

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
4 septembre 2003 (04.09.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 03/072834 A1

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : C14C 11/00

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR03/00565

(22) Date de dépôt international :  
20 février 2003 (20.02.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
02/02527 28 février 2002 (28.02.2002) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : COA-  
TEX S.A.S. [FR/FR]; 35, rue Ampère, Z.I. Lyon Nord,  
F-69730 Genay (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : KEN-  
SICHER, Yves [FR/FR]; 693, route de Chazay, F-69380  
Lozanne (FR). MORO, Jean [FR/FR]; Chemin de la Poyat  
du Chêne, Lot. le Belvédère, F-01600 Toussieux (FR).

(74) Mandataire : HESSANT, Eric; Chez Coatex S.A.S., 35,  
rue Ampère, Z.I. Lyon Nord, F-69730 Genay (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,  
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,  
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,  
MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,  
SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,  
VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,  
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet  
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet  
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,  
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR),  
brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,  
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: USE OF ACRYLIC GRAFT POLYMERS IN THE FIELD OF COLLAGEN-BASED SUBSTRATES AND THE SUBSTRATES, SKINS AND LEATHERS THUS OBTAINED

(54) Titre : UTILISATION DE POLYMERES ACRYLIQUES GREFFES DANS LE DOMAINE DES SUBSTRATS A BASE DE COLLAGENE. SUBSTRATS, PEAUX ET CUIRS AINSI OBTENUS

(57) Abstract: The invention relates to the technical field of collagen-based substrates, such as skins, leathers, flesh splits and composition leathers. More specifically, the invention relates to the use of acrylic graft polymers with one or more proteinaceous derivatives or natural or synthetic fatty derivatives and to the glazing agents comprising said acrylic graft polymers. The invention also relates to collagen-based substrates, such as skins, leathers, flesh splits and composition leathers, which are glazed using said acrylic graft polymers. Furthermore, the invention relates to leather objects which are glazed using said acrylic graft polymers.

(57) Abrégé : L'invention concerne le secteur technique des substrats à base de collagène notamment des peaux, des cuirs, des croûtes et des cuirs reconstitués, et plus précisément l'utilisation de polymères acryliques greffés avec un ou des dérivés protéiques ou des dérivés gras naturels ou synthétiques ainsi que les agents de lissage composés desdits polymères acryliques greffés. L'invention concerne également les substrats à base de collagène notamment les peaux, les cuirs, les croûtes et les cuirs reconstitués lissés à l'aide de ces dits polymères acryliques greffés. L'invention concerne en outre les objets en cuir lissé à l'aide de ces dits polymères acryliques greffés.



WO 03/072834 A1

UTILISATION DE POLYMERES ACRYLIQUES GREFFES DANS LE DOMAINE  
DES SUBSTRATS A BASE DE COLLAGENE.  
SUBSTRATS, PEAUX ET CUIRS AINSI OBTENUS.

5

La présente invention concerne le secteur technique des substrats à base de collagène notamment des peaux, des cuirs, des croûtes et des cuirs reconstitués, et plus précisément l'utilisation de polymères acryliques greffés avec un ou des dérivés protéiques ou des dérivés gras naturels ou synthétiques dans le but de permettre le lissage dudit substrat sans utilisation de réticulant et notamment de formol.

L'invention concerne aussi les agents de lissage composés desdits polymères acryliques greffés avec un ou des dérivés protéiques ou des dérivés gras naturels ou synthétiques.

15

L'invention concerne également les substrats à base de collagène notamment les peaux, les cuirs, les croûtes et les cuirs reconstitués lissés à l'aide de ces dits polymères acryliques greffés.

L'invention concerne en outre les objets en cuir lissé à l'aide de ces dits polymères acryliques greffés.

Actuellement la finition des peaux, des cuirs, des croûtes et des cuirs reconstitués destinés au consommateur final nécessite un traitement de ces substrats par un procédé composé essentiellement de cinq étapes.

La première est une étape de triage des passes ou peaux ou encore substrats, qui est effectuée dans les abattoirs et/ou dans les tanneries en fonction du choix du client.

On notera que pour faciliter la lecture de la présente description, la Demanderesse a choisi d'employer le mot peau pour désigner tous les types de substrats à base de collagène dont notamment les peaux, les cuirs, les croûtes et les cuirs reconstitués.

Ainsi, il faudra comprendre par peau tous les substrats précédemment cités.

Concernant le procédé de finition de la peau généralement utilisé, la deuxième étape, encore appelée travail de rivière, constitue une étape de préparation de la peau triée qui est, alors, encore putrescible.

- 5 Cette étape comprend tout d'abord la trempe ou reverdissage de la peau afin de nettoyer la dite peau, puis l'épilage et le pelanage de cette peau nettoyée pour créer des sites de fixation de la peau, sites qui permettront de fixer ultérieurement les divers additifs de traitement de la peau.
- 10 Ce pelanage réalisé, la peau peut subir une action de refendage puis une action d'écharnage correspondant à la soustraction de la partie sous-cutanée qui ne sert à rien, puis aux actions de déchaulage et enfin de confitage qui correspond à une réaction enzymatique afin de nettoyer les restes kératiniques et les espaces interfibrillaires.
- 15 Une fois ces diverses manipulations terminées et constituant l'étape appelée travail de rivière, la peau subit la troisième étape du traitement, étape qui se compose tout d'abord du picklage c'est-à-dire de la mise en condition acide de la peau pour permettre la pénétration des tanins dans la peau puis du tannage lui-même pour rendre la peau imputrescible.
- 20 Ce tannage de la peau, met usuellement en œuvre des dérivés minéraux tels que notamment des sels à base de chrome, d'aluminium ou de zirconium ainsi que des dérivés organiques tels que tanins végétaux hydrolysables comme par exemple les glucosides du type châtaignier, Vallonée, Sumac, Myrobolam ou des dérivés
- 25 organiques tels que tanins végétaux condensés parmi lesquels, entre autre, des oligomères catéchiques du type Québracho, mimosa, gambier.

Ces dérivés organiques peuvent encore être des tanins synthétiques pouvant substituer les tanins végétaux. Ils sont alors appelés des tannins de remplacement.

30

Ces tannins de remplacement sont des composés riches en OH dans leur structure et sont principalement des condensats phénoliques formol ou naphthol-phénol.

Ces dérivés organiques synthétiques peuvent aussi être des tanins auxiliaires utilisés en supplément des autres tanins. Ils ont moins de pouvoir tannant, mais possèdent

d'autres propriétés dont notamment des propriétés dispersantes, de remplissage ou "plein", d'éclaircissement ou autres.

5 Ces tannins auxiliaires sont également des condensats naphthalène sulfonique, acide sulfonique aromatique, urée-formol ou encore mélamine précondensée et autres condensats mais sont aussi autres que des tannins synthétiques tels que notamment les aldéhydes du type formol, glyoxal, glutaraldéhyde, les dérivés d'aldéhyde principalement des produits à fonctions multiples comme les aldéhyde-alcools, les phosphoniums, les sulfochlorures de chaînes grasses et autres paraffines sulfochlorées.

