del 0 al 5 % en peso de monómeros que tienen al menos 2 dobles enlaces no conjugados etilénicamente insaturados en la molécula,

60 en presencia de:

65 B1) polisacáridos, polisacáridos oxidativa, hidrolítica o enzimáticamente degradados, polisacáridos oxidados hidrolíticamente degradados u oxidados enzimáticamente degradados o tales productos degradados modificados químicamente de mono-, oligo- o polisacáridos modificados químicamente o mezclas de los compuestos indicados y

B2) polipéptidos o polipéptidos degradados hidrolíticamente o enzimáticamente y opcionalmente modificados químicamente o mezclas de los compuestos indicados

en una relación en peso A:(B1 o B2) de 60:40 a 1:99, y B1:B2 de 97: a 3:97.

5

Preferentemente, B1:B2 está en el intervalo de 97:3 a 70:30 o en el intervalo de 30:70 a 5:95.

Los polímeros de injerto preferibles de acuerdo con la presente invención son solubles en agua o dispersables en agua.

10 En una realización preferida, la relación de B1 y B2 será de 97:3 a 70:30 preferentemente donde B1 se selecciona de hidrolizado de almidón con un intervalo de peso molecular de 500-5000 y, preferentemente, B2 se seleccionada de polipéptido con peso molecular promedio mayor de 3000 y preferentemente mayor de 5000. La razón de B1 y B2 podría preferirse también de 30:70 a 5:95, preferentemente donde B1 se selecciona de hidrolizado de almidón con  
15 peso molecular promedio mayor de 3000-10000 mientras que B2 se selecciona preferentemente de polipéptido con peso molecular promedio mayor de 3000. En ambos casos, hay dos intervalos A:(B1+B2) preferidos, de 60:40 a 40:60 y de 20:80 a 3:97, que pueden usarse para diferentes aplicaciones.

Los polímeros de injerto solubles en agua preferidos se obtienen por homo- o co-polimerización de los monómeros A en presencia de las sustancias naturales B1 o B2.

20

Los monómeros A adecuados, si pertenecen al grupo (a), son ácido (met)acrílico y las sales de metal alcalino, metal alcalinotérreo o amonio de los mismos. Pueden usarse también mezclas de estos. Estas sales pueden obtenerse, por ejemplo, a partir de ácido (met)acrílico si el ácido en solución acuosa se neutraliza con solución de hidróxido  
25 sódico, solución de hidróxido de magnesio, amoníaco, aminas o alcanolaminas. Los monómeros A del grupo (a) puede someterse a copolimerización de injerto junto con otros monómeros monoetilénicamente insaturados (b) que son copolimerizables con los monómeros (a). La cantidad de monómeros (a) en la mezcla de monómeros es entonces del 20 al 100, preferentemente del 40 al 100, en particular del 98 al 100 % en peso, mientras que los monómeros (b) pueden estar presentes en la misma en una cantidad de hasta el 80, preferentemente de hasta el 60, en particular hasta el 2 % en peso.

30

Los ejemplos de los monómeros A del grupo (b) que se usan en la polimerización de injerto incluyen ácido crotónico, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido fumárico, ácido citracónico, anhídrido citracónico, ésteres de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> e hidroxialquilo de ácido acrílico, ácido metacrílico o ácido crotónico y mono o di-alquil C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> o hidroxialquil ésteres de  
35 ácido maleico, ácido fumárico o ácido citracónico, por ejemplo, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, metacrilato de metilo, maleato de monometilo, maleato de dimetilo, maleato de monoetilo, maleato de dietilo, acrilato de β-hidroxietilo, acrilato de β- y γ-hidroxiopropilo, acrilato de δ-hidroxi-butilo, metacrilato de β-hidroxietilo y metacrilato de β- y γ-hidroxiopropilo.

35

Las amidas y alquilamidas N-sustituídas de los compuestos indicados en el apartado (a) también son adecuados como monómeros A del grupo (b), por ejemplo acrilamida, metacrilamida, N-alquil (met)acrilamidas donde el grupo alquilo es de 1 a 18 átomos de carbono, tal como N-metilacrilamida, N,N-dimetilacrilamida, N-terc-butilacrilamida, N-octadecilacrilamida, dimetilaminopropilmetacrilamida y ácido acrilamidoglicólico. Otros monómeros adecuados (b) son (met)acrilatos de alquilaminoalquilo, por ejemplo metacrilato de β-(dimetilamino)etilo, acrilato de β-(  
40 (dimetilamino)etilo, acrilato de β-(dietilamino)etilo, acrilato de δ-(dietilamino)propilo y metacrilato de δ-(dietilamino)propilo.

45

Otros monómeros adecuados del grupo (b) son monómeros que contienen sulfo, por ejemplo ácido vinilsulfónico, ácido alilsulfónico, ácido metalilsulfónico, ácidos estireno-sulfónicos, acrilato de 3-sulfopropilo, metacrilato de 3-sulfopropilo y ácido acilamidopropanosulfónico, así como monómeros que contienen grupos ácido fosfónico, por  
50 ejemplo ácido vinilfosfónico, ácido alilfosfónico y ácido acilamidometilpropanofosfónico.

50

Este grupo (b) de monómeros A también incluye N-vinilpirrolidona, N-vinilcaprolactama, N-vinilformamida, N-vinil-N-metilformamida, 1-vinilimidazol, 1-vinil-2-metilimidazol, acetato de vinilo y propionato de vinilo, acrilonitrilo y metacrilonitrilo, acroleína y metacroleína, crotonaldehído y los acetales de los mismos.

55

Otros monómeros adecuados A del grupo (b) son ésteres de alcoholes C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> alcoxilados, que se han hecho reaccionar con de 2 a 50 moles de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno o una mezcla de los mismos, con los ácidos carboxílicos monoetilénicamente insaturados del grupo (a), por ejemplo los ésteres de ácido acrílico o ácido metacrílico con un alcohol C<sub>13/15</sub> que se ha hecho reaccionar con diferentes cantidades de óxido de  
60 etileno, por ejemplo 3, 5, 7, 10 o 30 moles de óxido de etileno.

60

Los vinilaromáticos, tales como estireno y α-metil-estireno, así como olefinas C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, por ejemplo etileno, propileno, 1-buteno, 2-buteno o butadieno, también son adecuados como monómeros A del grupo (b).

65

Otros monómeros A adecuados del grupo (b) son amidas N-mono- y N,N-disustituídas de ácidos carboxílicos C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> monoetilénicamente insaturados, llevando el nitrógeno de la amida, como sustituyentes, alcoholes C<sub>2</sub>-C<sub>28</sub>

polioxialquilados, en particular alcanos  $C_2-C_{18}$  que se han hecho reaccionar con de 2 a 100, en particular de 3 a 20 moles de óxido de etileno, óxido de propileno y/u óxido de butileno. Los ejemplos de tales compuestos son  $H_2C=CH-CO-NH-CH_2CH_2-O-(C_2H_4O)_n-H$ ,  $H_2C=C(CH_3)-CO-NH-(CH_2)_4-O-(C_2H_4O)_n-H$ ,  $H_2C=C(CH_3)-CO-NH-C_2H_4O-(C_3H_6)_n-H$  y  $H_2C=CH-CO-NH-(CH_2)_{18}-O-(C_2H_4O)_n-H$  ( $n=3$  a 20).

5 Los monómeros básicos se usan preferentemente en forma de las sales con ácidos minerales, por ejemplo, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico o ácido nítrico o en forma cuaternizada. Los agentes de cuaternización adecuados son, por ejemplo, sulfato de dimetilo, sulfato de dietilo, cloruro de metilo, cloruro de etilo y cloruro de bencilo. Los ácidos carboxílicos se usan preferentemente en forma de los ácidos libres y como las sales de metal alcalino, metal alcalinotérreo o amonio o como mezclas de los mismos.

15 Los componentes (b) de la mezcla de monómero A que se usan preferentemente para la preparación de los polímeros de injerto son ácido crotonico, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido fumárico, ácido citracónico, anhídrido citracónico, ésteres de alquilo  $C_1-C_8$ , en particular alquilo  $C_1-C_4$  o hidroxialquilo de ácido acrílico o ácido metacrílico o ácido crotonico, ésteres de mono o di-alquilo  $C_1-C_8$ , en particular alquilo  $C_1-C_4$  o hidroxialquilo de ácido maleico, ácido fumárico o ácido citracónico, acrilamida, metacrilamida, metacroleína, ácido acrilamidometilpropanosulfónico, N-vinilimidazol o una mezcla de los mismos.

