



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0904382-9 B1



(22) Data do Depósito: 11/09/2009

(45) Data de Concessão: 10/11/2020

(54) Título: COMPOSIÇÃO AQUOSA PARA REVESTIMENTO DE CARNE, E, MÉTODO PARA REVESTIR CROSTA OU COURO CURTIDO

(51) Int.Cl.: C14C 11/00; C09D 133/02; C09D 133/12; C08F 220/18.

(30) Prioridade Unionista: 12/09/2008 US 61/191885.

(73) Titular(es): ROHM AND HAAS COMPANY.

(72) Inventor(es): ANTON G. EL A'MMA; ROBERT W. GRICH, JR.; JOSEPH M. HOEFLER; KELLEY L. KLEIN; JILL A. OTTINGER.

(57) Resumo: COMPOSIÇÃO AQUOSA PARA REVESTIMENTO DE CARNE, MÉTODO PARA REVESTIR CROSTA OU COURO CURTIDO, E CROSTA OU COURO CURTIDO. A presente invenção provê composições aquosas de revestimento de carne compreendendo um ou mais copolímeros vinílico ou acrílico ácido-funcionais e de 0,003 a até 1,0 equivalente, baseado em equivalentes de ácido carboxílico no polímero, de um ou mais compostos ativos escolhidos de um aminoguanidina, semicarbazida, diidrazida, guanamina, hidrazina e um sal do mesmo. Além disso, a invenção provê métodos de aplicação da composição revestida à crosta de couro ou ao couro curtido, e ao couro revestido de carne ou crosta de couro revestido produzido no mesmo. A crosta de couro e couro curtido produzidos pela invenção, por exemplo couro acabado ou revestido de carne, emitirá níveis reduzidos de aldeídos durante tempo e especialmente valiosos na purificação de aldeídos a partir de couro perfurado para uso automotivo.

COMPOSIÇÃO AQUOSA PARA REVESTIMENTO DE CARNE, E, MÉTODO PARA REVESTIR CROSTA OU COURO CURTIDO

[1] A presente invenção diz respeito a métodos de reduzir o nível de aldeídos em crosta de couro e em couro curtido, bem como nos produtos por eles produzidos, por exemplo couro revestido de carne ou acabado. Mais particularmente, diz respeito a composições de revestimento de carne aquosas compreendendo um ou mais polímeros acrílicos ou vinílicos aquosos ácido funcionais e um ou mais compostos ativos escolhidos de uma dentre a aminoguanidina, semicarbazida, diidrazida, guanamina, hidrazina e qualquer de seus sais, a métodos de aplicar o revestimento ao crosta de couro ou ao couro curtido, e ao couro revestido de carne ou ao crosta de couro revestido por esse meio produzidos.

[2] US-A-4,952,623 revela composições aquosas para revestimento que podem ser usadas como revestimentos de proteção e/ou decorativos sobre substratos duros a macios tais como metal, couro, papel e/ou plásticos. As composições reveladas compreendem um copolímero ácido-funcional preparado de estireno, n-butil acrilato e ácidos acrílicos (10 % em peso) e dihidrazida adípica.

[3] De forma crescente, os artigos de couros crosta curtidos e recurtidos e de couro acabado produzidos daquelas crostas contêm excessivas quantidades residuais de aldeídos, tais como o formaldeído (FA) e o acetaldeído (ACHO). Limites quanto ao acetaldeído foram recentemente estabelecidos e especificados pelos fabricantes e revendedores do couro curtido e do couro acabado com o uso de vários métodos analíticos para determinar o conteúdo de VOC do couro acabado. Por exemplo, os curtumes foram forçados por seus clientes a limitar as emissões de aldeído do couro acabado (revestido) e curtido, especialmente para uso automotor. Além disso, OEMs automotores e seus fornecedores em série identificaram recentemente o ACHO nos produtos de couro e atribuíram a responsabilidade pela redução

do acetaldeído a seus fornecedores, isto é, os curtumes, os produtores de recurtimento, os produtores de materiais de revestimento e os acabadores de couro. Entretanto, os curtumes e os fornecedores de artigos de couro acabados continuam esforçando-se a localizar a fonte do ACHO.

[4] Uma fonte para gerar FA e ACHO pode ser o calor aplicado ao couro curtido e acabado. O aquecimento é um meio comum para secar a crosta e, depois disso, para secar quaisquer estágios de acabamento; e, tendo em vista que a secagem pelo calor é barata e eficiente, é improvável que tal aquecimento possa ser eliminado.

[5] Agentes de curtimento livres de vegetais ou minerais à base de aldeído e sintanos compreendem outra fonte de geração de FA ou ACHO. Poder-se-ia eliminar esta fonte de aldeídos livres continuando-se a usar cromo hexavalente contendo agentes de curtimento; entretanto, esta não é uma solução ecologicamente responsável ou sustentável.

[6] OEMs automotores foram recentemente iniciados provendo-se estofamento de couro perfurado, pelo menos em parte, para melhorar a circulação de ar nos automóveis. O couro perfurado pode continuar a emitir ACHO e FA após o automóvel ter sido vendido ou alugado. Permanece, pois, uma necessidade de eliminar as emissões de ACHO e de FA do estofamento de couro perfurado. Além disso, permanece uma necessidade contínua de menos emissões de VOC dos couros acabados, e especialmente de menos acetaldeído (ACHO).