10

La troisième étape du traitement étant terminée et la peau étant devenue imputrescible, il est mis en œuvre la quatrième étape du procédé que constitue l'ensemble des opérations s'effectuant après le tannage et qui s'appelle le corroyage.

15

Ce corroyage comprend des opérations humides telles que le mûrissement qui consiste à laisser les peaux séjourner 24 heures empilées pour parfaire le tannage, la neutralisation, le retannage, la teinture, les nourritures pour assouplir la peau et des opérations mécaniques telles que l'égouttage, la sèche, la mise en humeur ou remouillage, le palissonage qui consiste à étirer la peau pour l'assouplir à un taux d'humidité de l'ordre de 23 % à 28 %, le cadrage consistant à tendre les peaux palissonées sur des cadres pour les aplanir, ces cadres étant glissés dans un séchoir afin d'éliminer l'humidité précédente, le rognage qui est une opération manuelle consistant à éliminer les bords de peau effilochée rendant la peau peu présentable ou encore le lissage.

25

Cette opération mécanique de lissage consiste à lisser la peau à l'aide d'un cylindre en métal, en verre, en agate ou toute autre matière ou encore à l'aide d'une plaque ou tout autre moyen de brillantage de la peau.

30

Cette opération s'accompagne d'un échauffement qui favorise la "montée" du brillant, car elle est effectuée sur une peau sèche durant le corroyage après le rognage et le cadrage ou alors après la cinquième étape du procédé qui est le finissage de la peau en fin de fabrication.

A ce jour, pour cette opération de lissage, l'homme du métier doit généralement, mettre en œuvre de la caséine pour donner du brillant à la peau et doit pulvériser un réticulant de la caséine, dont notamment le formol pour fixer la caséine et atteindre les spécifications de résistance aux frottements exigées par l'utilisateur final.

5

Cette opération de mise en œuvre de caséine suivie d'une pulvérisation d'un réticulant de la caséine, dont le formol, pose à l'homme du métier des problèmes de manipulation et des problèmes liés à l'environnement.

10 En effet, le cahier des charges généralement pratiqué nécessite que les teneurs en formol dans les cuirs soient :

- une teneur inférieure ou égale à 400 ppm pour les cuirs industriels,
- une teneur inférieure ou égale à 300 ppm pour les cuirs destinés aux vêtements,
- 15 - et une teneur inférieure ou égale à 40 ppm pour les cuirs destinés à la layette.

D'autre part les problèmes de manipulation sont constitués par la nécessité de mettre en œuvre la caséine puis de pulvériser dans un deuxième temps le réticulant de la dite caséine.

20

De manière tout à fait inattendue, la Demanderesse a trouvé que l'utilisation, sur des substrats à base de collagène et notamment des peaux, des cuirs, des croûtes et des cuirs reconstitués, de polymères acryliques greffés avec un ou des dérivés protéiques ou des dérivés gras naturels ou synthétiques permet de résoudre les problèmes précités qui se posent à l'homme du métier, c'est-à-dire permet premièrement de ne plus avoir les problèmes de manipulation dus à l'utilisation de caséine suivie d'une pulvérisation de réticulant, deuxièmement permet d'éliminer tout ou partie du réticulant de la caséine dont le formol et troisièmement permet l'opération de lissage avant l'opération de finissage ayant ainsi l'avantage de procurer l'aspect lissé qui renforcera l'opération de finissage.

30

Outre la réponse aux exigences de toxicité de plus en plus strictes et aux spécifications de résistance aux frottements exigées par l'utilisateur final, cette élimination de la mise en œuvre de quantités importantes de réticulant et notamment de formol ainsi que

l'élimination de cette double étape de pulvérisation permet de donner au substrat de collagène et plus particulièrement à la peau ou au cuir des propriétés de plein, de finesse de fleur et de brillance accrue. Ces propriétés de brillance accrue aboutissent ainsi à garder l'aspect naturel du substrat de collagène et plus particulièrement de la  
5 peau ou du cuir.

Pour résoudre ces problèmes, l'homme du métier ne dispose d'aucun document de l'art antérieur qui pourrait lui proposer une quelconque voie.

10 En effet, il connaît le brevet allemand DE 44 16 877 qui lui enseigne l'utilisation de polymères greffés par des protéines pour résoudre les problèmes d'éclaircissement des couleurs ou de résistance à la lumière et à la chaleur.

Il connaît également le brevet GB 2 137 654 qui lui enseigne l'utilisation de ces  
15 polymères greffés pour garnir les flancs de la peau et remplir les peaux tannées au chrome.

Un autre brevet (US 4,631,063) décrit l'utilisation de polymères greffés comme  
20 auxiliaire de teinture afin de procurer à la peau un renforcement de couleur.

Toutes ces techniques connues jusqu'à ce jour ne permettent pas à l'homme du métier de s'affranchir des opérations de mise en œuvre de caséine et de pulvérisation d'un réticulant.

25 Ainsi, ces buts sont atteints selon l'invention grâce à l'utilisation comme agent de lissage, sur des substrats à base de collagène et notamment des peaux, des cuirs, des croûtes et des cuirs reconstitués, de polymères acryliques greffés avec un ou des dérivés protéiques ou des dérivés gras naturels ou synthétiques.

Cette utilisation se caractérise en ce que les dits polymères acryliques greffés sont des  
30 polymères acryliques greffés avec un ou des dérivés protéiques ou des dérivés gras naturels ou synthétiques.

De préférence, cette utilisation se caractérise en ce qu'il est mis en œuvre de 0,8 % à 6 % en poids sec, par rapport au poids du support dit "wet blue", et de manière plus

particulière de 1,2 % à 2,4 % en poids sec, par rapport au poids du support dit "wet blue", des dits polymères acryliques greffés avec un ou des dérivés protéiques ou des dérivés gras naturels ou synthétiques.

- 5 Le poids du support dit "wet blue" est le poids de la peau après les opérations de travail de rivière, de tannage au chrome, d'essorage et de dérayage.

De manière plus particulière, ces polymères acryliques greffés, utilisés selon l'invention comme agent de lissage, résultent des divers procédés de polymérisation  
10 radicalaire en présence du ou des dérivés protéiques ou du ou des dérivés gras naturels ou synthétiques à greffer.