20 Los polímeros de injerto pueden modificarse adicionalmente realizando la polimerización de injerto en presencia de monómeros A del grupo (c). En este caso, las mezclas de monómeros contienen hasta el 5 % en peso de un monómero que tiene al menos dos dobles enlaces no conjugados etilénicamente insaturados en la molécula. Estos compuestos normalmente se usan como agentes de reticulación en co-polimerizaciones. Pueden añadirse a los monómeros del grupo (a) que se usan para la copolimerización o a las mezclas de monómeros de (a) y (b). Cuando se emplean, la cantidad usada preferentemente de los monómeros (c) es del 0,05 al 2 % en peso. El uso concomitante de los monómeros A del grupo (c) durante la copolimerización da como resultado un aumento en los valores K de los copolímeros.

30 Los compuestos adecuados (c) son, por ejemplo, metilbisacrilamida, ésteres de ácido acrílico y ácido metacrílico con alcoholes polihídricos, por ejemplo diacrilato de glicol, triacrilato de glicerilo, dimetacrilato de etilenglicol, trimetacrilato de glicerilo y polioles, tales como pentaeritrol y glucosa, que se diesterifican al menos con ácido acrílico o ácido metacrílico. Otros agentes de reticulación adecuados son divinilbenceno, divinildioxano, pentaeritritol, triálil éter y pentaalilsacarosa. Los monómeros solubles en agua, en particular diacrilato de etilenglicol o diacrilatos de glicol de polietilenglicoles que tienen un peso molecular de hasta 3.000 o una mezcla de los mismos se usan preferentemente para este grupo de compuestos.

35 En una realización preferida, para la preparación de los polímeros de injerto, el ácido acrílico o las sales de metal alcalino, metal alcalinotérreo o amonio de los mismos se usan en solitario como el monómero A, o una mezcla de al menos el 80 %, en particular al menos el 98 % en peso del ácido acrílico o las sales de metal alcalino, metal alcalinotérreo o amonio de los mismos y los monómeros (b) se usan como la mezcla de monómero A.

40 La polimerización de los monómeros A se realiza preferentemente en presencia de sustancias naturales basadas en los compuestos B1 y B2.

#### B1

45 Se considera que los derivados de los polisacáridos son polisacáridos oxidativa, hidrolítica o enzimáticamente degradados, polisacáridos oxidados hidrolíticamente degradados u oxidados enzimáticamente degradados o tales productos degradados modificados químicamente o mono-, oligo- o polisacáridos modificados químicamente.

50 Se considera que los derivados de los polipéptidos son polipéptidos degradados hidrolíticamente o degradados enzimáticamente y opcionalmente modificados químicamente.

55 Desde el punto de vista económico, el almidón, almidón tratado térmica y/o mecánicamente, almidones degradados oxidativa, hidrolítica o enzimáticamente y almidones modificados químicamente se usan preferentemente como polisacáridos del componente B1 en la polimerización de injerto. En particular, todo almidón es adecuado. Sin embargo, los almidones obtenidos de maíz, trigo, arroz y tapioca y, en particular, almidones de patata son preferidos. Los almidones son prácticamente insolubles en agua y pueden convertirse en una forma soluble en agua de una manera conocida por tratamiento térmico y/o mecánico o por degradación enzimática o catalizada por ácidos. Otros componentes B1 adecuados son almidones degradados oxidativamente. Los ejemplos de productos de degradación de almidón que pueden obtenerse por degradación oxidativa, hidrolítica o enzimática de almidón son los siguientes compuestos: dextrinas tales como dextrinas blanca y amarilla, maltodextrinas, jarabes de glucosa, jarabes de maltosa, productos de hidrólisis que tienen un alto contenido de D-glucosa, productos de sacarificación de almidón y maltosa y D-glucosa y su producto de isomerización fructosa.

65 Otros componentes B1 adecuados son almidones oxidados, por ejemplo almidón de dialdehído y productos de degradación de almidón oxidado, tales como ácido glucónico, ácido glucárico y ácido glucurónico. Tales compuestos

se obtienen, por ejemplo, por oxidación de almidón con peryodato, ácido crómico, peróxido de hidrógeno, dióxido de nitrógeno, tetróxido de nitrógeno, ácido nítrico o hipoclorito.

5 Los componentes B1 adecuados son polisacáridos modificados químicamente, en particular almidones modificados químicamente, por ejemplo almidones y productos de degradación de almidón que se han convertido en ésteres con ácidos y en éteres con alcoholes. La esterificación de estas sustancias es posible tanto con ácidos orgánicos como inorgánicos o sus anhídridos o cloruros. En la esterificación directa, el agua liberada conduce a la escisión catalizada por ácido de enlaces glucosídicos. Son de particular interés industrial los almidones fosfatados y acetilados y los  
10 productos de degradación de almidón. El método más común para eterificar el almidón es tratar el almidón o los productos de degradación de almidón con compuestos de halógeno orgánico, epóxidos o sulfatos en solución alcalina acuosa. Los éteres de almidón son, por ejemplo, los éteres de alquilo, éteres de hidroxialquilo, éteres de carboxialquilo y éteres de alilo de almidón. Se entiende que los almidones modificados químicamente del componente B1 incluyen almidones modificados catiónicamente, por ejemplo almidones que reaccionan con cloruro de 2,3-epoxipropiltrimetilamonio, como se describe en la Patente de Estados Unidos N° 3.649.616.

15 Los polisacáridos modificados químicamente incluyen, por ejemplo, carboximetilcelulosa, hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, carboximetilhidroxietilcelulosa, sulfoetilcelulosa, carboximetilsulfoetilcelulosa, hidroxipropilsulfoetilcelulosa, hidroxietilfusloetilcelulosa, metilsulfoetilcelulosa y etilsulfoetilcelulosa.

20 Otros componentes B1 adecuados son almidones degradados modificados químicamente, por ejemplo productos hidrogenados de productos de hidrólisis de almidón, tales como sorbitol y manitol, maltitol y jarabes de glucosa hidrogenados o almidones degradados hidrolíticamente oxidados o degradados enzimáticamente.

25 Los productos de la transglucosidación o glucosidación catalizada por ácido o enzimática, por ejemplo, metilglucósido, también son adecuados.

Los componentes B1 particularmente preferidos son almidones degradados hidrolíticamente que tienen un alto contenido de monosacáridos y monosacáridos puros.

30 En una realización preferida, el polisacárido B1 tiene un peso molecular promedio de 500 a 10.000 Dalton, en particular de 3000 a 10.000 Dalton, preferentemente de 3000 a 8000 Dalton.

35 El polisacárido B1 más preferido es un polisacárido degradado oxidativa, hidrolítica o enzimáticamente, que tiene un peso molecular promedio de 500 a 10.000 Dalton, en particular de 3000 a 10.000 Dalton, preferentemente de 3000 a 8000 Dalton, en particular almidón degradado hidrolíticamente.

40 El polisacárido B1 particularmente preferido son los almidones degradados hidrolíticamente a partir de cultivos alimentarios tales como patata o almidón, en particular con una amplia distribución del peso molecular. Esto puede conseguirse combinando diferentes almidones degradados hidrolíticamente.

## B2

45 Para este fin se prefieren todas las proteínas, de las cuales una proporción de al menos el 20 % en peso se disuelve en el medio de polimerización en las condiciones de polimerización. Los ejemplos de proteínas adecuadas se dan en Ullmanns Enzyklopadie der technischen Chemie, 4ª Edición, Weinheim, 1980, Volumen 19, págs. 491 a 557.

50 Los polipéptidos son materias primas renovables. Se originan, por ejemplo, a partir de pieles, tejido de soporte y conectivo, huesos y cartílago, por ejemplo colágeno, elastina, gelatina, oseína y pegamento cutáneo. Los polipéptidos de la leche son polipéptidos lácteos, caseína y lactalbúmina. Lana, cerdas, plumas y pelos dan queratina. También son adecuados polipéptidos de pescado y huevos y de la sangre como residuos de matadero, por ejemplo polipéptidos de la sangre, albúmina, globulina, globina, fibrinógeno y hemoglobina. Otros polipéptidos adecuados se originan de plantas, tales como almidón, trigo, cebada y avena, por ejemplo, glutelina, prolamina, zeína y gluten. Además, los polipéptidos pueden obtenerse a partir de semillas, por ejemplo semilla de soja, semilla de algodón, nueces, girasoles, colza, cocos, linaza, sésamo, cártamo, guisantes, judías y lentejas. Además, pueden  
55 usarse los constituyentes polipeptídicos del clavo, alfalfa, pasto, patatas, mandioca y ñame. Otras fuentes de polipéptidos son bacterias, hongos, algas y levaduras, por ejemplo, Pseudomonas, Lactobacillus, Penicillium, alga azul, alga verde, Chlorella, Spirulina y excedente de levadura.