[7] A patente US 6.991.659 B2, para Kittmer *et al.* propõe tratar o couro com pelo menos um composto de hidrazina e com agentes melhoradores do curtimento, da estabilidade ou da solidez à base de aldeído, em qualquer sequência desejada em qualquer ponto durante os processos de curtimento, neutralização, mascaramento, enchimento, recurtimento, aplicação de engraxantes, corantes, fixadores e lavagem do couro antes do seu acabamento. O processo de Kittmer *et al.* procura melhorar o rendimento dos

agentes de tratamento do couro com base no aldeído e evitar a decomposição de tais agentes no FA. Entretanto, Kittmer *et al.* propõem usar aldeídos ao invés de evitá-los. Além disso, Kittmer *et al.* nada fazem para prevenir a decomposição posterior ou a emissão do FA ou ACHO da crosta de couro, do couro curtido nem do couro acabado.

[8] Os presentes Requerentes observaram que o próprio couro pode ser uma grande fonte de FA e ACHO em consequentemente, buscam solucionar o problema de prover um método e uma composição para controlar a liberação do ACHO e do FA dos produtos de couro curtido e acabado enquanto em uso, especialmente aqueles produtos curtidos ou tratados com materiais procedentes de uma origem natural, tais como extratos vegetais e, ainda mais especialmente, produtos tais que sejam perfurados para uso posterior.

DECLARAÇÃO DA INVENÇÃO

[9] A presente invenção, em seus vários aspectos, é apresentada nas reivindicações anexas.

[10] Em conformidade com a presente invenção, as composições aquosas dos revestimentos de carne compreendem um ou mais aglutinantes copolímeros ácido-funcionais formados pela copolimerização de 50 a 90 % em peso de um ou mais comonômeros hidrofóbicos e de 10 % em peso a 50 % em peso de um ou mais comonômeros ácidos hidrofílicos copolimerizáveis, e de 0,08 ou mais, e até 1,0 equivalente de um ou mais composto ativo escolhido de uma aminoguanidina, semicarbazida, diidrazida, guanamina e hidrazina, e um sal destas, com base no número total de equivalentes de ácido carboxílico no aglutinante copolímero ácido-funcional, preferivelmente até 0,8 equivalente. O sal ativo é um sal de um composto ativo e um ácido ou um polímero funcional ácido ou oligômero. Preferivelmente, o composto ativo é um sal de aminoguanidina, tal como o bicarbonato de aminoguanidina ou (co)polímero ou oligômero de acrilato de

aminoguanidina.

[11] Os sólidos de aglutinantes totais da composição podem variar de 2 % em peso a 60 % em peso de sólidos de aglutinantes, preferivelmente 5 % em peso de sólidos aglutinantes ou mais, ou, preferivelmente, até 40 % em peso de sólidos aglutinantes, mais preferível 10 % em peso ou mais, ou até 25 % em peso de sólidos aglutinantes, ou 12,5 % em peso de sólidos ou mais. Por exemplo, um concentrado em 35 % em peso de sólidos de aglutinantes é diluível em água para uso como uma composição para revestimentos de carne.

[12] A composição consiste essencialmente de polímeros acrílicos ácido-funcionais aquosos substancialmente livres de materiais ($\leq 2,0$ % em peso dos polímeros) que se decompõem para formar acetaldeído (ACHO) ou formaldeído (FA). Tais aglutinantes são substancialmente livres de resíduos de polimerização do (met)acrilato de etila ou do (met)acrilato de metila.

[13] Preferivelmente, o um ou mais composto ativo ou sal é um sal de aminoguanidina, tal como o bicarbonato de aminoguanidina ou um polímero ou copolímero de poli(acrilato de aminoguanidina).

[14] A composição pode ainda incluir um ou mais dispersantes poliméricos ácido-funcionais.

[15] Em outras formas de realização, a presente invenção inclui métodos para revestir couro curtido ou crosta, compreendendo o processamento final úmido e a secagem para formar o couro curtido ou crosta, e depois aplicando-se a composição para revestimento de carne aquosa ao couro curtido ou crosta e secando-se. As composições de revestimento de carne aquosas podem ser aplicadas como uma cobertura de carne aplicada ao tecido grosseiro quando necessário em qualquer estágio de acabamento através de um tratamento final ou como um pré-revestimento aplicado ao lado granuloso do couro curtido ou crosta, isto é, antes de acabar os revestimentos, tais como as coberturas de base.

[16] Em ainda outra forma de realização, a presente invenção provê

couro curtido ou crosta com as composições aquosas de revestimento de carne da presente invenção. O produto revestido ou pré-revestido de carne resultante é purificado de tal modo que aquela perfuração subsequente da crosta após o acabamento não altere o baixo nível de ACHO que esteja sendo gerado, isto é, o ACHO é eficazmente eliminado (ou pelo menos significativamente reduzido) do couro acabado inteiro. Preferivelmente, o couro curtido ou tratados com as composições aquosas de revestimento de carne da presente invenção são perfurados, antes, durante ou após o tratamento.

[17] Todas as faixas relatadas são inclusivas e combináveis. Por exemplo, uma proporção de 2,0 % em peso ou mais, e até 60 % em peso, preferivelmente 5,0 % em peso ou mais, ou até 40 %, incluirão faixas de 2,0 % em peso ou mais até 60 % em peso ou menos, 5,0 % em peso ou mais até 60 % em peso ou menos, 40 % em peso ou mais até 60 % ou menos, 2,0 % ou mais até 40 % em peso ou menos, 5,0 % em peso ou mais até 40 % em peso ou menos, e 2,0 % em peso ou mais até 5,0 % em peso.

[18] A menos que de outra forma indicado, todas as unidades de pressão são pressão padrão, e todas as unidades de temperatura referem-se à temperatura ambiente.

[19] Todas as expressões entre parênteses denotam qualquer ou ambos dentre matéria parentética e sua ausência. Por exemplo, o termo “(co)polímero” inclui, na alternativa, polímero, copolímero e misturas destes.

[20] Como aqui usada, a expressão “polímero acrílico” refere-se a polímeros compreendendo o produto de polimerização de monômeros de acrilato e/ou de metacrilato.