De manière encore plus particulière, l'utilisation comme agent de lissage de ces polymères résultant de l'homopolymérisation ou de la copolymérisation radicalaire de  
15 monomères éthyléniques insaturés en présence du ou des dérivés protéiques ou du ou des dérivés gras naturels ou synthétiques à greffer se caractérise en ce que ledit agent est un produit de polymérisation radicalaire de l'un au moins des monomères choisis parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide itaconique, l'acide crotonique, l'acide fumarique, l'anhydride maléique et/ou l'acide 2-acrylamido-2-méthyl-1-  
20 propane sulfonique, l'acide 2-méthacrylamido-2-méthyl-1-propane sulfonique, l'acide 3-méthacrylamido-2-hydroxy-1-propane sulfonique, l'acide allylsulfonique, l'acide méthallylsulfonique, l'acide allyloxybenzène sulfonique, l'acide méthallyloxybenzène sulfonique, l'acide 2-hydroxy-3-(2-propényloxy)propane sulfonique, l'acide 2-méthyl-2-propène-1-sulfonique, l'acide éthylène sulfonique, l'acide propène sulfonique,  
25 l'acide 2-méthyl sulfonique, l'acide styrène sulfonique et/ou ses sels, l'acide vinyl sulfonique, le méthallylsulfonate de sodium, l'acrylate ou méthacrylate de sulfopropyle, le sulfométhylacrylamide, le sulfométhylméthacrylamide ou encore parmi l'acrylamide, le méthylacrylamide, les esters des acides acryliques ou méthacryliques tels que notamment l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de butyle, le méthacrylate de méthyle, le phosphate d'acrylate ou méthacrylate d'éthylène ou  
30 propylène glycol ou bien encore parmi la vinylpyrrolidone, le vinylcaprolactame, l'isobutylène, le diisobutylène, l'acétate de vinyle, le styrène, l'alphaméthylstyrène, le vinylméthyléther, les allyliques tels que notamment l'allylamine et ses dérivés, préférentiellement choisis parmi l'acide acrylique ou l'acide méthacrylique en

présence d'un ou des dérivés protéiques ou des dérivés gras naturels ou synthétiques choisis parmi l'huile de pied de bœuf, de pied de mouton, de baleine, de spermaceti synthétique, de phoque, le suif, la graisse de suint, l'oléine, la stéarine, la suintine, la lanoline, la lécithine, les acides phosphatidiques, la céphaline, les cholestérols, les phytostérols, la caséine, les huiles de morue, de hareng, de requin, de sardine, de poisson, de jaunes d'œufs, les cires d'insectes par exemple d'abeilles, la cire de carnauba, de candellila, l'huile de ricin, d'olive, de coprah, de palmiste, d'arachide, de coton, de colza, d'amandes, d'avocat, de bois de chine (tung oil), de bourrache, de cacao, de camélia, de cameline, de camphre, de carthame, de chaulmoogra, de chenevis, de croton, de germes de blé, de germe de maïs, de jojoba, de karité, de lin, de maïs, de marmotte, de menhaden, de navette, de noisette, de noix, de noyaux d'abricots, d'oëillette, d'oïtica, d'ongokea, de palme, de pecan, de pépin de raisin, de perilla, de pin, de pistache, de ricin acétylée, de riz, de sésame, de soja, de tortue, de tournesol, de vaseline, de vison, les acides abiétiques et leurs sels, les acides naphthalène sulfoniques et leurs sels, les mélamines formol, les acides glutariques, glutamiques, aspartiques, butyrique, caproïque, caprylique, caprique, laurique, myristique, palmitique, stéarique, arachidique, béhénique, lignocérique, cérotique, élaïdique, pétrosélinique, lauroléique, myristoléique, palmitoléique, oléique, gadoléique, érucique, linoléique, linoléinique, éléostéarique, licanique, parinarique, arachidonique, clupanodonique, tariririque ou encore isanique, préférentiellement choisis parmi la caséine, la lécithine ou l'huile de lin.

De manière également particulière, l'utilisation comme agent de lissage de ces polymères se caractérise en ce que les esters d'acide acrylique ou méthacrylique sont choisis parmi l'acrylate ou le méthacrylate d'alkyloxypolyalkylène glycol et en particulier est le méthacrylate de méthoxypolyéthylène glycol.

Ces polymères résultant, de manière particulière de l'homopolymérisation ou de la copolymérisation radicalaire des monomères précédemment énumérés en présence du ou des dérivés protéiques ou des dérivés gras naturels ou synthétiques ou de leurs mélanges précédemment cités, se caractérisent de façon encore plus particulière en ce que le taux massique de dérivés protéiques ou de dérivés gras naturels ou synthétiques,

par rapport à la quantité totale des monomères est compris entre 2,5 % et 40 %, préférentiellement entre 5 % et 10 %.

5 Ces polymères peuvent être obtenus par la polymérisation ou copolymérisation radicalaire des monomères précités à l'état acide, partiellement neutralisé ou totalement neutralisé et de préférence à l'état acide dans un milieu de polymérisation qui peut être de l'eau, un ou des alcools ou un mélange hydroalcoolique ou encore un ou des solvants choisis parmi le méthanol, l'éthanol, le propanol, l'isopropanol, les  
10 butanols, ou leurs mélanges ou encore le diméthylformamide, le diméthylsulfoxyde, le tétrahydrofurane, l'acétone, la méthyléthylcétone, l'acétate d'éthyle, l'acétate de butyle, l'hexane, l'heptane, le benzène, le toluène, le xylène, les solvants halogénés comme le tétrachlorure de carbone, le chloroforme, le chlorure de méthylène, ou encore les éthers de monopropylène glycol, ou leurs mélanges et analogues.

15

Cependant, l'homme du métier adaptera le pH du milieu de polymérisation en fonction du ou des dérivés protéiques ou du ou des dérivés gras naturels ou synthétiques ou en fonction de leurs mélanges mis en œuvre dans cette réaction de polymérisation.

20

Ces agents de neutralisation sont choisis soit dans le groupe constitué par les composés contenant des cations alcalins, en particulier le sodium et le potassium, ou encore le lithium, l'ammonium, ou bien les amines primaires ou secondaires aliphatiques et/ou  
25 cycliques telles que par exemple les éthanolamines, la mono et diéthylamine ou encore la cyclohexylamine, soit dans le groupe constitué par les composés contenant des cations divalents alcalino-terreux, en particulier le magnésium et le calcium, ou encore le zinc, de même que dans le groupe constitué par les composés contenant des cations trivalents, dont en particulier l'aluminium, ou encore par certains composés contenant  
30 des cations de valence plus élevées, soit sont un mélange d'au moins deux des agents précités.

Selon une autre variante, l'homopolymère ou le copolymère issu de la réaction de polymérisation en présence du ou des dérivés protéiques ou du ou des dérivés gras naturels ou synthétiques peut, être traité et séparé en plusieurs phases, selon des procédés statiques ou dynamiques connus de l'homme de l'art, par un ou plusieurs solvants polaires appartenant notamment au groupe constitué par l'eau, le méthanol, l'éthanol, le propanol, l'isopropanol, les butanols, l'acétone, le tétrahydrofurane ou leurs mélanges. L'une des phases correspond alors au polymère utilisé selon l'invention comme agent de lissage.

L'invention concerne aussi les agents de lissage composés desdits polymères acryliques greffés avec les dits dérivés protéiques ou dérivés gras naturels ou synthétiques.