60 Los polipéptidos preferidos como el componente B2 para la preparación de los copolímeros de injerto son colágeno de la piel y el pellejo (natural o modificado por tratamiento de curtido), caseína, gelatina, pegamento óseo, polipéptidos de semilla de soja, cereales, en particular trigo y maíz, y guisantes. Los polipéptidos pueden obtenerse a partir de materias primas naturales por ejemplo, por disolución, molienda, selección y clasificación. Para convertirlos en una forma soluble preferida, en muchos casos puede ser necesario realizar la digestión mediante un tratamiento físico, químico o enzimático, por ejemplo, hidrólisis con ácidos o álcalis, fermentación con levaduras,  
65 bacterias o enzimas, métodos de extracción para retirar constituyentes minoritarios, coagulación de extractos por calentamiento, adición de electrolito, ajuste de pH o adición de precipitantes. Los productos puros pueden

prepararse, por ejemplo, por disolución fraccionada y precipitación o por diálisis.

Los polipéptidos B2) preferidos tienen un peso molecular promedio mayor de 1500 Dalton, en particular mayor de 3000 Dalton y se seleccionan preferentemente del grupo que consiste en un polipéptido animal, polipéptido vegetal y sus hidrolizados.

El B2) particularmente preferido incluye residuos de cuero reciclado por hidrólisis, extracción de proteínas de semillas de aceite desengrasadas, tales como soja, proteínas de la leche y proteínas vegetales de trigo o arroz.

## 10 Proceso

El proceso preferido para la fabricación de polímeros de injerto de acuerdo con la presente invención, en el que el componente B1 o B2 se usa como núcleo, es mediante copolimerización inducida por radicales libres en la que los componentes de los monómeros de A) se añaden a B1) o B2) en un disolvente inerte a una temperatura de 40 a 180 °C en presencia de un iniciador de formación de radicales libres, caracterizado por que al menos el 50 % en peso, en particular más del 70 % en peso del iniciador de formación de radicales están con el componente B1) o B2) antes de la adición de los monómeros A) y el resto se añade junto con los monómeros de A) o posteriormente.

Preferentemente el resto del iniciador se añade a la mezcla de reacción junto con monómeros de A).

Para la preparación de los polímeros de injerto, los monómeros A se someten ventajosamente a polimerización por radicales libres en presencia de compuestos del componente de sacárido B1 y el componente de proteína B2. En algunos casos, puede ser ventajoso para la acción del polímero de injerto resultante usar dos o más de los compuestos indicados en B1 y dos o más de los compuestos indicados en B2. Con respecto a B1, por ejemplo, pueden mencionarse mezclas de almidones degradados por catálisis ácida o enzimáticamente y ácido glucónico, mezclas de un monosacárido y un oligosacárido, mezclas de un almidón degradado enzimáticamente y un monosacárido o mezclas de glucosa y sacarosa o manosa. Para las mezclas de B2 de hidrolizado de residuos de cuero y proteínas vegetales de trigo o arroz, pueden mencionarse mezclas de pegamento óseo y proteína de la leche o una mezcla de proteína de soja e hidrolizado de plumas.

La polimerización puede realizarse en presencia o ausencia de disolventes inertes o diluyentes inertes. Puesto que la polimerización en ausencia de disolventes o diluyentes inertes conduce en algunos casos a polímeros de injerto no uniformes, la polimerización por injerto en un disolvente inerte o diluyente es la preferida. Por ejemplo, son adecuados aquellos diluyentes inertes en los que los compuestos indicados en B1 y B2 pueden suspenderse y que disuelven los monómeros A. En estos casos, los polímeros de injerto que están presentes en forma suspendida alteran la polimerización y pueden aislarse fácilmente en forma sólida por filtración.

Los diluyentes inertes adecuados son, por ejemplo, tolueno, o-, m- y p-xileno y mezclas de isómeros de los mismos, etilbenceno, hidrocarburos alifáticos o fracciones de gasolina que no contienen monómeros polimerizables. Los clorohidrocarburos, tales como cloroformo, tetracloruro de carbono, hexacloroetano, dicloroetano y tetracloroetano, también son adecuados.

En el procedimiento descrito anteriormente, en el que los componentes B1 y B2 se suspenden en un diluyente inerte, los compuestos anhídros del componente B1 y B2 se emplean preferentemente, y los anhídros de ácidos dicarboxílicos se usan preferentemente a partir del grupo (b) de los monómeros A. Un método preferido para la preparación de los polímeros de injerto es la polimerización en solución, estando presentes el componente polisacárido B1 y B2, los monómeros A y el copolímero de injerto resultante al menos en forma dispersa y en muchos casos en forma disuelta. Por ejemplo, los disolventes inertes tales como agua, metanol, etanol, isopropanol, n-propanol, n-butanol, sec-butanol, tetrahidrofurano, dioxanos y mezclas de los mismos son adecuados para la polimerización en solución.

La polimerización puede realizarse de forma continua o discontinua. Como se ha indicado anteriormente, los componentes A y B1 y B2 pueden polimerizarse también en ausencia de diluyentes o disolventes inertes. Si fuera necesario, es posible proceder aquí en ausencia de iniciadores de polimerización. Sin embargo, los catalizadores que forman radicales libres en las condiciones de polimerización, por ejemplo peróxidos orgánicos e inorgánicos, persulfatos, compuestos azo y catalizadores redox, se usan preferentemente en este caso también.

Los polímeros de injerto descritos que son preferentemente solubles en agua generalmente se preparan en presencia de iniciadores de radicales libres. Los iniciadores de radicales libres preferidos son todos los compuestos que tienen una semivida de menos de 3 horas a la temperatura de polimerización particular elegida. Si la polimerización se inicia en primer lugar a una menor temperatura y se completa a una mayor temperatura, es ventajoso realizar la reacción con al menos dos iniciadores que se descomponen a diferentes temperaturas, es decir, en primer lugar se usa un iniciador que se descompone a una temperatura menor para iniciar la polimerización y después se completa la polimerización principal usando un iniciador que se descompone a una temperatura mayor. Pueden usarse iniciadores solubles en agua e insolubles en agua o mezclas de iniciadores solubles en agua e insolubles en agua. Los iniciadores insolubles en agua son solubles entonces en la fase orgánica.

Para la temperatura de 40 a 60 °C pueden usarse ventajosamente los siguientes iniciadores: acetilciclohexanosulfonilperóxido, diacetilperoxidicarbonato, diciclohexilperoxidicarbonato, di-2-etilhexilperoxidicarbonato, terc-butilperneodecanoato, 2,2'-fenilpropionamida-diclorhidrato, 2,2'-azobis(2-metilpropionamida)diclorhidrato.

- 5 Para la temperatura mayor de 60 a 80 °C pueden usarse ventajosamente los siguientes iniciadores: perpivalato de terc-butilo, peróxido de dioctanoilo, peróxido de dilauroilo, 2,2'-azobis(2,4-5-dimetilvaleronitrilo);  
 Para la temperatura mayor de 80 a 100 °C pueden usarse ventajosamente los siguientes iniciadores: peróxido de dibenzoilo, per-2-etilhexanoato de terc-butilo, permaleato de terc-butilo, 2,2'-azobisisobutironitrilo, 2,2'-azobisisobutirato de dimetilo, persulfato sódico, persulfato potásico y persulfato de amonio;  
 10 Para la temperatura mayor de 100 a 120 °C pueden usarse ventajosamente los siguientes iniciadores: bis(terc-butilperoxi) ciclohexano, carbonato de terc-butil peroxiisopropilo, peracetato de terc-butilo, peróxido de hidrógeno;  
 Para la temperatura mayor de 120 a 140 °C pueden usarse ventajosamente los siguientes iniciadores: 2,2-bis(terc-butilperoxi)butano, peróxido de dicumilo, peróxido de di-terc-amilo, di-terc 5-butilperóxido;  
 15 Para la temperatura mayor de 140 °C pueden usarse ventajosamente los siguientes iniciadores: hidróxido de p-mentano, hidroperóxido de pinano, hidroperóxido de cumeno e hidroxiperóxido de terc-butilo.

Si, además de los iniciadores indicados, se usan también sales o complejos de metales pesados, por ejemplo, sales de cobre, cobalto, manganeso, hierro, vanadio, cerio, níquel y cromo, o compuestos orgánicos, tales como benzoína, 20 dimetilánilina o ácido ascórbico, en solitario o como un agente de injerto o como auxiliares para iniciadores de radicales libres. Cuando se usan con iniciadores de radicales libres las semividas de los iniciadores de radicales libres indicados pueden reducirse. Por ejemplo, el hidroperóxido de terc-butilo puede activarse con la adición de 5 ppm de acetilacetato de cobre (II), de manera que la polimerización puede efectuarse a una temperatura tan baja como 100 °C: El componente reductor de los catalizadores redox puede formarse también, por ejemplo, mediante 25 compuestos tales como sulfito sódico o bisulfito sódico, formaldehído sulfoxilato sódico e hidracinc.