[21] Como aqui usado, o termo “aquoso” inclui água e misturas contendo água e um ou mais solventes miscíveis em água.

[22] Como aqui usada, as sentenças “com base no peso total de sólidos” ou “com base no total de sólidos” referem-se a quantidades em peso

em comparação com o peso da quantidade total da composição de polímero, tensoativo, aglutinante e qualquer enchedor ou pigmento.

[23] Como aqui usado, a menos que de outra forma indicado, o termo “(co)polímero” inclui independentemente copolímeros, terpolímeros, copolímeros em bloco, copolímeros segmentados, copolímeros de enxertia, e qualquer mistura ou combinação destes.

[24] Como aqui usado, o termo “equivalente” refere-se à quantidade de um composto ativo especificado ou sal, que venham a reagir com um equivalente de ácido carboxílico ou aldeído sob condições especificadas de uso, tais como o cátion de aminoguanidina, o cátion de hidrazina, o cátion de carbazina. Por exemplo, uma diidrazida tem dois equivalentes de hidrazina e, assim, um equivalente de um composto ou sal de diidrazida é cerca de metade de um mol daquele composto ou sal.

[25] Como aqui usada, a expressão “revestimento de carne” significa um tratamento aplicado a couro curtido ou crosta para ligar os feixes de fibras do couro entre si e, se desejável, para impedir que as fibras sejam puxadas durante a perfuração.

[26] Como aqui usada, a expressão “temperatura de transição vítrea” ou “Tg” significa a temperatura, ou acima da qual, um polímero vítreo sofrerá movimento segmentário da cadeia polimérica. A menos que de outra forma indicado, as temperaturas de transição vítrea de um polímero são calculadas com o uso da equação de Fox, *Bulletin of the American Physical Society* 1, 3 Página 123 (1956).

[27] Como aqui usado, o termo “(met)acrilato” significa acrilato, metacrilato, e misturas destes, e o termo o “(met)acrílico” aqui usado significa acrílico, metacrílico e misturas destes.

[28] Como aqui usado, a menos que de outra forma indicado, a expressão “peso molecular” para os polímeros acrílicos refere-se ao peso molecular médio ponderado de um polímero, medido por cromatografia de

permeação em gel (GPC) em relação a um padrão de ácido poliacrílico; quanto aos polímeros contendo silício, a menos que de outra forma indicado, a expressão “peso molecular” refere-se ao peso molecular médio ponderado de um polímero, medido pela cromatografia de permeação em gel (GPC) em relação a um padrão de poliestireno.

[29] Como aqui usada, a expressão “couro curtido” ou “crosta” refere-se a um couro ou carne de animal que tenham sido preservados por tratamento com agente de curtimento, tal como um sal de cromo, alumínio, zircônio, ferro ou magnésio; ou um extrato vegetal adequado. O couro curtido pode ter sido tratado com qualquer e com todos os tratamentos de couro finais úmidos, enquanto a crosta foi meramente curtida.

[30] Como aqui usada, a expressão “% em peso” significa percentual em peso.

[31] Os presentes inventores descobriram que revestir o couro curtido ou crosta, com um polímero ácido-funcional aquoso e um ou mais compostos ativos escolhidos de aminoguanidina, semicarbazida, diidrazida, guanamina ou hidrazina, ou um sal destes, efetivamente purificará a maior parte ou todo o acetaldeído (ACHO) e pelo menos algum do formaldeído (FA) que deve de outra forma volatilizar-se do couro ou crosta assim tratado. O polímero ácido-funcional aquoso da presente invenção penetra na crosta de couro; e este polímero possibilita a incorporação de grandes quantidades de ativos, por exemplo 0,5 % em peso ou mais, e até 5,0 % em peso, com base nos sólidos aglutinantes, e a distribuição do ativo na totalidade da crosta. Assim, as composições de revestimento de carne aquosas da presente invenção efetivamente removem aldeídos do lado de dentro do couro ou crosta.

[32] Compostos adequados de aminoguanidina, semicarbazida, diidrazida, guanamina ou hidrazina podem incluir adipoldiidrazida, arilguanaminas, tais como a benzoguanamina ou a fenilguanamina, aril

hidrazinas e decanoilguanamina. A composição para revestimento pode também incluir agentes reativos de formaldeído (FA) para mais eficazmente depurar FA da crosta ou couro.

[33] O ativo pode ser adicionado nas composições na forma de um sal ativo, por exemplo o sal de bicarbonato (AGB) ou o sal de HCl, ou o sal pode ser produzido pela adição do composto, por exemplo AG ou AGB, às composições aquosas contendo ácido não neutralizado livre, para se obter níveis mais elevados até seu ponto de saturação no meio aquoso através de tamponamento. O AGB ou um bicarbonato de um composto de aminoguanidina, é um sal de composto ativo preferido.

[34] Os compostos adequados de sais de aminoguanidina, semicarbazida, diidrazida, guanamina ou hidrazina (sais ativos) são compostos conhecidos e podem ser produzidos pela mistura, por exemplo, de aminoguanidina com um ou mais ácidos formadores de sais ou polímero ácido-funcional que podem ser o aglutinante da presente invenção, um dispersante de polímeros, ou misturas ou combinações destes. Se comercialmente disponíveis, o um ou mais sais, por exemplo AGB, podem ser adicionados como uma substância seca. Alternativamente, o sal pode ser preparado na forma de soluções ou dispersões aquosas das formas de sais, por exemplo com um conteúdo de substâncias secas na faixa de 5 a 70 % em peso da mistura aquosa total do composto ativo ou seu sal, água e dispersante. Os sais ativos de ácidos fortes, em particular de ácidos minerais (em particular, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido clorídrico, ácido fosfórico) ou de ácidos sulfônicos, podem ser produzidos pela reação, por exemplo, de bicarbonato de aminoguanidina ou do sal de aminoguanidina de um ácido carboxílico molecular baixo (preferivelmente ácido fórmico ou acético), com o ácido mineral ou ácido sulfônico respectivos. O AGB preferido pode ser produzido pela mistura de aminoguanidina com ácido carbônico entre si, em um meio aquoso.