Ainsi, les agents de lissage selon l'invention se caractérisent en ce qu'ils sont des produits de polymérisation radicalaire de l'un au moins des monomères choisis parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide itaconique, l'acide crotonique, l'acide fumarique, l'anhydride maléique et/ou l'acide 2-acrylamido-2-méthyl-1-propane sulfonique sous forme acide ou partiellement neutralisée, l'acide 2-méthacrylamido-2-méthyl-1-propane sulfonique sous forme acide ou partiellement neutralisée, l'acide 3-méthacrylamido-2-hydroxy-1-propane sulfonique sous forme acide ou partiellement neutralisée, l'acide allylsulfonique, l'acide méthallylsulfonique, l'acide allyloxybenzène sulfonique, l'acide méthallyloxybenzène sulfonique, l'acide 2-hydroxy-3-(2-propényloxy)propane sulfonique, l'acide 2-méthyl-2-propène-1-sulfonique, l'acide éthylène sulfonique, l'acide propène sulfonique, l'acide 2-méthyl sulfonique, l'acide styrène sulfonique et/ou ses sels, l'acide vinyl sulfonique, le méthallylsulfonate de sodium, l'acrylate ou méthacrylate de sulfopropyle, le sulfométhylacrylamide, le sulfométhylméthacrylamide ou encore parmi l'acrylamide, le méthylacrylamide, les esters des acides acryliques ou méthacryliques tels que notamment l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de butyle, le méthacrylate de méthyle, le phosphate d'acrylate ou méthacrylate d'éthylène ou propylène glycol ou bien encore parmi la vinylpyrrolidone, le vinylcaprolactame, l'isobutylène, le diisobutylène, l'acétate de vinyle, le styrène, l'alphaméthylstyrène, le vinylméthyléther, les allyliques tels que notamment l'allylamine et ses dérivés, préférentiellement choisis parmi l'acide

acrylique ou l'acide méthacrylique en présence d'un ou des dérivés protéiques ou des dérivés gras naturels ou synthétiques choisis parmi l'huile de pied de bœuf, de pied de mouton, de baleine, de spermaceti synthétique, de phoque, le suif, la graisse de suint, l'oléine, la stéarine, la suintine, la lanoline, la lécithine, les acides phosphatidiques, la céphaline, les cholestérols, les phytostérols, la caséine, les huiles de morue, de hareng, de requin, de sardine, de poisson, de jaunes d'œufs, les cires d'insectes par exemple d'abeilles, la cire de carnauba, de candellila, l'huile de ricin, d'olive, de coprah, de palmiste, d'arachide, de coton, de colza, d'amandes, d'avocat, de bois de chine (tung oil), de bourrache, de cacao, de camélia, de cameline, de camphre, de carthame, de chaulmoogra, de chenevis, de croton, de germes de blé, de germe de maïs, de jojoba, de karité, de lin, de maïs, de marmotte, de menhaden, de navette, de noisette, de noix, de noyaux d'abricots, d'oeillette, d'oïtica, d'ongokea, de palme, de pecan, de pépin de raisin, de perilla, de pin, de pistache, de ricin acétylée, de riz, de sésame, de soja, de tortue, de tournesol, de vaseline, de vison, les acides abiétiques et leurs sels, les acides naphthalène sulfoniques et leurs sels, les mélamines formol, les acides glutariques, glutamiques, aspartiques, butyrique, caproïque, caprylique, caprique, laurique, myristique, palmitique, stéarique, arachidique, béhénique, lignocérique, cérotique, élaïdique, pétrosélinique, laurooléique, myristoléique, palmitoléique, oléique, gadoléique, érucique, linoléique, linoléinique, éléostéarique, licanique, parinarique, arachidonique, clupanodonique, tariririque ou encore isanique, préférentiellement choisis parmi la caséine, la lécithine et l'huile de lin.

De manière également particulière, l'agent de lissage selon l'invention se caractérise en ce que les esters d'acide acrylique ou méthacrylique sont choisis parmi l'acrylate ou le méthacrylate d'alkyloxypolyalkylène glycol et en particulier est le méthacrylate de méthoxypolyéthylène glycol.

De manière plus particulière, les agents de lissage selon l'invention se caractérisent en ce que le taux massique de dérivés protéiques ou de dérivés gras naturels ou synthétiques ou de leurs mélanges, par rapport à la quantité totale des monomères est compris entre 2,5 % et 40 %, préférentiellement entre 5 % et 10 %.

L'agent de lissage selon l'invention, obtenu par la polymérisation ou copolymérisation radicalaire des monomères précités, est à l'état acide, ou à l'état partiellement neutralisé ou l'état totalement neutralisé et est de préférence à l'état acide c'est-à-dire à un pH inférieur à 7.

5

Les agents de neutralisation sont choisis parmi ceux précédemment décrits.

Selon une autre variante, l'agent de lissage selon l'invention issu de la réaction de polymérisation en présence du ou des dérivés protéiques ou du ou des dérivés gras naturels ou synthétiques peut, tel que précédemment décrit, être traité et séparé en

10

plusieurs phases.

L'invention concerne également les substrats de collagène lissés à l'aide des dits polymères acryliques greffés avec le ou les dits dérivés protéiques ou dérivés gras

15

naturels ou synthétiques.

Ces peaux, avec le sens général précédemment décrit, selon l'invention se caractérisent en ce qu'elles contiennent les dits polymères acryliques greffés avec les dits dérivés protéiques ou dérivés gras naturels ou synthétiques ou leurs mélanges, et se caractérisent plus particulièrement en ce qu'elles contiennent de 0,8 % à 6 % en poids sec, par rapport au poids du support dit "wet blue", et de manière tout à fait particulière de 1,2 % à 2,4 % en poids sec par rapport au poids du support dit "wet blue", des dits polymères acryliques greffés avec des dérivés protéiques ou des dérivés gras naturels ou synthétiques.

20

25 L'invention concerne en outre les objets en cuir lissé à l'aide des dits polymères acryliques greffés avec le ou les dits dérivés protéiques ou dérivés gras naturels ou synthétiques.

30

L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description des exemples non limitatifs ci-dessous.

EXEMPLE 1 :

Cet exemple a pour but de mettre en évidence les propriétés de brillance obtenues par l'utilisation de polymères acryliques greffés avec un ou des dérivés protéiques ou des dérivés gras naturels ou synthétiques selon l'invention.

5 Dans ce but, pour chacun des essais de l'exemple, on prépare une peau de chèvre dite "wet blue" après les opérations de travail de rivière, de tannage au chrome, d'essorage et de dérayage.

On pèse alors la peau "wet blue" qui est le poids de référence pour les étapes de neutralisation, de retannage, de teinture et de nourriture qui suivent.

10

Toutes ces étapes sont mises en œuvre de manière identique pour tous les essais.

15 Pour ce faire, la peau "wet blue" est introduite dans un foulon de dégraissage à 40°C contenant un bain dégraissant composé de 150 % en poids d'eau par rapport au poids de la peau "wet blue" et de 1 % en poids, par rapport au poids de la peau "wet blue", du dégraissant Actol DB commercialisé par la société ATC.

20 Ce bain contenant la peau est agité pendant 20 minutes à une vitesse comprise entre 10 et 12 tours par minute avant d'être vidé du foulon.

25 On effectue alors l'étape de neutralisation à 35°C et jusqu'à un pH égal à 4,5, par ajout, dans le foulon, du milieu neutralisant, composé de 100 % en poids d'eau par rapport au poids de la peau "wet blue" et 1 % en poids, par rapport au poids de la peau "wet blue", du neutralisant Actan NH commercialisé par la société ATC.

Après 30 minutes d'agitation à une vitesse comprise entre 10 et 12 tours par minute, le bain neutralisant est à son tour vidé du foulon pour laisser place à l'étape de retannage.