De 0,01 a 20, preferentemente se usa del 0,05 al 15 % en peso, basado en los monómeros A usados en la polimerización, de un iniciador de polimerización o de una mezcla de una pluralidad de iniciadores de polimerización, 30 iniciadores de radicales libres o agentes de injerto a base de metal pesado. Se añade del 0,01 al 30 % en peso de los compuestos reductores como componentes redox. Se usan metales pesados en una cantidad de 0,1 a 100 ppm, preferentemente de 0,5 a 10 ppm. Es ventajoso también usar una combinación de peróxido, agente reductor y metal pesado como el catalizador redox.

La polimerización de los monómeros A puede realizarse también mediante la acción de radiación ultravioleta, en presencia o ausencia de iniciadores UV. Para la polimerización bajo la acción de radiación UV, se usan 35 fotoiniciadores o sensibilizadores convencionales. Estos son, por ejemplo, compuestos tales como benzoína y éteres de benzoína,  $\alpha$ -metilbenzoína y  $\alpha$ -fenilbenzoína. Pueden usarse también los sensibilizadores tripletes totales tales como bencil dicetales. Las fuentes de radiación UV además de lámparas UV de alta energía, tales como lámparas de arco de carbono, lámparas de vapor de mercurio o lámparas de xenón son, por ejemplo, fuentes de luz UV baja, 40 tales como tubos fluorescentes que tienen un alto componente azul.

Puede usarse un regulador de polimerización en el proceso de polimerización de injerto para regular las longitudes de cadena secundarias, según se requiera. Cualquier compuesto que contenga hidrógeno activo puede usarse como 45 agente de transferencia de cadena. Un ejemplo de reguladores adecuados son compuestos mercapto, tales como alcoholes mercapto, ácidos mercapto o éteres mercapto. Otros reguladores adecuados incluyen alcoholes alílicos, aldehídos, ácido fórmico, aminas o sus sales. Si fuera necesario, puede usarse el 0,05-10 % en peso, basado en la cantidad de monómeros A.

Las otras condiciones de polimerización de injerto que seguirán el procedimiento habitual para tal proceso. El 50 sistema de polimerización debería ponerse en una atmósfera de gas inerte en ausencia de oxígeno en la atmósfera. El compuesto de fósforo soluble en agua con un estado de oxidación 1-4 puede usarse para reducir el color del polímero de injerto resultante mientras que la temperatura y uniformidad del producto pueden controlarse mediante la mezcla adecuada y limitando la velocidad de adición de los monómeros en la mezcla A.

55 Como ya se ha indicado, también es posible someter los polisacáridos B1) en suspensión acuosa a polimerización de injerto. Preferentemente, sin embargo, los polímeros de injerto se preparan a partir de polisacáridos convirtiendo en primer lugar un polisacárido insoluble en agua en suspensión acuosa con la adición de enzimas y/o ácidos en una forma soluble en agua y sometiendo la solución acuosa resultante del polisacárido degradado a la polimerización de injerto. En este caso, un polisacárido insoluble en agua, por ejemplo, almidón de patata, se 60 suspende en primer lugar en agua y se degrada. Esta degradación puede realizarse bajo la acción de enzimas, por ejemplo,  $\alpha$ - o  $\beta$ -amilasa, o de enzimas de desramificado, tales como pululanasa, o por la acción de ácidos orgánicos o inorgánicos de una manera conocida. Los ejemplos de ácidos inorgánicos adecuados son ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico y ácido nítrico. Los ejemplos de ácidos orgánicos adecuados son ácidos carboxílicos saturados o insaturados, por ejemplo, ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido acrílico, ácido metacrílico, 65 ácido maleico, ácido itacónico, ácido p-toluenosulfónico y ácido bencenosulfónico.

La degradación enzimática del almidón se realiza de 30 a 120 °C, mientras que la degradación hidrolítica del almidón se efectúa de 50 a 150 °C. Se requieren de aproximadamente 5 minutos a 10 horas para la degradación hidrolítica, dependiendo el grado de degradación hidrolítica del almidón de la temperatura seleccionada, el pH y el tiempo.

5 En la polimerización de injerto, las temperaturas normalmente son de 40 a 180 °C, preferentemente de 60 a 150 °C. Tan pronto como la temperatura en la polimerización está por encima de los puntos de ebullición del diluyente o disolvente inerte o de los monómeros A, la polimerización se realiza a presión. La concentración de los componentes A y B1 y B2 en la polimerización en presencia de disolventes inertes o diluyentes inertes es del 10 al 80, preferentemente del 20 al 70 % en peso.

10 Los polímeros de injerto pueden prepararse en los aparatos de polimerización convencionales. Por ejemplo, se usan para este fin calderas agitadas que están equipadas con un anclaje, una paleta o agitadores de impulsión o agitadores impulsores multietapa en contracorriente. Particularmente, en la polimerización de injerto en ausencia de diluyentes, puede ser ventajoso realizar la polimerización en una amasadora. Puede ser necesario también efectuar  
15 la polimerización en una amasadora si el procedimiento se realiza a altas concentraciones o si las sustancias naturales tienen altos pesos moleculares y se hinchan inicialmente de forma considerable.

Las soluciones o dispersiones acuosas de polímero de injerto obtenidas de acuerdo con el proceso de la presente invención pueden aplicarse directamente como agentes de curtido de la producción de cuero y pieles. Sin embargo,  
20 pueden contener también aditivos adicionales y también pueden secarse, con o sin aditivos adicionales, por ejemplo secarse por pulverización.

Otros aditivos pueden añadirse al líquido antes de secarlo o mezclarlo después de secarlo. Pueden añadirse todos los compuestos usados habitualmente en el procesamiento del cuero. Normalmente, se incluyen los siguientes:  
25 cargas inorgánicas tales como porcelana china, caolín de otros aluminosilicatos similares; compuestos orgánicos tales como los (poli)sacáridos y polipéptidos mencionados anteriormente, lignina y sus derivados, curtidos vegetales, amino-resinas y taninos sintéticos; sales con función de curtido tales como óxido de aluminio u óxido de cromo, óxido de silicio y derivados tales como sílice y silicato soluble; materiales grasos, naturales o sintéticos, solubilizados usando cualquier grupo funcional adecuado.

30 Los polímeros de injerto que pueden prepararse por los procesos mencionados anteriormente son incoloros para los productos parduscos. En el caso de polimerización en un medio acuoso, están en forma de dispersiones o soluciones de polímero. Dependiendo de la composición o concentración particular de los polímeros de injerto, los productos son soluciones o dispersiones acuosas de baja viscosidad a pastosas. Debido al contenido de sustancias  
35 naturales, los polímeros de injerto descritos anteriormente son más fácilmente biodegradables que los copolímeros usados hasta la fecha y están a base de monómeros etilénicamente insaturados pero pueden eliminarse, al menos, del agua residual de las plantas de tratamiento de aguas residuales con el lodo residual.

Las soluciones acuosas de polímero de injerto que pueden obtenerse de esta manera son muy adecuadas como  
40 agentes de curtido para la producción de cuero y pieles.

De esta manera, los polímeros de injerto usados de acuerdo con la invención pueden emplearse para el autocurtido y precurtido de pellejos y pieles en un licor acuoso. Los polímeros de injerto que están compuestos de ácido acrílico o sales de los mismos en solitario o como una mezcla de monómero A de ácido acrílico o sales (a) de los mismos y  
45 monómeros (b) con al menos un 80 %, particularmente al menos un 98 % en peso de (a), se usan particularmente ventajosamente para estas aplicaciones.

Otro objetivo de la invención se refiere a un proceso para el autocurtido, precurtido o asistencia al curtido de pellejos de cuero o pellejos de piel o para recurtir el cuero o las pieles, que comprende tratar dichos pellejos de cuero o  
50 pellejos de piel con agentes de curtido de polímeros de injerto de acuerdo con la presente invención.

En el autocurtido y precurtido de pellejos y pieles, ventajosamente los pellejos encurtidos, por ejemplo pellejos de ganado que tienen un espesor parcial de 1,5 a 4 mm, o pieles por ejemplo pieles de oveja, se tratan a un pH de 2 a 7, en particular de 2,5 a 4,5, y de 15 a 40 °C, en particular de 20 a 35 °C, en el transcurso de 3 a 20 horas, con una  
55 solución acuosa de los polímeros de injerto usados de acuerdo con la invención. El tratamiento se realiza, por ejemplo, por tratamiento en tambor. La cantidad requerida de polímeros de injerto usados de acuerdo con la invención normalmente es del 2 al 30, en particular del 5 al 25 % en peso, basado en el peso del pellejo. La relación de licor, es decir, la relación de porcentaje en peso del licor de tratamiento a los artículos, es normalmente del 30 al 200 % en el caso de pellejos y del 100 al 2000 % en el caso de pieles, basado en cada caso en el peso del pellejo.