[35] Ácidos insaturados ou monômeros ácido-funcionais insaturados e seus oligômeros ou polímeros, tais como o ácido acrílico, o (met)acrilato de fosfoetila e seus oligômeros ou polímeros tendo 3 ou mais grupos ácidos, podem também ser usados para formar compostos de sais ativos insolúveis em água a levemente solúveis em água, por exemplo o acrilato de aminoguanidina (éster), a hidrazida de ácido poliacrílico, e a hidrazida maléica, ou (met)acrilato de aminoguanidina fosfoetílica.

[36] O polímero ou os sais dispersantes de polímeros dos compostos ativos, por exemplo o poli(acrilato de aminoguanidina), podem ser feitos pela misturas de polímero ácido-funcional, tal como o ácido poliacrílico ou o ácido polimaléico, preferivelmente em sua forma de ácido ou menos de 25 % neutralizada, com o composto de aminoguanidina, semicarbazida, diidrazida, guanamina ou hidrazina em um meio aquoso.

[37] Os sais de aminoguanidina são preferidos. Os sais de aminoguanidina são preferidos. Compostos de aminoguanidina adequados podem ser escolhidos dos sais de aminoguanidina de ácidos minerais, tais como o bicarbonato de aminoguanidina (AGB), os sais de aminoguanidina de ácido carboxílico C_6-C_{12} , os sais de aminoguanidina de ácido carboxílico aromático, os sais de aminoguanidina de ácido carboxílico insaturado, os sais de compostos de aminoguanidina com (co)polímeros de ácidos carboxílicos insaturados, os sais de compostos de aminoguanidina com o aglutinante de copolímero acrílico ácido-funcional aquoso, qualquer dos sais supracitados de aminoguanidina substituída por alquila C_1-C_{18} , e qualquer dos sais acima de aminoguanidina substituída por (alquil)arila C_6-C_{18} .

[38] Exemplos de outros compostos de sais de aminoguanidina adequados podem incluir, por exemplo, o mono- ou dicloridreto de aminoguanidina, o hemissulfato ou sulfato de aminoguanidina, o nitrato de aminoguanidina, formiato de aminoguanidina, acetato de aminoguanidina, 4-hidroxinensenossulfonato de aminoguanidina, naftaleno-1- ou -2-sulfonateato

de aminoguanidina, 4-, 5- ou 7-hidroxinaftaleno-1-sulfonato de aminoguanidina, 1-, 6- ou 7-hidroxinaftaleno-2-sulfonato de aminoguanidina e 4-toluolsulfonato de aminoguanidina. Preferivelmente, o composto de sais de aminoguanidina é o AGB, o poli(acrilato de aminoguanidina), o metacrilato de poli(acrilato de aminoguanidina)-co-cetileicosil, e o acrilato de poli(acrilato de aminoguanidina)-co-etilexila.

[39] Para auxiliar em dissolver ou dispersar o composto ativo ou o seu sal nas composições de revestimento de carne aquosas, um ou mais dispersantes poliméricos solúveis em água podem ser usados em quantidades que variem de 0,1 a 5 % em peso, preferivelmente de 0,2 % em peso ou mais, ou 4 % em peso ou menos, e, mais preferível, 0,5 % em peso ou mais, e 3 % em peso ou menos, ou 1 a 2 % em peso, com base no peso do composto ou sal ativos.

[40] Dispersantes poliméricos adequados são quaisquer formados de pelo menos um monômero aniônico para formar um polímero solúvel em água. Monômeros aniônicos adequados podem incluir, por exemplo, monômeros de ácidos etilenicamente insaturados, incluindo, por exemplo, monômeros de ácido carboxílico etilenicamente insaturados, monômeros de ácido fosforoso e monômeros de ácido sulfônico. Os dispersantes poliméricos podem adicionalmente conter pelo menos uma unidade polimerizada de monômeros não iônicos. Alguns monômeros não iônicos adequados incluem, por exemplo, compostos não iônicos etilenicamente insaturados, incluindo compostos com uma ou mais ligações duplas, tais como olefinas, olefinas substituídas (incluindo, por exemplo, haletos de vinila e carboxilatos de vinila), dienos, (met)acrilatos, (met)acrilatos substituídos, (met)acrilamida, (met)acrilamidas substituídas, estireno, estirenos substituídos, e misturas destes. Outros polímeros solúveis em água adequados podem ser os (co)polímeros de adição de policarbóxi que contenham pelo menos dois grupos de ácido carboxílico, grupos de anidrido, ou seus sais. Os ácidos

carboxílicos etilenicamente insaturados podem variar na quantidade, de cerca de 1 % a 100 % em peso, com base no peso do dispersante polimérico.

[41] Os dispersantes poliméricos podem ser produzidos por qualquer método de polimerização, incluindo, por exemplo, a polimerização de solução, a polimerização de massa, a polimerização de fase heterogênea (incluindo, por exemplo, a polimerização de emulsão e a polimerização de suspensão), e combinações destas, como é conhecido na técnica. O peso molecular de tais espécies poliméricas solúveis em água pode ser controlado de uma forma conhecida mediante o uso de um regulador de cadeia, por exemplo os compostos de enxofre, tais como o mercaptoetanol e a dodecil mercaptana. O peso molecular do polímero solúvel em água é de preferência de cerca de 300 a cerca de 100.000, ou de cerca de 1.000 a 100.000, mais preferível de 1.000 a 20.000, ou de 2.000 a 20.000, e ainda mais preferível de 2.000 a 8.000.