30 Pour ce faire, dans ce foulon contenant la peau, on ajoute 50 % en poids d'eau par rapport au poids de la peau "wet blue" et 3 % en poids, par rapport au poids de la peau "wet blue", d'un colorant noir vendu par la société ATC sous le nom de Dyacor Black ANT puis on agite 3 fois 10 minutes, à une vitesse comprise entre 10 et 12 tours par minute, avant l'ajout de 50 % en poids d'eau par rapport au poids de la peau

“wet blue” et de 1,5 % en poids, par rapport au poids de la peau “wet blue”, d’une nourriture pour peau vendue par la société ATC sous le nom de Actoil NM.

5 Cette addition effectuée, le tout est agité pendant 20 minutes, toujours à une vitesse comprise entre 10 et 12 tours par minute, avant de procéder à l’ajout de 3 % en poids, par rapport au poids de la peau “wet blue”, d’un tannin synthétique vendu par la société ATC sous le nom de Actan PO.

10 Cette addition effectuée, le tout est agité pendant 20 minutes à la même vitesse avant de procéder à l’ajout de 10 % en poids, par rapport au poids de la peau “wet blue”, d’un tannin végétal de mimosa vendu par la société Seta sous le nom de Seta Sun.  
Le tout est également agité pendant une heure à la même vitesse avant de procéder à l’addition de 1 % en poids, par rapport au poids de la peau “wet blue”, d’acide formique.

15 Après l’ajout d’acide formique et 20 minutes d’agitation à une vitesse comprise entre 10 et 12 tours par minute, le bain est vidé puis rincé.

20 L’opération de retannage se poursuit alors pour tous les essais par ajout à 50°C de 50 % en poids d’eau par rapport au poids de la peau “wet blue” et de 0,1 % en poids, par rapport au poids de la peau “wet blue”, d’un biocide vendu par la société ATC sous le nom de Biocide C3, puis par une agitation du mélange pendant 5 minutes à une vitesse comprise entre 10 et 12 tours par minute.

25 Elle se poursuit ensuite par ajout à 50°C de 50 % en poids d’eau par rapport au poids de la peau “wet blue” et de 0,5 % en poids, par rapport au poids de la peau “wet blue”, d’un neutralisant vendu par la société ATC sous le nom de Actan NH.

30 Le tout est alors agité pendant 10 minutes à la même vitesse avant de procéder à l’ajout de 1 % en poids, par rapport au poids de la peau “wet blue”, d’une nourriture pour peau vendue par la société ATC sous le nom de Actoil VI, de 2,5 % en poids, par rapport au poids de la peau “wet blue”, d’une autre nourriture pour peau vendue par la société ATC sous le nom de Actoil SGC, et enfin à l’ajout de 0,5 % en poids, par

rapport au poids de la peau "wet blue", d'une dernière nourriture pour peau vendue par la société ATC sous le nom de Actoil NLP.

5 Ces trois étapes précédemment décrites de dégraissage, neutralisation puis retannage effectuées, les différents essais de l'exemple mettent alors en œuvre les divers polymères à tester comme agent de lissage par ajout dans le foulon des divers agents à tester sous agitation de 10 à 12 t/min pendant 30 minutes. Ces agents ayant été mis en œuvre, on opère à un ajout final de 1 % d'acide formique en poids par rapport au poids de la peau "wet blue".

10

Ceci étant, pour chacun des essais, le lissage est effectué au moyen d'une lisseuse équipée d'un cylindre en verre.

15 On effectue alors une mesure de brillance de la peau lissée par simple application, sur la peau lissée, d'un brillancemètre de type "micro Tri gloss" de BYK-GARDNER GmbH.

#### Essai n° 1

20 Cet essai est un essai témoin qui met en oeuvre 1,2 % en poids sec, par rapport au poids de peau "wet blue" d'un homopolymère de l'acide acrylique.

La valeur de la brillance obtenue est égale à 4,1.

25

#### Essai n° 2

Cet essai illustre l'invention et met en oeuvre 1,2 % en poids sec, par rapport au poids de la peau "wet blue", d'un polymère de l'acide acrylique greffé caséine dans un rapport pondéral égal à 92,5 % d'acide acrylique et 7,5 % de caséine.

30

La valeur de la brillance obtenue est égale à 4,8.

Si l'échantillon de peau de cet essai est soumis à une étape ultérieure de polissage, la valeur de brillance, mesurée dans les mêmes conditions, est égale à 24,1.

Essai n° 3

Cet essai illustre l'invention et met en oeuvre 4,5 % en poids sec, par rapport au poids de la peau "wet blue", d'un polymère de l'acide acrylique greffé caséine dans un rapport pondéral égal à 97,5 % d'acide acrylique et 2,5 % de caséine.

5

La valeur de la brillance obtenue est égale à 5,3.

Essai n° 4

10 Cet essai illustre l'invention et met en oeuvre 0,8 % en poids sec, par rapport au poids de la peau "wet blue", d'un polymère de l'acide acrylique greffé caséine dans un rapport pondéral égal à 80 % d'acide acrylique et 20 % de caséine.

La valeur de la brillance obtenue est égale à 4,7.

15 Essai n° 5

Cet essai illustre l'invention et met en oeuvre 1,2 % en poids sec, par rapport au poids de la peau "wet blue", d'un polymère de l'acide acrylique greffé caséine dans un rapport pondéral égal à 95 % d'acide acrylique et 5 % de caséine.

20 

La valeur de la brillance obtenue est égale à 5,2.

Essai n° 6

25 Cet essai illustre l'invention et met en oeuvre 1,2 % en poids sec, par rapport au poids de la peau "wet blue", d'un polymère de l'acide acrylique greffé caséine dans un rapport pondéral égal à 90 % d'acide acrylique et 10 % de caséine.

La valeur de la brillance obtenue est égale à 8,1.

Essai n° 7

30 Cet essai illustre l'invention et met en oeuvre 0,9 % en poids sec, par rapport au poids de la peau "wet blue", d'un polymère de l'acide acrylique greffé huile de lin dans un rapport pondéral égal à 90 % d'acide acrylique et 10 % d'huile de lin.

La valeur de la brillance obtenue est égale à 5,9.

Essai n° 8

Cet essai illustre l'invention et met en oeuvre 1,8 % en poids sec, par rapport au poids de la peau "wet blue", d'un polymère de l'acide acrylique greffé huile de lin dans un rapport pondéral égal à 90 % d'acide acrylique et 10 % d'huile de lin.

5

La valeur de la brillance obtenue est égale à 6,3.

Essai n° 9

Cet essai illustre l'invention et met en oeuvre 1,8 % en poids sec, par rapport au poids de la peau "wet blue", d'un polymère de l'acide acrylique greffé caséine dans un rapport pondéral égal à 90 % d'acide acrylique et 10 % de caséine.

10

La valeur de la brillance obtenue est égale à 5,9.

15 Essai n° 10

Cet essai illustre l'invention et met en oeuvre 1,8 % en poids sec, par rapport au poids de la peau "wet blue", d'un polymère de l'acide acrylique et de l'acide méthacrylique greffé lécithine dans un rapport pondéral égal à 45 % d'acide acrylique, 45 % d'acide méthacrylique et 10 % de lécithine.