60 Una vez que el tratamiento se ha completado, el cuero o la piel normalmente se lleva a un pH de 2 a 8, en particular de 3 a 5, usándose para este fin, por ejemplo, óxido de magnesio, carbonato sódico, bicarbonato sódico o un ácido orgánico tal como ácido fórmico o una sal de los mismos y, si fuera necesario, se tratan con un agente de curtido adicional y, si fuera necesario, se tiñen o engrasan hacia el final del proceso de curtido o posteriormente.

65

Adicionalmente, los polímeros de injerto usados de acuerdo con la invención pueden emplearse para curtido simultáneamente de pellejos y pieles, junto con los agentes de curtido para el curtido principal que pueden ser, por ejemplo, curtido con cromo o curtido con aluminio o curtido orgánico, por ejemplo usando aldehídos, sales de fosfonio o isocianatos opcionalmente protegidos terminalmente. En este caso, las condiciones de trabajo con respecto a pH, temperatura y duración del tratamiento se ajustan a los requisitos de los componentes principales del proceso de curtido, y lo mismo se aplica al aparato de tratamiento y la relación de licor y el tratamiento posterior. La cantidad requerida de polímeros de injerto usada de acuerdo con la invención normalmente es del 0,1 al 20, en particular del 0,5 al 15 % en peso basado en el peso del pellejo.

Adicionalmente, los polímeros de injerto usados de acuerdo con la invención pueden emplearse para recurtido de cuero y piel ya curtidos, por ejemplo cuero al cromo o cuero blanco mojado, en un licor acuoso. En el procedimiento adoptado normalmente en el presente documento, los pellejos y pieles encurtidos, por ejemplo pellejos de ganado que tienen un espesor parcial de 1,25 a 4 mm se curten, por ejemplo, con un agente de curtido que contiene cromo convencional tal como una sal de cromo (III), por ejemplo, sulfato de cromo (III), de una manera convencional, y las pieles precurtidas resultantes (azules mojados en el caso de curtido al cromo) se neutralizan y se tratan a un pH de 2 a 7, en particular de 2,5 a 6, y de 15 a 60 °C, en particular de 25 a 45 °C, en el transcurso de 1 a 12 horas, con una solución acuosa de los polímeros de injerto usados de acuerdo con la invención.

Este tratamiento se realiza, por ejemplo, por tratamiento en tambor. La cantidad requerida de polímeros de injerto usados de acuerdo con la invención normalmente es del 2 al 30, en particular del 5 al 25 % en peso, basado en el peso afeitado del cuero. La relación de licor normalmente es del 30 al 200 % en el caso de pellejos y del 100 al 2000 % en el caso de pieles, basado en cada caso en el peso afeitado del cuero.

Después y, si fuera necesario, también antes del tratamiento, el cuero o la piel normalmente se lleva a un pH de 3 a 5, usándose para este fin, por ejemplo óxido de magnesio o un ácido orgánico, tal como ácido fórmico o una sal de los mismos y, si se desea, se tiñe o engrasa hacia el final del tratamiento o posteriormente.

El cuero o la piel recurtidos de esta manera pueden haberse tratado, antes del recurtido, con los polímeros de injerto usados de acuerdo con la invención, adicionalmente con otros agentes de curtido tales como otros agentes de curtido de polímero o sintanos. Adicionalmente, dichos polímeros de injerto puede usarse simultáneamente con tales agentes de curtido adicionales, por ejemplo en el proceso de curtido principal.

Los agentes de curtido adicionales o usados simultáneamente son todos los agentes convencionales que tienen un efecto de curtido sobre los pellejos y las pieles. Un tratamiento exhaustivo de tales agentes de curtido puede encontrarse, por ejemplo, en Ullmanns Enzyklopadie der technischen Chemie, 3ª Edición, Volumen 11, página 585 a 612 (1960). Las clases individuales de agentes de curtido que pueden mencionarse son los agentes de curtido minerales, por ejemplo sales de cromo, aluminio, titanio y zirconio, o de curtido orgánico, por ejemplo usando aldehídos, sales de fosfonio o isocianatos protegidos terminalmente opcionalmente, los agentes de curtido sintéticos, tales como los agentes de curtido de polímero mencionados anteriormente y sintanos, y los agentes de curtido vegetales.

Los cueros y pieles, que en particular se curten previamente con un agente de curtido de cromo y un agente de curtido orgánico y se producen usando los polímeros de injerto usados de acuerdo con la invención, tienen una solidez a la luz extremadamente alta y resistencia al calor y buen cuerpo y suavidad y son de grano compacto.

Además, los polímeros de injerto usados de acuerdo con la invención producen solo un ligero aligeramiento del color, si es que lo hubiera. Los cueros y pieles que se han producido con los polímeros de injerto usados de acuerdo con la invención mediante autocurtido o, por ejemplo, por recurtido del cuero al cromo, por lo tanto, están coloreados de forma muy intensa y uniforme.

Una ventaja particular de los polímeros de injerto usados de acuerdo con la invención es que, en contraste con los sintanos convencionales, pueden contener fenoles no sulfonados como monómeros residuales, que constituyen un peligro para la salud y, en contraste con los agentes de curtido de polímero convencionales, son más fácilmente biodegradables debido a la incorporación de sustancias naturales, es decir, los componentes B1 y B2, pero al menos pueden eliminarse mejor del agua residual de plantas de tratamiento de agua residuales junto con los lodos residuales.

### Ejemplos

Para todas las síntesis químicas, se ha usado un reactor de vidrio con capacidad de calentamiento/enfriamiento. El reactor está equipado con agitador, un condensador de reflujo, termómetro, entrada de nitrógeno y entradas de alimentación. Todas las materias primas eran en peso a una precisión de +/- 1 %. La adición continua de reactivo se efectuó usando bombas. Todo el ensayo de fabricación de cuero se realizó usando un tambor rotatorio de una manera habitual.

## Ejemplo 1

Se introdujeron 400 gramos de hidrolizado de almidón al 30 % en peso (en agua) con un peso molecular promedio de 2400 gramos/mol en un reactor de 1 litro. Después de purgar durante 30 minutos con nitrógeno, se introdujeron 3  
5 gramos de nitrato de cerio y amonio (disuelto en 30 ml de ácido nítrico 1 N). El contenido del reactor se calentó a 30 °C con agitación durante 1 hora. Se introdujeron 16 gramos de ácido acrílico y 30 gramos de agua destilada en el reactor durante 6 horas (uniformemente) a 30 °C con agitación. Después, se añadieron 0,1 gramos de persulfato  
sódico disuelto en 2 ml de agua destilada en el reactor y el contenido del reactor se calentó a 90-92 °C con agitación,  
10 y el contenido del reactor después se dejó reaccionar durante 2 horas. Al final de la reacción, el contenido del reactor se enfrió a 40 °C y se añadieron 15 gramos de una solución de hidróxido sódico al 50 % lentamente con agitación, asegurando que la temperatura del reactor estaba por debajo de 45 °C. El producto final se obtuvo dejando que el reactor se enfriara a temperatura ambiente con agitación.

## Ejemplo 2

15 Se introdujeron 400 gramos de hidrolizado de almidón al 40 % en peso (en agua) con un peso molecular promedio de 3000 g/mol en un reactor de 1 litro. El contenido del reactor se calentó a 88-92 °C con agitación con purga de nitrógeno. Se añadieron 1,5 gramos de persulfato de amonio disueltos en 10 ml de agua destilada y 5 minutos después se introdujeron 15,5 gramos de ácido acrílico en el reactor durante 4 horas (uniformemente). Después del  
20 curado durante 1 hora, se añadieron 0,02 gramos de persulfato de amonio disueltos en 2 ml de agua destilada en el reactor y el contenido del reactor se mantuvo a 88-92 °C con agitación, y el contenido del reactor después se dejó reaccionar durante 1 hora más. Al final de la reacción, el contenido del reactor se enfrió a 40 °C y se añadió una solución de hidróxido sódico al 30 % lentamente con agitación, asegurando que la temperatura en el reactor estaba por debajo de 60 °C hasta que el pH alcanza 5-6. El producto final se obtuvo dejando que el reactor se enfriara a temperatura ambiente con agitación y se añadieron biocidas y se mezcló bien.

## Ejemplo 3

30 Se introdujeron 400 gramos de hidrolizado de proteína al 38 % en peso (en agua) de una fuente animal con un peso molecular promedio de 7400 g/mol en un reactor de 1 litro. El contenido del reactor se calentó a 88-92 °C con agitación con purga de nitrógeno. Se añadieron 1,35 gramos de persulfato de amonio disueltos en 10 ml de agua destilada y 5 minutos después 14,8 gramos de ácido acrílico y se introdujeron en el reactor durante 4 horas (uniformemente). Después de curar durante 1 hora, se añadieron 0,02 gramos de persulfato de amonio disueltos en  
35 2 ml de agua destilada en el reactor y el contenido del reactor se mantuvo a 88-92 °C con agitación, y el contenido del reactor se dejó reaccionar después durante 1 hora más. Al final de la reacción, el contenido del reactor se enfrió a 40 °C y se añadió lentamente una solución de hidróxido sódico al 30 % con agitación asegurando que la temperatura en el reactor estaba por debajo de 60 °C hasta que el pH alcanza 5-6. El producto final se obtuvo dejando que el reactor se enfriara a temperatura ambiente con agitación y se añadieron biocidas y se mezcló bien.