[42] Muitos dispersantes poliméricos comerciais adequados acham-se disponíveis e podem ser usados como aditivos na forma neutralizada, tal como com uma base como NH_4OH . Dispersantes comerciais adequados incluem, por exemplo, os dispersantes Tamol[®], Orotan[®], Acumer[®] e Acusol[®], tais como o Orotan[®] 731A, disponível da Rohm and Haas Company (Filadélfia, PA, USA).

[43] Em outras formas de realização, as composições de revestimento de carne aquosas podem ainda compreender outros componentes solúveis em água para depurar o formaldeído (FA) além do ACHO, por exemplo compostos muito solúveis em água como a uréia de etileno e o fenol, bem como aminoplastos e polifenóis.

[44] O aglutinante copolimérico ácido-funcional aquoso da presente invenção foi selecionado porque ele é adequado na penetração no couro curtido ou crosta, ele fixa-se nas fibrilas do couro, e ele posiciona o composto ativo ou seu sal na melhor proximidade para depurar o couro inteiro

após ele ter sido completamente acabado. Além disso, o aglutinante copolimérico ácido-funcional aquoso não deve gerar ACHO ou FA. Para garantir que o polímero ácido-funcional aquoso não gere ACHO ou FA, a composição deve, quando ao ACHO, não conter resíduos da polimerização do (met)acrilato de etila na estrutura, e, quanto ao FA, não conter resíduos da polimerização do (met)acrilato de metila na estrutura.

[45] Aglutinantes adequados para as composições de revestimento de carne aquosas podem compreender copolímeros anfifílicos tendo uma temperatura de transição vítrea de -100 °C a 100 °C formados pela copolimerização de 50 a 90 % em peso de um ou mais comonômeros hidrofóbicos e de 10 % em peso a 50 % em peso de um ou mais comonômeros ácidos hidrofílicos copolimerizáveis. Monômeros hidrofílicos adequados podem ser escolhidos de monômeros ácidos etilenicamente insaturados solúveis em água, preferivelmente monômeros ácidos monoetilenicamente insaturados, ou misturas destes. Exemplos de monômeros hidrofílicos adequados incluem o ácido (met)acrílico, ácido itacônico, ácido fumárico, ácido maléico e anidridos de tais ácidos, (met)acrilatos substituídos por ácidos, tais como, por exemplo, os (met)acrilatos de fosfoalquila, incluindo o metacrilato de fosfoetila, o metacrilato de sulfoetila, e as (met)acrilamidas substituídas por ácido, tal como, por exemplo, o ácido 2-acrilamido-2-metilpropilsulfônico. Preferivelmente, o monômero hidrofílico solúvel em água é o ácido metacrílico.

[46] O monômero hidrofílico natural permite fácil dispersibilidade do copolímero anfifílico com ele produzido em uma solução aquosa, e possibilita que o copolímero seja preparado em sólidos de polímeros elevados em uma viscosidade manipulável ou cisalhável sem afetar negativamente a capacidade do copolímero de penetrar no couro e, e fornecê-lo com estéticas, resistência, têmpera e resistência à água melhoradas.

[47] Comonômeros hidrofóbicos adequados são os monômeros de vinila e podem ser escolhidos de (met)acrilatos de alquila de cadeia longa, (met)acrilatos de alcóxi(polietilenóxido), (met)acrilatos de alquilfenóxi(polietilenóxido), alquenos primários e ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos de alquila de cadeia longa, e misturas destes. Monômeros hidrofóbicos adequados incluem os (met)acrilatos de alquila C_8 - C_{22} , (met)acrilatos de fenóxi(óxido de polietileno) de alcóxi C_8 - C_{22} ou alquila C_6 - C_{22} , 1-alquenos C_{12} - C_{22} e ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos de alquila C_{12} - C_{22} ; Exemplos de tais monômeros hidrofóbicos incluem o (met)acrilato de dodecila, o metacrilato de etilexila, o (met)acrilato de pentadecila, o (met)acrilato de cetila, o (met)acrilato de estearila, o (met)acrilato de eicosila, o (met)acrilato de isodecila, o estearato de vinila, o (met)acrilato de nonilfenóxi(etilenóxido)₁₋₂₀, octadeceno, hexadeceno, tetradeceno, dodeceno, e misturas de quaisquer dos acima. Preferivelmente, os monômeros hidrofóbicos encontrados para prover a melhor resistência à água, são os (met)acrilatos de alquila C_{12} - C_{20} de cadeia longa e as misturas destes, tais como as misturas dos (met)acrilatos de alquila C_{16} - C_{20} (aqui doravante referidos como “CEMA” quanto ao metacrilato de cetileicosila).

[48] Quantidades secundárias de outros monômeros copolimerizáveis etilenicamente insaturados, iguais ou menores do que 50 % em peso da concentração total de comonômeros hidrofóbicos, podem ser usadas em combinação com mais do que 50 % em peso de pelo menos um dos monômeros hidrofóbicos acima. Tais comonômeros hidrofóbicos adicionais adequados foram observados serem úteis como diluentes para outros comonômeros hidrofóbicos sem afetar adversamente a penetração da forma de revestimento de carne por esse meio na crosta. Exemplos de tais comonômeros diluentes hidrofóbicos copolimerizáveis úteis incluem (met)acrilatos de alquila C_1 - C_7 inferiores, estireno, alfa-metil-estireno,

vinilacetato, (met)acrilonitrila e oleínas.