20

La valeur de la brillance obtenue est égale à 5,5.

Essai n° 11

Cet essai illustre l'invention et met en oeuvre 1,8 % en poids sec, par rapport au poids de la peau "wet blue", d'un polymère de l'acide acrylique greffé huile de lin dans un rapport pondéral égal à 60 % d'acide acrylique et 40 % d'huile de lin.

25

La valeur de la brillance obtenue est égale à 4,9.

30 Essai n° 12

Cet essai illustre l'invention et met en oeuvre 2,3 % en poids sec, par rapport au poids de la peau "wet blue", d'un copolymère, à pH égal à 5, de l'acide acrylique greffé oléine dans un rapport pondéral égal à 75,6 % d'acide acrylique, 14,4 % d'anhydride maléique et 10 % d'oléine.

30

La valeur de la brillance obtenue est égale à 7,9.

Essai n° 13

5 Cet essai illustre l'invention et met en oeuvre 2,3 % en poids sec, par rapport au poids de la peau "wet blue", d'un copolymère, à pH égal à 5, de l'acide acrylique greffé caséine dans un rapport pondéral égal à 85,5 % d'acide acrylique, 9,5 % d'acide 2-acrylamido-2-méthyl-1-propane sulfonique et 5 % de caséine.

10 La valeur de la brillance obtenue est égale à 8,6.

Essai n° 14

15 Cet essai illustre l'invention et met en oeuvre 2,3 % en poids sec, par rapport au poids de la peau "wet blue", d'un copolymère, à pH égal à 5, de l'acide acrylique greffé huile de lin dans un rapport pondéral égal à 68 % d'acide acrylique, 15,3 % d'acrylamide, 1,7 % de méthallylsulfonate de sodium et 15 % d'huile de lin.

La valeur de la brillance obtenue est égale à 5,6.

20 Essai n° 15

Cet essai illustre l'invention et met en oeuvre 2,3 % en poids sec, par rapport au poids de la peau "wet blue", d'un copolymère, à pH égal à 5, de l'acide acrylique greffé lanoline dans un rapport pondéral égal à 73,6 % d'acide acrylique, 13,8 % d'acide méthacrylique, 4,6 % de méthacrylamide et 8 % de lanoline.

25

La valeur de la brillance obtenue est égale à 6,1.

Essai n° 16

30 Cet essai illustre l'invention et met en oeuvre 2,3 % en poids sec, par rapport au poids de la peau "wet blue", d'un copolymère, à pH égal à 6,5, de l'acide méthacrylique greffé huile de ricin dans un rapport pondéral égal à 81 % d'acide méthacrylique, 4,5 % d'acrylate de butyle, 4,5 % de styrène et 10 % d'huile de ricin.

La valeur de la brillance obtenue est égale à 10,1.

Essai n° 17

Cet essai illustre l'invention et met en oeuvre 2,3 % en poids sec, par rapport au poids de la peau "wet blue", d'un polymère, à pH égal à 5, de l'acide acrylique greffé huile  
5 de poisson dans un rapport pondéral égal à 80 % d'acide acrylique et 20 % d'huile de poisson.

La valeur de la brillance obtenue est égale à 5,9.

10 Essai n° 18

Cet essai illustre l'invention et met en oeuvre 2,3 % en poids sec, par rapport au poids de la peau "wet blue", d'un copolymère, à pH égal à 5, de l'acide acrylique greffé huile de coprah dans un rapport pondéral égal à 76 % d'acide acrylique, 4,75 % de phosphate de méthacrylate d'éthylène glycol, 14,25 % de méthacrylate de  
15 méthoxypolyéthylène glycol de poids moléculaire égal à 750 et 5 % d'huile de coprah.

La valeur de la brillance obtenue est égale à 8,7.

Essai n° 19

20 Cet essai illustre l'invention et met en oeuvre 2,3 % en poids sec, par rapport au poids de la peau "wet blue", d'un copolymère, à pH égal à 5, de l'acide acrylique greffé huile de pied de boeuf dans un rapport pondéral égal à 85,5 % d'acide acrylique, 4,5 % d'acétate de vinyle et 10 % d'huile de pied de boeuf.

25 La valeur de la brillance obtenue est égale à 8,1.

Essai n° 20

Cet essai illustre l'invention et met en oeuvre 1,8 % en poids sec, par rapport au poids de la peau "wet blue", d'un polymère, à pH égal à 5, de l'acide acrylique greffé caséine  
30 et huile de lin dans un rapport pondéral égal à 90 % d'acide acrylique, 5 % de caséine et 5 % d'huile de lin.

La valeur de la brillance obtenue est égale à 6,0.

Essai n° 21

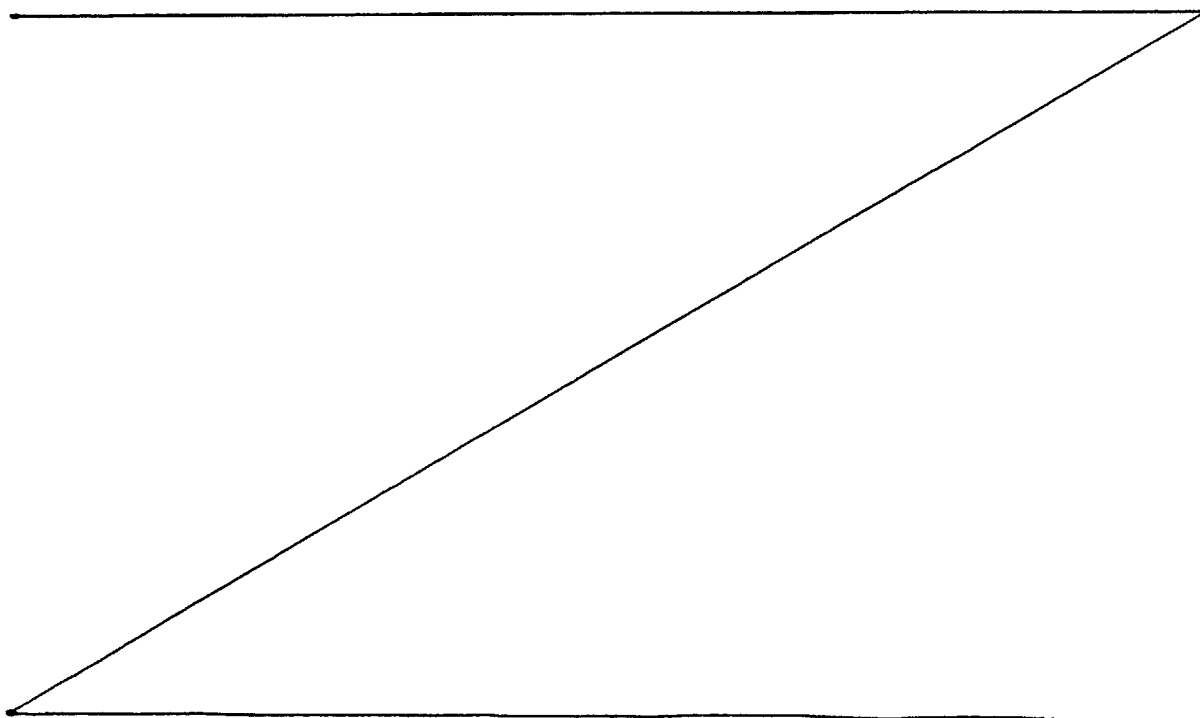
Cet essai illustre l'invention et met en oeuvre 0,9 % en poids sec, par rapport au poids de la peau "wet blue", d'un polymère, à pH égal à 5, de l'acide acrylique greffé  
lécithine dans un rapport pondéral égal à 90 % d'acide acrylique et 10 % de lécithine et  
5 0,9 % en poids sec, par rapport au poids de la peau "wet blue", d'un polymère, à pH  
égal à 5, de l'acide acrylique greffé lanoline dans un rapport pondéral égal à 90 %  
d'acide acrylique et 10 % de lanoline.