## Ejemplo 4

40 Se introdujeron 300 gramos de hidrolizado de proteína al 40 % en peso (en agua) con un peso molecular promedio de 3100 gramos/mol y 150 gramos de hidrolizado de almidón al 40 % en peso (en agua) con un peso molecular promedio de 3300 g/mol en un reactor de 1 litro. El contenido del reactor se calentó a 88-92 °C con agitación con purga de nitrógeno. Se añadieron 1,5 gramos de persulfato de amonio disueltos en 10 ml de agua destilada y 5  
45 minutos después 17 gramos de ácido acrílico y se introdujeron en el reactor durante 2 horas (uniformemente). Después del curado durante 1 hora, se añadieron 0,05 gramos de persulfato de amonio disueltos en 2 ml de agua destilada en el reactor y el contenido del reactor se mantuvo a 88-92 °C con agitación, y el contenido del reactor se dejó reaccionar después durante 1 hora más. Al final de la reacción, el contenido del reactor se enfrió a 40 °C y se  
50 añadió una solución de hidróxido sódico al 30 % lentamente con agitación, asegurando que la temperatura en el reactor estaba por debajo de 60 °C hasta que el pH alcanza 5-6. El producto final se obtuvo dejando que el reactor se enfriara a temperatura ambiente con agitación y se añadieron biocidas y se mezcló bien.

55 El compuesto de producto en polvo: 170 gramos de caolín y 180 gramos de lignosulfonato sódico y 300 ml de agua se mezclaron bien con el producto anterior. El producto en polvo se obtuvo por secado por pulverización de la mezcla.

## Ejemplo 5

60 Se introdujeron 15 gramos de fuente vegetal y 400 gramos de hidrolizado de almidón al 35 % en peso (en agua) con un peso molecular promedio de 3000 g/mol en un reactor de 1 litro. El contenido del reactor se calentó a 88-92 °C con agitación con purga de nitrógeno. Se añadieron 1,5 gramos de persulfato de amonio disueltos en 10 ml de agua destilada y 5 minutos después 14,8 gramos de ácido acrílico y se introdujeron en el reactor durante 4 horas (uniformemente). Después del curado durante 1 hora, se añadieron 0,02 gramos de persulfato de amonio disueltos  
65 en 2 ml de agua destilada en el reactor y el contenido del reactor se mantuvo a 88-92 °C con agitación, y el contenido del reactor después se dejó reaccionar durante 1 hora más. Al final de la reacción, el contenido del reactor

se enfrió a 40 °C y se añadió una solución de hidróxido sódico al 30 % lentamente con agitación asegurando que la temperatura en el reactor estaba por debajo de 60 °C hasta que el pH alcanza 5-6. El producto final se obtuvo dejando que el reactor se enfriara a temperatura ambiente con agitación y se añadieron biocidas y se mezcló bien.

5 Ejemplo 6

Se introdujeron 300 gramos de una solución acuosa al 20 % (en peso) de hidrolizado de almidón con un peso molecular promedio de 1200-1400 gramos/mol y 6 gramos de proteína nativa de fuente vegetal en un reactor de 1 litro. El contenido del reactor se calentó a 88-92 °C con agitación con purga de nitrógeno. Se introdujeron 60 gramos de ácido acrílico y 2,25 gramos de persulfato sódico disueltos en 20 ml de agua destilada en el reactor durante 3 horas (uniformemente). Después del curado durante 1 hora, se añadieron 0,05 gramos de persulfato sódico disueltos en 2 ml de agua destilada al reactor y el contenido del reactor se mantuvo a 88-92 °C con agitación, y el contenido del reactor después se dejó reaccionar durante 1 hora más. Al final de la reacción, el contenido del reactor se enfrió a 40 °C y se añadió una solución de hidróxido sódico al 30 % lentamente con agitación asegurando que la temperatura en el reactor estaba por debajo de 60 °C hasta que el pH alcanza 6-7. El producto final se obtuvo dejando que el reactor se enfriara a temperatura ambiente con agitación y se añadieron biocidas y se mezcló bien.

Ejemplo 7

Se introdujeron 300 gramos de hidrolizado de proteína al 25 % (p/p en agua) con un peso molecular promedio de 4200 gramos/mol y 15 gramos de almidón nativo de fuente vegetal en un reactor de 1 litro. El contenido del reactor se calentó a 88-92 °C con agitación con purga de nitrógeno. Se introdujeron 72 gramos de ácido acrílico y 2,5 gramos de persulfato sódico disueltos en 40 ml de agua destilada en un reactor durante 3 horas (uniformemente). Después del curado durante 1 hora, se añadieron 0,05 gramos de persulfato de amonio disueltos en 2 ml de agua destilada al reactor y el contenido del reactor se mantuvo a 88-92 °C con agitación, y el contenido del reactor después se dejó reaccionar durante 1 hora más. Al final de la reacción, el contenido del reactor se enfrió a 40 °C y se añadió una solución de hidróxido sódico al 30 % lentamente con agitación asegurando que la temperatura en el reactor estaba por debajo de 60 °C hasta que el pH alcanza 6-7. El producto final se obtuvo dejando que el reactor se enfriara a temperatura ambiente con agitación y se añadieron biocidas adecuados y se mezcló bien.

**Ejemplos comparativos**

La muestra comparativa 1 se preparó siguiendo el ejemplo 5 del documento US5714560 (núcleo de proteína y aproximadamente un 60 % de ácido acrílico).

La muestra comparativa 2 se preparó siguiendo el ejemplo 1 del documento US5425784 (núcleo de azúcar y aproximadamente un 40 % de ácido acrílico y 14 % de anhídrido maleico).

La muestra comparativa 3 se preparó mediante una mezcla física de la muestra comparativa 1 y la muestra comparativa 2.

La muestra comparativa 4 es un producto de condensación comercial de un fenol sulfonado y formaldehído.

Ejemplo de aplicación 1

Un cuero bovino azul mojado, afeitado a 1,6 mm, se preparó de manera que quedara la parte de ensayo oficial. La pieza se dividió en cuatro partes por la mitad y a lo largo de la línea dorsal para dar una comparación equitativa. Después de enjuagarlo de una manera convencional, el cuero azul mojado se neutralizó a pH 5,5-5,7 en licor 100 % con una mezcla de formiato sódico y carbonato sódico. Después de drenar y enjuagar con agua a 45 °C, se añadió agua al 100 % a 45 °C, se añadió un 1 % de tinte pardo. Después de transcurridos 25 minutos, se añadió un 3 % de los productos de los agentes de curtido respectivos (presente invención frente a la comparación, véase la tabla) (en base sólida) después de mezclar con un 15 % de agua. El tiempo de recurtido fue de 50 minutos. El cuero después se engrasó con un engrasante comercial al 5 % durante 60 minutos y la acidificación a pH 3,6-3,8 se realizó de una manera convencional usando productos disponibles en el mercado. El secado y las operaciones mecánicas posteriores se realizaron también de una manera convencional.

El cuero se evaluó subjetivamente y los resultados muestran que el agente de esta invención es diferente y superior a las muestras comparativas.

60 Resultados de evaluación

(en una escala arbitraria 1-5, 1 = pobre, 2 = normal, 3 = bueno, 4 = muy bueno y 5 = excepcional)

Artículos ensayados	Ejemplo 6 de esta invención	Muestra comparativa 1	Muestra comparativa 2	Muestra comparativa 3
Tonalidad de tinción superficial	4	3	2,5	2

Plenitud	4	2	3,5	2
Suavidad	3	2	2	2
Compacidad de grano	4	4	2	2
Evaluación estética	Batanado y manipulación atractiva	Grano áspero y mala manipulación	Razonablemente batanado y manipulación aceptable	Mala manipulación

5 Conclusión: La presente invención muestra, con respecto a la combinación de polisacárido y polipéptido, una mejora inesperada respecto a los agentes de curtido de la técnica anterior con polímeros de injerto a base de sacárido puro o polipéptido, respectivamente, e incluso un mejor resultado respecto a la mezcla física de ambos. Los Ejemplos 4, 5 y 7 muestran resultados igual de buenos.