[49] Os copolímeros anfifílicos da presente invenção podem ser preparados pela copolimerização dos monômeros hidrofílicos e hidrofóbicos por qualquer técnica convencional. Tais técnicas podem incluir, por exemplo, a polimerização em um álcool miscível em água, tal como o terc-butanol ou a butila Cellosolve® (Dow Chemical Company, Midland, MI, USA) com o uso de um iniciador de radical livre insolúvel em água em uma concentração de 0,2 % em peso a 5 % em peso em monômeros totais. Exemplos de iniciadores de radicais livres adequados que podem ser usados incluem perésteres e compostos azo. A polimerização pode, preferivelmente, ser conduzida em uma temperatura de 50 °C a 150 °C, preferivelmente em uma temperatura de 70 °C a 100 °C. Agentes de transferência de cadeia tais como as mercaptanas, podem opcionalmente ser usados para controlar o peso molecular. A polimerização pode ser conduzida pela polimerização de todos os monômeros entre si, ou pela adição gradual de monômeros e iniciador no decorrer de um período de 1 a 6 horas, até que a polimerização esteja essencialmente completa (mais do que cerca de 98 % de conversão). A polimerização produz uma concentração de sólidos poliméricos anfifílicos em solvente de tão pouco quanto cerca de 20 % de sólidos até tanto quanto cerca de 75 % de sólidos com uma viscosidade Brookfield de cerca de 100 a cerca de 1.000.000 Cps na temperatura ambiente.

[50] Copolímeros formados com o uso de monômeros hidrofóbicos olefínicos podem ser preparados de acordo com métodos conhecidos.

[51] As composições de revestimento de carne aquosas podem ainda incluir aditivos, incluindo, sem limitação, copolímeros aglutinantes, tensoativos, pigmentos, por exemplo dispersões de sílica aquosas, extensores, agentes graxos, por exemplo contas ou sílica de opacidade copoliméricas acrílicas, corantes, perolizantes, promotores da aderência, reticuladores,

outros dispersantes, desespumantes, dispersantes, tais como os agentes dispersantes poliméricos aniônicos, agentes umectantes, abrillantadores ópticos, estabilizadores de ultravioleta, coalescentes, modificadores da reologia, preservativos, biocidas e antioxidantes. Preferivelmente, as composições são livres de quaisquer aditivos que se decomponham ou se alterem para gerar formaldeído ou acetaldeído, e devem excluir qualquer tensoativo, por exemplo tensoativos não iônicos e poliéteres contendo silício que contenham funções de óxido de etileno, óxido de metileno, éter etílico ou éter metílico. Tais composições consistem essencialmente de aditivos que assim não se decomponham ou se alterem.

[52] As composições de revestimento de carne aquosas podem ser feitas pela simples mistura, em qualquer ordem, de composto ativo, ou seu sal como um pó, polímero ácido-funcional aquoso e qualquer dispersante de polímeros. Quando o composto ativo não esteja na forma de sal, ele pode ser pré-misturado com ácido por um período de tempo, por exemplo, de 60 segundos a 48 horas para formar o sal antes de se adicioná-lo à composição. Alternativamente, o composto ativo, quando não esteja na forma de sal, pode ser misturado com polímero ácido-funcional e/ou dispersante polimérico ácido-funcional pelo menos não parcialmente neutralizado por um período de tempo para formar o sal, seguido pela mistura no remanescente da composição.

[53] As composições aquosas são estáveis em armazenagem e podem ser aplicadas a qualquer substrato, ou “como tal” ou em combinação ou mistura com um ou mais outros ingredientes, tais como os copolímeros aglutinantes.

[54] Os métodos da presente invenção compreendem aplicar composições de revestimento de carne aquosas ao couro curtido ou à crosta de couro em qualquer momento após o processamento final úmido estar completo. Tendo em vista que as composições aquosas de revestimento de

carne realmente penetram no couro ou no substrato da crosta e removem deles ACHO e FA, elas não necessitam o último revestimento aplicado e não necessitam ser aplicadas sobre todos os lados do substrato. As composições de revestimento de carne aquosas podem ser aplicadas como pré-revestimentos aplicados antes a um revestimento de base sobre o lado granuloso da crosta ou do couro curtido ou como revestimentos de cobertura de carne aplicados ao forro ou lado traseiro da crosta ou do couro curtido em qualquer estágio de acabamento através de um tratamento final.

[55] As composições de revestimento de carne aquosas podem ser aplicadas sobre o couro curtido por vários métodos, tais como pulverização, revestimento a rolo e esfregão manual. Após o contato do couro com a composição para revestimento de carne aquosa, o couro tratado é secado ou deixado a secar.

EXEMPLOS

[56] Resumo e Detalhes do Método “Teste dos Sacos”: Amostras de couro de 8 x 10 cm foram colocadas em sacos de película de polivinilfluoreto Tedlar[®] lacrados DuPont (Wilmington, DE). Os sacos foram purgados [3 x (8 litros de N₂ por 30 minutos em 80 °C)] antes de se testar o couro. Os sacos foram então enchidos com 4 litros de nitrogênio, aquecidos a 65 °C, por 2 horas, e depois evacuados com vácuo através de tubos de vidro em linha contendo gel de sílica revestidos com cartuchos de aldeído 2,4-dinitrofenil-hidrazina (DNPH) [SKC, Inc., Eighty Four, PA, USA (catálogo da SKC nº 226-119)] ligados de modo que o leito longo (300 mg de leito de análise) do cartucho voltado para o saco. O DNPH forma um aduto com cada formaldeído e com o acetaldeído. Cada cartucho foi removido, tampado e colocado em um congelador para preservar o aduto de DNPH-ACHO ou de DNPH-FA até a análise, e depois foi deixado alcançar a temperatura ambiente antes da análise.