La valeur de la brillance obtenue est égale à 5,9.

10

La lecture de l'ensemble de ces résultats montre que l'utilisation de polymères  
acryliques greffés avec des dérivés protéiques ou des dérivés gras naturels ou  
synthétiques selon l'invention permet d'obtenir des propriétés de brillance accrues sur  
15 la peau uniquement lissée et permet l'opération de lissage avant l'opération de  
finissage.

Cette valeur de brillance permet de garder à la peau son aspect naturel.



## REVENDICATIONS

- 1- Utilisation comme agent de lissage, sur des substrats à base de collagène tels que des peaux, des cuirs, des croûtes et des cuirs reconstitués, de polymères acryliques greffés avec un ou des dérivés protéiques ou des dérivés gras naturels ou synthétiques.
- 2- Utilisation comme agent de lissage selon la revendication 1, de polymères acryliques greffés avec un ou des dérivés protéiques ou des dérivés gras naturels ou synthétiques caractérisée en ce que ledit agent est un produit de polymérisation radicalaire de l'un au moins des monomères choisis parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide itaconique, l'acide crotonique, l'acide fumarique, l'anhydride maléique et/ou l'acide 2-acrylamido-2-méthyl-1-propane sulfonique, l'acide 2-méthacrylamido-2-méthyl-1-propane sulfonique, l'acide 3-méthacrylamido-2-hydroxy-1-propane sulfonique, l'acide allylsulfonique, l'acide méthallylsulfonique, l'acide allyloxybenzène sulfonique, l'acide méthallyloxybenzène sulfonique, l'acide 2-hydroxy-3-(2-propényloxy)propane sulfonique, l'acide 2-méthyl-2-propène-1-sulfonique, l'acide éthylène sulfonique, l'acide propène sulfonique, l'acide 2-méthyl sulfonique, l'acide styrène sulfonique et/ou ses sels, l'acide vinyl sulfonique, le méthallylsulfonate de sodium, l'acrylate ou méthacrylate de sulfopropyle, le sulfométhylacrylamide, le sulfométhylméthacrylamide ou encore parmi l'acrylamide, le méthylacrylamide, les esters des acides acryliques ou méthacryliques tels que l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de butyle, le méthacrylate de méthyle, le phosphate d'acrylate ou méthacrylate d'éthylène ou propylène glycol ou bien encore parmi la vinylpyrrolidone, le vinylcaprolactame, l'isobutylène, le diisobutylène, l'acétate de vinyle, le styrène, l'alphaméthylstyrène, le vinylméthyléther, les allyliques tels que l'allylamine et ses dérivés, préférentiellement choisis parmi l'acide acrylique ou l'acide méthacrylique en présence d'un ou des dérivés protéiques ou des dérivés gras naturels ou synthétiques choisis parmi l'huile de pied de bœuf, de pied de mouton, de baleine, de spermaceti synthétique, de phoque, le suif, la graisse de suint, l'oléine, la stéarine, la suintine, la lanoline, la lécithine, les acides phosphatidiques, la céphaline, les cholestérols, les phytostérols, la caséine, les huiles de morue, de hareng, de requin, de sardine, de poisson, de jaunes d'œufs,

les cires d'insectes par exemple d'abeilles, la cire de carnauba, de candellila, l'huile de ricin, d'olive, de coprah, de palmiste, d'arachide, de coton, de colza, d'amandes, d'avocat, de bois de chine (tung oil), de bourrache, de cacao, de camélia, de cameline, de camphre, de carthame, de chaulmoogra, de chenevis, de  
5 de croton, de germes de blé, de germe de maïs, de jojoba, de karité, de lin, de maïs, de marmotte, de menhaden, de navette, de noisette, de noix, de noyaux d'abricots, d'oëillette, d'oïtica, d'ongokea, de palme, de pecan, de pépin de raisin, de perilla, de pin, de pistache, de ricin acétylée, de riz, de sésame, de soja, de tortue, de tournesol, de vaseline, de vison, les acides abiétiques et leurs sels, les acides  
10 naphthalène sulfoniques et leurs sels, les mélamines formol, les acides glutariques, glutamiques, aspartiques, butyrique, caproïque, caprylique, caprique, laurique, myristique, palmitique, stéarique, arachidique, béhénique, lignocérique, cérotique, élaïdique, pétrosélinique, laurooléique, myristoléique, palmitoléique, oléique, gadoléique, érucique, linoléique, linoléinique, éléostéarique, licanique, parinarique,  
15 arachidonique, clupanodonique, tariririque ou encore isanique, préférentiellement choisis parmi la caséine, la lécithine et l'huile de lin.

3- Utilisation comme agent de lissage selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, de polymères acryliques greffés avec un ou des dérivés protéiques ou des  
20 dérivés gras naturels ou synthétiques caractérisée en ce que les esters d'acide acrylique ou méthacrylique sont choisis parmi l'acrylate ou le méthacrylate d'alkyloxy polyalkylène glycol et en particulier est le méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol.

25 4- Utilisation comme agent de lissage selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, de polymères acryliques greffés avec un ou des dérivés protéiques ou des dérivés gras naturels ou synthétiques caractérisée en ce que le taux massique de dérivés protéiques ou de dérivés gras naturels ou synthétiques, par rapport à la quantité totale des monomères est compris entre 2,5 % et 40 %, préférentiellement  
30 entre 5 % et 10 %.

5- Utilisation comme agent de lissage selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, de polymères acryliques greffés avec un ou des dérivés protéiques ou des dérivés gras naturels ou synthétiques caractérisée en ce qu'il est mis en œuvre de

0,8 % à 6 % en poids sec, par rapport au poids du support dit "wet blue", et de manière plus particulière de 1,2 % à 2,4 % en poids sec, par rapport au poids du support dit "wet blue", des dits polymères acryliques greffés avec un ou des dérivés protéiques ou des dérivés gras naturels ou synthétiques.

5

- 6- Agent de lissage de substrats à base de collagène tels que des peaux, des cuirs, des croûtes et des cuirs reconstitués caractérisés en ce qu'ils sont des polymères acryliques greffés avec un ou des dérivés protéiques ou des dérivés gras naturels ou synthétiques.