#### Ejemplo de aplicación 2

10 Un cuero bovino azul mojado, afeitado a 1,6 mm, se preparó de manera que quedara la parte de ensayo oficial. La pieza se dividió en cuatro partes por la mitad y a lo largo de la línea dorsal para dar una comparación equitativa. Después de enjuagarlo de una manera convencional, el cuero azul mojado se neutralizó a pH 5,5-5,7 en licor al 100 % con una mezcla de formiato sódico y carbonato sódico. Después de drenar y enjuagar con agua a 45 °C, se añadió agua al 100 % a 45 °C, se añadió un 1 % de tinte pardo. Después de transcurridos 25 minutos, se añadió un 8 % de los productos (en una base sólida en peso del cuero azul mojado) (presente invención frente a la 15 comparación, véase la tabla) después de la mezcla con un 15 % de agua. El tiempo de recurtido fue de 50 minutos. El cuero después se engrasó con un engrasante comercial al 5 % durante 60 minutos y la acidificación a pH 3,6-3,8 se realizó de una manera convencional usando productos disponibles en el mercado. El secado y las posteriores operaciones mecánicas se realizaron también de una manera convencional.

20 El cuero se evaluó subjetivamente y los resultados muestran que el agente de esta invención se comporta como un sintano tradicional mientras que las muestras comparativas 1 y 2 aún se comportan como una resina acrílica.

#### Resultados de evaluación

25 (en una escala arbitraria 1-5, 1 = malo, 2 = normal, 3 = bueno, 4 = muy bueno y 5 = excepcional)

Artículos	Ejemplo 5 de esta invención	Muestra comparativa 2	Ejemplo 2 de esta invención	Muestra comparativa 4
Tonalidad de tinción superficial	4	2	3	3
Plenitud	3,5	2,5	4	4
Suavidad	3,5	2,5	3,5	3
Compacidad de grano	3	2	3	2,5
Evaluación de estética	Batanado, buen cuero con manipulación agradable	Sensación al manipular similar a caucho "sintético"	Batanado, cuero flexible con manipulación agradable	Cuero batanado y flexible

30 Conclusión: La presente invención muestra que, cuando la porción acrílica (componente A) en el polímero de injerto es baja, el polímero de injerto se comporta de forma similar a un sintano a base de fenólico convencional. En este caso, el enfoque de proteína-polisacárido combinado también muestra ventajas. Además, puede mostrarse una mejora sobre los ejemplos de comparación con mayores cantidades de acrílico (véase el Ejemplo 5 frente al ejemplo de comparación 2; Ejemplo 2 frente al ejemplo de comparación 2).

#### Ejemplo de aplicación 3

35 Un cuero bovino azul mojado, afeitado a 1,6 mm, se preparó de manera que quedara la parte de ensayo oficial. La pieza se dividió en cuatro partes por la mitad y a lo largo de la línea dorsal para dar una comparación equitativa. Después de enjuagar de una manera convencional, el cuero azul mojado se neutralizó a pH 5,5-5,7 en un licor al 100 % con una mezcla de formiato sódico y carbonato sódico. Después de drenar y enjuagar con agua a 45 °C, se añadió agua al 100 % a 45 °C, y se añadió un 1 % de tinte pardo. Después de transcurridos 25 minutos, se añadió un 8 % de los productos (en base sólida) (presente invención frente a la comparación, véase la tabla) después de la 40 mezcla con un 15 % de agua. El tiempo de recurtido fue de 50 minutos. El cuero después se engrasó con un engrasante comercial al 5 % durante 60 minutos y la acidificación a pH 3,6-3,8 se realizó de una manera convencional usando productos disponibles en el mercado. El secado y posteriores operaciones mecánicas también se realizaron de una manera convencional.

45 El cuero se evaluó subjetivamente y los resultados muestran que el agente de esta invención se comporta como un sintano tradicional mientras que las muestras de comparación 1 y 2 aún se comportan como una resina acrílica.

Resultados de evaluación

(en una escala arbitraria 1-5, 1 = malo, 2 = normal, 3 = bueno, 4 = muy bueno y 5 = excepcional)

Artículos	Ejemplo 4 de esta invención	Muestra comparativa 1	Ejemplo 3 de esta invención	Muestra comparativa 4
Tonalidad de tinción superficial	3,5	3	4	3
Plenitud	3,5	2	3	4
Suavidad	3	1,5	2,5	3
Compacidad de granos	3	2	4	2,5
Evaluación de estética	Cuero batanado y flexible con manipulación agradable	Tacto similar a papel y caucho	Cuero batanado y flexible con manipulación agradable	Cuero batanado y flexible

- 5 Conclusión: La presente invención muestra que, cuando la porción acrílica (componente A) en el polímero de injerto es baja, el polímero de injerto se comporta de forma similar a un sintano convencional. En este caso, el enfoque de proteína-polisacárido combinado también tiene ventajas. Además, puede mostrarse una mejora respecto a los ejemplos de comparación con mayores cantidades acrílicas (véase el Ejemplo 4 frente al ejemplo de comparación 1; Ejemplo 3 frente al ejemplo de comparación 1).

10

Ejemplo de aplicación 4

Un cuero bovino azul mojado, afeitado a 1,6 mm, se dividió en dos partes especulares a lo largo de la línea dorsal para dar una comparación equitativa. Las dos piezas se procesaron en tambores gemelos para reducir las posibles variaciones y se usó el siguiente proceso. Después de enjuagar de una manera convencional, el cuero azul mojado se neutralizó a pH 5,0-5,2 en licor 100 % con una mezcla de formiato sódico y carbonato sódico. Después de drenar y enjuagar con agua a 45 °C, se añadió agua al 100 % a 45 °C, la muestra del 6 % de producto del ejemplo 6 se usó para el recurtido mientras que el recurtido de la pieza de referencia se efectuó usando un 6 % de ácido poliacrílico de peso molecular promedio, sal sódica (contenido de sólidos 30 %) (producto comercial). El tiempo de recurtido fue de 90 minutos. Después de drenar y enjuagar con agua a 50 °C, la tinción con un 3 % de tinte para cuero comercial, el engrasado con un 6 % de engrasante comercial y la acidificación a pH 3,6-3,8 se realizaron de una manera convencional usando productos disponibles en el mercado. La operación mecánica y el secado se realizaron también de una manera convencional.

15

20

- 25 Los resultados mostraron que en comparación con la referencia, el cuero preparado usando nuestra muestra es más compacto, más abatanado y más suave. Los Ejemplos 1-5 y 7 muestran resultados igual de buenos.

Ejemplo de aplicación 5

30

El pellejo tratado con cal se descalcificó y abatanó usando un procedimiento tradicional (descalcificación con amonio y agente de abatanado mixto) y se lavó y drenó bien usando un tambor de curtido rotatorio convencional. Se añadió un 40 % del agua (basado en el peso del pellejo tratado con cal, todos los porcentajes en peso en este ejemplo son los mismos basados en el peso de pellejo tratado con cal) seguido de un 8 % de sal común (cloruro sódico). Después de hacerlo girar durante 5 minutos para disolver la sal, se añadió un 0,5 % de ácido fórmico (diluido con agua 1:5) y un 0,9 % de ácido sulfúrico (diluido en agua 1:10). Se ensayó durante 120 minutos y el pH estaba entre 2,9-3,1. Se añadió un 4 % del producto preparado en el ejemplo 3 y el tambor se hizo girar durante 90 minutos más. Después se añadió un 6,0 % de agente de curtido de cromo (normalmente óxido de cromo al 25 % y una basicidad del 33 %) y el tambor se hizo girar durante 120 minutos. Se añadió un 0,45 % de óxido de magnesio en polvo fino y el tambor se hizo girar durante 9 horas más. El pH final era de aproximadamente 3,9 y la temperatura final era de aproximadamente 42 °C. Después de drenar el flotante, el cuero curtido se enjuagó brevemente con un 200 % de agua fría. Como referencia, se realiza el mismo proceso sin la muestra del ejemplo 3.

35

40

- 45 El resultado muestra que la adición del producto del ejemplo 3 ha aumentado la captación de óxido de cromo por el cuero y se obtiene una mejor manipulación y un cuero azul mojado más uniforme. Los Ejemplos 1, 2 y 4 a 7 muestran resultados igual de buenos.

Ejemplo de aplicación 6

50

Un cuero bovino azul mojado, afeitado a 1,6 mm, se dividió en dos partes especulares a lo largo de la línea dorsal para dar una comparación equitativa. Las dos piezas se procesaron en tambores gemelos para reducir las posibles variaciones y se usó el siguiente proceso. Después de enjuagar de una manera convencional, el cuero azul mojado se neutralizó a pH 5,0-5,2 en licor al 100 % con una mezcla de formiato sódico y carbonato sódico. Después de

drenar y enjuagar con agua a 45 °C, se añadió agua al 100 % a 45 °C, para la muestra un 4 % del producto del ejemplo 4 y un 4 % del producto de la muestra 5 se usó para el recurtido mientras que el recurtido de la pieza de referencia se efectuó usando un 6 % de condensado de PSA-urea-fenol-formaldehído secado por pulverización (producto comercial). El tiempo de recurtido fue de 90 minutos. Después de drenar y enjuagar con agua a 50 °C, la tinción con un 3 % de tinte para cuero comercial, el engrasado con un 6 % de engrasante comercial y la acidificación a pH 3,6-3,8 se realizaron de una manera convencional usando productos disponibles en el mercado. La operación mecánica y el secado se realizaron también de una manera convencional.