[57] Para realizar a análise, os leitos de sílica revestidos com

DNPH foram removidos de cada cartucho com o uso da ferramenta Arrancadora/Inseridora (Puller/Inserter) (catálogo nº 2-2406) (Supelco, Bellefonte, PA, USA), e colocados em frascos de 4 ml. Depois, ao extrato, com o uso de uma pipeta digital, 2,5 ml de acetonitrila (ACN) de graduação LC/MS Optima® da Fisher Scientific foram adicionados a cada frasco, e os frascos foram sonicados por 30 minutos, seguido por filtração do extrato em uma seringa de 3 ml com um filtro de seringa de 10 mm da Whatman, Inc., Florham Park, NJ, USA Anotop 10 0,2 µm, e injetando-se 1,5 ml da seringa em um frasco autoamostrador. O extrato foi analisado por HPLC em 360 nm. Injeções em duplicada foram realizadas para cada amostra.

[58] As concentrações de derivados de formaldeído e acetaldeído foram determinadas com o uso do método de HPCL derivado de DNPH (abaixo), com base em padrões diluídos em série de acetaldeído-DNPH e formaldeído-DNPH em ACN.

Método De Cromatografia Líquida De Alta Pressão (HPLC):

[59] O HPLC foi realizado em uma amostra de 10 µl do extrato descrito acima em 30 °C e um índice de fluxo de 1 ml/minuto com o uso de um dispositivo Agilent HP1100 com VWD UV (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA) equipado com uma coluna Phenomenex Synergi MAX-RP, 4 µm, 4,6 mm x 250 mm (Phenomenex, Torrance, CA, USA). Foi eluída através da coluna (a Fase Móvel) uma mistura de 60 de ACN/40 de água em volume. O Detector de UV foi ajustado em um comprimento de onda de 360 nm.

[60] A concentração do anidrido no extrato é determinada da equação de curva de calibração.

[61] Exemplos 1 e 2: As misturas apresentadas na Tabela 1, abaixo, são delineadas para purificar aldeídos da crosta granular completa curtida com um sal de metal de Cromo contendo agente de curtimento. AGB foi misturado com aglutinante de copolímero acrílico ácido-funcional aquoso e água para

criar uma cobertura de carne. Cada mistura foi pulverizada sobre o lado da carne da crosta de couro em 53,8 g/m² (5 g/pé quadrado) do produto úmido. O couro foi então secado por um minuto em forno a 85 °C, e equilibrado antes de ser testado por Analítica com o uso do “teste do saco” da R&H.

TABELA 1: Formulações

EXEMPLO	Resina	Resina (g)	Água (g)	Depurador
1-1 (comparativo)	Polímero acrílico A (68EA/22BA/10AA)	54	45	1g AGB
1-2	Polímero acrílico B (70EHA/30MAA, pm 5.000)	35	64	1g AGB
1-3 (comparativo)	Polímero C (95EA/5IA)	35	64	1g AGB
2-1 (comparativo)	Polímero acrílico B	350	650	10g AGB
2-2	Polímero acrílico B	350	650	20g AGB
2-3 (comparativo)	Polímero acrílico B	350	650	0g AGB

EHA = acrilato de etilexila; MAA = ácido metacrílico; EA = acrilato de etila; BA = acrilato de butila; AA = ácido acrílico; IA = ácido itacônico.

[62] O pH do polímero acrílico B foi de 5,2. O pH do Exemplo 2-2 foi de 6,4.

TABELA 2: Resultados do Teste do Saco

Exemplo	ug de formaldeído	ug de acetaldeído
crosta de couro virgem	0,06	2,22
1-1 (comparativo)	0,08	2,79
1-2 (comparativo)	0,03	1,67
1-3 (comparativo)	0,09	3,97
crosta de couro virgem	0,13	3,35
2-1 (comparativo)	0,09	5,06
2-2	0,06	0,94
2-3 (comparativo)	0,13	6,1

[63] Como mostrado acima na Tabela 2, o AGB em cerca de 0,12 equivalente de cátion de aminoguanidina/equivalente de COOH remove eficazmente de 30 % a mais de 80 % da acetaldeído e remove cerca de metade do formaldeído da crosta de couro.

[64] Exemplo 3: Nos Exemplos 3-1, 3-2, 3-3 e 3-4, todos os substratos foram os mesmos couros crostas granulares completos curtidos com um sal de metal de Cromo, revestido superiormente com um acabamento

de dispersão de poliuretano, e depois revestido de carne como indicado na Tabela 3, abaixo. Para produzir o revestimento de carne, todos os substratos tratados foram pulverizados sobre o lado da carne não revestido com a composição do Exemplo 2-2. Como a Tabela 3 mostra, o substrato no Exemplo 3-4 foi tratado com um removedor de acetaldeído que tinha o efeito colateral de gerar formaldeído na crosta.

TABELA 3: Eficácia nos Substratos de Couros Acabados

Exemplo	Crosta	ug de formaldeído	ug de acetaldeído
3-1-a (comparativo)	Não tratado	0,37	1,83
3-1-b	Carne revestida como no Exemplo 2-2	0,20	0,35
3-2-a (comparativo)	Não tratado	0,36	1,04
3-2-b	Carne revestida como no Exemplo 2-2	0,16	0,20
3-3-a (comparativo)	Não tratado	0,16	1,61
3-3-b	Carne revestida como no Exemplo 2-2	0,13	0,48
3-4-a (comparativo)	Não tratado	1,59	0,37
3-4-b	Carne revestida como no Exemplo 2-2	1,32	0,32

[65] Como mostrado na Tabela 3, acima, as composições de revestimento de carne aquosas compreendendo AGB removem de quase 20 % a mais de 80 % do acetaldeído e de quase 20 % a pouco acima de metade do formaldeído de uma variedade de crosta de couro tratada. Ainda no Exemplo 3-4, quando o acetaldeído foi pré-descontaminado, o revestimento de carne permaneceu eficaz para remover tanto FA quanto ACHO a um grau menor.