La evaluación del cuero resultante mostró que el cuero recurtido que usaba nuestro agente de curtido sintético respetuoso con el medio ambiente de los ejemplos 4 y 5, respectivamente, tenía una mejor tonalidad de tinción superficial, mayor nivel y la manipulación es comparable con la del cuero recurtido usando un agente de curtido sintético tradicional. Este ejemplo también resalta otra ventaja de esta invención – los productos de esta invención pueden contener menos sal (es decir, prácticamente están libres de sal para la porción inferior A de los productos), por lo tanto, son más eficaces que el sintano convencional en una base sólida. En este caso, el 8 % del total del 45 % del contenido de sólidos del líquido dará un sólido total de aproximadamente el 4 % y es tan eficaz como un 6 % del sintano convencional sólido.

#### Ejemplo de aplicación 7

Se usó un cuero bovino azul mojado, afeitado a 1,6 mm. Después de enjuagar de una manera convencional, el cuero azul mojado se neutralizó a pH 5,0-5,2 en licor al 100 % con un 4,5 % del ejemplo 3, un 2 % de agente de neutralización comercial y una mezcla de acetato sódico y bicarbonato sódico. Después de drenar y enjuagar con agua a 35 °C, se añadió agua al 60 % a 35 °C, y se añadieron un 3 % de un agente de recurtido polimérico comercial, un 4 % del ejemplo 6 y un 2 % de engrasante penetrante comercial (todos diluidos en agua caliente 1:3). Después de transcurridos 20 minutos se añadieron un 3 % del colorante de cuero y un 3 % de resina amino comercial. Después de transcurridos 20 minutos, se añadió un 12 % del ejemplo 2. Después de transcurridos 20 minutos más, se añadió un 1 % de colorante superior para cuero y un 2 % de engrasante. Después de transcurridos 60 minutos, el sistema se acidificó a pH 4-4,2 usando ácido fórmico. Después del drenaje y enjuague con agua a 55 °C, el engrasado con un 10 % de engrasante comercial y la acidificación a pH 3,6-3,8 se realizaron de una manera convencional usando productos disponibles en el mercado. La operación mecánica y el secado se realizaron también de una manera convencional.

La evaluación del cuero resultante mostró que el cuero recurtido usando nuestros agentes de curtido sintéticos respetuosos con el medio ambiente, en combinación con los productos actualmente disponibles en el mercado, tiene una penetración y profundidad de colorante completa y un buen nivel de la tonalidad de tinción superficial. La compacidad de grano, cuerpo flexible y manipulación atractiva lo hacen adecuado para los requisitos comerciales especificados con los bordes deseados.

#### Ejemplo comparativo 5

Se repitió el ejemplo 2 del documento US2008/0229511 (alginato sódico que tenía un peso molecular promedio de aproximadamente 100.000 y núcleo de hidrolizado de proteína y aproximadamente un 88,9 % de ácido acrílico) y se ensayó en los ejemplos de aplicación 8.

#### Ejemplo de aplicación 8

Un cuero bovino azul mojado, afeitado a 1,5 mm, se preparó para que quedara la parte de ensayo oficial. La pieza se dividió en cuatro partes por la mitad y a lo largo de la línea dorsal para dar una comparación equitativa. Después de enjuagar de una manera convencional, el cuero azul mojado se neutralizó a pH 5,0-5,4 en licor al 100 % con una mezcla de formiato sódico y carbonato sódico. Después de drenar y enjuagar con agua a 45 °C, se añadió agua al 100 % a 45 °C, se añadieron un 3 % de productos del ejemplo comparativo 5 (en una base sólida sobre el peso del cuero azul mojado) después de mezclar con un 15 % de agua. Después de transcurridos 60 minutos, se añadió un 2 % de tinte para cuero negro. El tiempo de tinción fue de 60 minutos. El cuero después se engrasó con un engrasante comercial al 5 % durante 60 minutos y la acidificación a pH 3,4-3,8 se realizó de una manera convencional usando productos disponibles en el mercado. La tinción y las operaciones mecánicas posteriores se realizaron también de una manera convencional.

El cuero se evaluó subjetivamente y los resultados muestran que los agentes de esta invención producían un cuero satisfactorio mientras que el ejemplo comparativo 5 formaba una capa superficial similar a un revestimiento y bloqueaba la penetración/fijación del colorante y el engrasante dando como resultado un cuero muy pobre.

#### Resultados de evaluación

## ES 2 676 876 T3

(en una escala arbitraria 1-5, 1 = malo, 2 = normal, 3 = bueno, 4 = muy bueno y 5 = excepcional)

Artículos	Ejemplo 4 de esta invención	Muestra comparativa 5 adicional	Ejemplo 6 de esta invención
Tonalidad de tinción superficial	5	1	4
Plenitud	4	4	4
Suavidad	4	1	3
Compacidad de grano	3	2	4
Evaluación estética	Cuero suave con manipulación agradable	Cuero duro y muerto con una tonalidad superficial muy ligera	Cuero batanado y flexible con buena manipulación

**REIVINDICACIONES**

1. Un polímero de injerto de polisacáridos y de polipéptidos, o sus derivados respectivos, en el que los derivados de polisacáridos son polisacáridos degradados oxidativa, hidrolítica o enzimáticamente, polisacáridos degradados hidrolíticamente oxidados o degradados enzimáticamente oxidados o tales productos degradados modificados químicamente, o mono-, oligo- o polisacáridos modificados químicamente y en el que los derivados de los polipéptidos son polipéptidos degradados hidrolítica o enzimáticamente y opcionalmente modificados químicamente, que puede obtenerse por polimerización por radicales libres de
- 5
- 10 A) un monómero seleccionado entre uno o una mezcla de monómeros de
- (a) del 20 al 100 % en peso de ácido acrílico o ácido metacrílico o una mezcla de los mismos o las sales de metal alcalino, metal alcalinotérreo o amonio de los mismos,
- (b) del 0 al 80 % en peso de otros monómeros monoetilénicamente insaturados que son copolimerizables con el monómero (a) y
- 15 (c) del 0 al 5 % en peso de monómeros que tienen al menos 2 dobles enlaces no conjugados etilénicamente insaturados en la molécula,
- en presencia de:
- 20 B1) polisacáridos, polisacáridos degradados oxidativa, hidrolítica o enzimáticamente, polisacáridos degradados hidrolíticamente oxidados o degradados enzimáticamente oxidados, o tales productos degradados modificados químicamente, mono-, oligo- o polisacáridos modificados químicamente o mezclas de los compuestos indicados y
- 25 B2) polipéptidos, polipéptidos degradados hidrolítica o enzimáticamente y opcionalmente modificados químicamente o mezclas de los compuestos indicados
- en una relación en peso A:(B1 o B2) de 60:40 a 1:99 y B1:B2 de 97:3 a 3:97.
- 30 2. Un polímero de injerto de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el polisacárido B1) tiene un peso molecular promedio en el intervalo de 500 - 10000 Dalton, en particular de 3000 a 10000 Dalton.
3. Un polímero de injerto de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el polipéptido B2) tiene un peso molecular promedio mayor de 1500 Dalton, en particular mayor de 3000 Dalton.
- 35 4. Un polímero de injerto de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el polisacárido B1) es un polisacárido degradado oxidativa, hidrolítica o enzimáticamente, que tiene un peso molecular promedio de 500 a 10.000 Dalton, en particular de 3000 a 10000 Dalton, preferentemente de 3000 a 8000 Dalton, en particular almidón degradado hidrolíticamente.
- 40 5. Proceso para la fabricación de polímeros de injerto de acuerdo con la reivindicación 1 por copolimerización inducida por radicales libres en el que los componentes de los monómeros de A) se añaden a B1) y B2) en un disolvente inerte a una temperatura de 40 a 150 °C en presencia de un iniciador de formación de radicales libres, caracterizado por que menos del 10 % del iniciador de formación de radicales está con los componentes B1) o B2) antes de la adición de los monómeros A) y el resto se añade junto con los monómeros de A).
- 45 6. Un proceso para el autocurtido, precurtido o ayuda al curtido de pellejos de cuero o pellejos de piel o para el recurtido de cuero o pieles, que comprende tratar dichos pellejos de cuero o pellejos de piel con agentes de curtido de polímeros de injerto de acuerdo con la reivindicación 1.
- 50 7. Cuero autocurtido, precurtido, con curtido asistido o recurtido con un polímero de injerto de acuerdo con la reivindicación 1.