Exemplo 4: Eficácia nas Crostas de Couros Perfurados

[66] Nos Exemplos 4-1, 4-2 e 4-3, todos os substratos foram as mesmas crostas de couros granulados completos curtidas com um sal de metal de Cromo, revestidos por cima com um acabamento de dispersão de poliuretano, e depois revestidos de carne sobre o lado de carne não revestido com 1,5 % em peso de AGB (0,09 equivalente/equivalente de COOH) no

polímero acrílico B (35 % em peso de sólidos) como indicado na Tabela 4, abaixo. Para produzir o revestimento de carne, todos os substratos tratados foram pulverizados sobre o lado da carne não revestido com uma composição para revestimento de carne. Antes do teste, as perfurações através do couro foram feitas por uma máquina com agulhas ocas para produzir uma grade de perfurações de 1 mm espaçadas 9 mm uma das outras. As agulhas formam um padrão de grade.

TABELA 4: Resultados do Teste do Saco para Couro Perfurado e Não Perfurado.

Exemplo	Crosta	ug de formaldeído	ug de acetaldeído
4-1 (comparativo)	não tratado	0,23	0,87
4-2	Revestido de Carne	0,13	0,24
4-3	Revestido de carne, depois perfurado	0,08	0,36

[67] Como mostrado na Tabela 4, acima, o revestimento de carne da presente invenção remove FA tão eficazmente do couro perfurado, quanto do couro não perfurado. Além disso, no exemplo 4-3 mostrado, o revestimento de carne remove ACHO ao redor dos 80 % tanto do couro perfurado quanto do couro não perfurado. Este exemplo proporciona a evidência de que o revestimento de carne penetra no couro para remover formaldeído de dentro da crosta de couro.

Exemplo 5: Vários Sais de Aminoguanidina

[68] Nos Exemplos 5-1, 5-2, 5-3, 5-4 e 5-5, todos os substratos foram os mesmos couros crostas granulados completos curtidos com um sal de metal de Cromo, e foram revestidos em cima com um acabamento de dispersão de poliuretano. Os substratos nos Exemplos 5-2, 5-3, 5-4 e 5-5 foram então revestidos de carne sobre o lado da carne não revestida com a formulação indicada na Tabela 5, abaixo. Para produzir o revestimento de carne, todos os substratos tratados foram pulverizados sobre o lado não revestido da carne com a composição para revestimento da carne. No Exemplo 5-2, o AGB foi adicionado para produzir uma pasta e agitado

imediatamente antes da pulverização. No Exemplo 5-3, 2 % em peso de AGB foram adicionados e qualquer pó de AGB foi separado por filtragem no fundo de um frasco, de tal modo que apenas o líquido fosse usado para o revestimento da carne. O número de equivalentes do cátion de aminoguanidina/COOH equivalente no Exemplo 5-2 é de 0,12; e o número de equivalentes de cátions de aminoguanidina/COOH equivalente em cada um dos Exemplos 5-3 e 5-5 é de 0,09.

TABELA 5

Exemplo	Crosta	ug de formaldeído	ug de acetaldeído
5-1 (comparativo)	Não tratado	0,16	4,47
5-2	2 % em peso de AGB em água	0,13	1,42
5-3	1,5 % em peso de AGB com Polímero Acrílico B	0,14	0,83
5-4	~1,8 % em peso de AGB com Polímero Acrílico B	0,10	0,68
5-5	1,2 % em peso de AGHCl com Polímero Acrílico B	0,13	0,86

[69] Como mostrado na Tabela 5, acima, os sais de cloridreto e de bicarbonato do cátion de aminoguanidina, respectivamente, nos Exemplos 5-5 e 5-3 funcionam igualmente bem em relação à concentração de aminoguanidina neles usada. Além disso, os resultados no Exemplo 5-4 funcionam melhor quando a concentração de cátion de aminoguanidina é aumentada. Consequentemente, é o cátion de aminoguanidina que depura para remover aldeídos.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição aquosa para revestimento de carne, a composição caracterizada pelo fato de que compreende um ou mais aglutinantes copoliméricos ácido-funcionais formados pela copolimerização de 50 a 90 % em peso de um ou mais comonômeros hidrofóbicos e de 10 % em peso a 50 % em peso de um ou mais comonômeros ácidos hidrofílicos copolimerizáveis, e de 0,08 a 1,0 equivalente de um ou mais compostos ativos escolhidos de uma aminoguanidina, semicarbazida, diidrazida, guanamina, hidrazina e um sal destas, com base no número total de equivalentes de ácido carboxílico no aglutinante copolimérico ácido-funcional, em que aglutinante copolimérico ácido-funcional aquoso consiste essencialmente de polímeros acrílicos ácido-funcionais aquosos que compreendem $\leq 2,0$ % em peso dos polímeros de materiais que se decompõem para formar acetaldeído (ACHO) ou formaldeído (FA).

2. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o composto ativo é um sal de um ácido ou de um polímero ou oligômero ácido-funcionais.

3. Composição de acordo com a reivindicação 2, caracterizada pelo fato de que o sal ativo é bicarbonato de aminoguanidina ou (co)polímero ou oligômero de acrilato de aminoguanidina.

4. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que ainda compreende um ou mais dispersante polimérico ácido-funcional.

5. Método para revestir crosta ou couro curtido, o método caracterizado pelo fato de que compreende processamento final a úmido e secagem para formar couro curtido ou crosta, e depois a aplicação da composição aquosa para revestimento de carne ao couro curtido ou crosta e secagem, em que a composição aquosa para revestimento de carne é conforme definida na reivindicação 1.

6. Método de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que a composição aquosa para revestimento de carne é conforme uma cobertura de carne aplicada ao tecido grosseiro quando necessário em qualquer estágio de acabamento através de um tratamento final ou como um pré-revestimento aplicado ao lado granuloso do couro curtido ou crosta.