10

- 7- Agent de lissage selon la revendication 6, caractérisé en ce que ledit agent est un produit de polymérisation radicalaire de l'un au moins des monomères choisis parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide itaconique, l'acide crotonique, l'acide fumarique, l'anhydride maléique et/ou l'acide 2-acrylamido-2-méthyl-1-propane sulfonique, l'acide 2-méthacrylamido-2-méthyl-1-propane sulfonique, l'acide 3-méthacrylamido-2-hydroxy-1-propane sulfonique, l'acide allylsulfonique, l'acide méthallylsulfonique, l'acide allyloxybenzène sulfonique, l'acide méthallyloxybenzène sulfonique, l'acide 2-hydroxy-3-(2-propényloxy)propane sulfonique, l'acide 2-méthyl-2-propène-1-sulfonique, l'acide éthylène sulfonique, l'acide propène sulfonique, l'acide 2-méthyl sulfonique, l'acide styrène sulfonique et/ou ses sels, l'acide vinyl sulfonique, le méthallylsulfonate de sodium, l'acrylate ou méthacrylate de sulfopropyle, le sulfométhylacrylamide, le sulfométhylméthacrylamide ou encore parmi l'acrylamide, le méthylacrylamide, les esters des acides acryliques ou méthacryliques tels que l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de butyle, le méthacrylate de méthyle, le phosphate d'acrylate ou méthacrylate d'éthylène ou propylène glycol ou bien encore parmi la vinylpyrrolidone, le vinylcaprolactame, l'isobutylène, le diisobutylène, l'acétate de vinyle, le styrène, l'alphaméthylstyrène, le vinylméthyléther, les allyliques tels que l'allylamine et ses dérivés, préférentiellement choisis parmi l'acide acrylique ou l'acide méthacrylique en présence d'un ou des dérivés protéiques ou des dérivés gras naturels ou synthétiques choisis parmi l'huile de pied de bœuf, de pied de mouton, de baleine, de spermaceti synthétique, de phoque, le suif, la graisse de suint, l'oléine, la stéarine, la suintine, la lanoline, la lécithine, les acides phosphatidiques, la

30

céphaline, les cholestérols, les phytostérols, la caséine, les huiles de morue, de hareng, de requin, de sardine, de poisson, de jaunes d'œufs, les cires d'insectes par exemple d'abeilles, la cire de carnauba, de candellila, l'huile de ricin, d'olive, de coprah, de palmiste, d'arachide, de coton, de colza, d'amandes, d'avocat, de bois  
5 de chine (tung oil), de bourrache, de cacao, de camélia, de cameline, de camphre, de carthame, de chaulmoogra, de chenevis, de croton, de germes de blé, de germe de maïs, de jojoba, de karité, de lin, de maïs, de marmotte, de menhaden, de navette, de noisette, de noix, de noyaux d'abricots, d'oeillette, d'oïtica, d'ongokea, de palme, de pecan, de pépin de raisin, de perilla, de pin, de pistache,  
10 de ricin acétylée, de riz, de sésame, de soja, de tortue, de tournesol, de vaseline, de vison, les acides abiétiques et leurs sels, les acides naphthalène sulfoniques et leurs sels, les mélamines formol, les acides glutariques, glutamiques, aspartiques, butyrique, caproïque, caprylique, caprique, laurique, myristique, palmitique, stéarique, arachidique, béhénique, lignocérique, cérotique, élaïdique,  
15 pétrosélinique, laurooléique, myristoléique, palmitoléique, oléique, gadoléique, érucique, linoléïque, linoléinique, éléostéarique, licanique, parinarique, arachidonique, clupanodonique, tariririque ou encore isanique, préférentiellement choisis parmi la caséine, la lécithine ou l'huile de lin.

20

8- Agent de lissage selon l'une des revendications 6 ou 7 caractérisé en ce que les esters d'acide acrylique ou méthacrylique sont choisis parmi l'acrylate ou le méthacrylate d'alkyloxypolyalkylène glycol et en particulier est le méthacrylate de méthoxypolyéthylène glycol.

25

9- Agent de lissage selon l'une quelconque des revendications 6 à 8 caractérisé en ce que le taux massique de dérivés protéiques ou de dérivés gras naturels ou synthétiques, par rapport à la quantité totale des monomères est compris entre  
30 2,5 % et 40 %, préférentiellement entre 5 % et 10 %.

10- Substrats à base de collagènes tels que des peaux, des cuirs, des croûtes et des cuirs reconstitués, lissés à l'aide de l'agent de lissage selon l'une des revendications 6 à 9.

- 11- Substrats à base de collagène selon la revendication 10 caractérisés en ce qu'ils contiennent de 0,8 % à 6 % en poids sec, par rapport au poids du support dit "wet blue", et de manière plus particulière de 1,2 % à 2,4 % en poids sec, par rapport au poids du support dit "wet blue", de l'agent de lissage selon l'une des revendications 6 à 9.
- 5
- 12- Objets en cuir lissé à l'aide de l'agent de lissage selon l'une quelconque des revendications 6 à 9.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internati      pplication No  
PCT/TK U3/00565

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7    C14C11/00				
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC				
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>				
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7    C14C				
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched				
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ				
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>				
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
X	DE 44 16 877 A (BASF AG) 16 November 1995 (1995-11-16) cited in the application examples 1-3 & US 5 714 560 A 3 February 1998 (1998-02-03) ---	6,9		
X	US 4 314 800 A (MONSHEIMER ROLF ET AL) 9 February 1982 (1982-02-09) cited in the application column 1, line 4 -column 4, line 31 example 5 ---	6,7		
A	US 5 620 748 A (BIRKHOFFER HERMANN ET AL) 15 April 1997 (1997-04-15) column 1, line 31 -column 2, line 56 column 5, line 28 - line 33 column 6 -column 7; example 3 --- -/--	1-12		
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none;"><input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.</td> <td style="width: 50%; border: none;"><input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.</td> </tr> </table>			<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.	<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.	<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.			
° Special categories of cited documents :				
*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family			
Date of the actual completion of the international search  <p style="text-align: center; font-weight: bold;">24 July 2003</p>	Date of mailing of the international search report  <p style="text-align: center; font-weight: bold;">07/08/2003</p>			
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  <p style="text-align: center; font-weight: bold;">Neugebauer, U</p>			

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat<sup>l</sup> Application No  
PCT/FR 03/00565

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 04, 31 March 1998 (1998-03-31) & JP 09 328616 A (TOSHIBA SILICONE CO LTD; JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD), 22 December 1997 (1997-12-22) abstract -----	1-12
A	EP 0 156 971 A (BASF AG) 9 October 1985 (1985-10-09) page 2, line 6 - line 27 example 9 -----	1-12

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internati	Application No
PCT/FR 03/00565	

Patent document cited in search report	A	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4416877	A	16-11-1995	DE 4416877 A1 WO 9531576 A1 EP 0759093 A1 JP 10500440 T US 5714560 A	16-11-1995 23-11-1995 26-02-1997 13-01-1998 03-02-1998
US 4314800	A	09-02-1982	DE 3013912 A1 AR 222763 A1 AU 539382 B2 AU 6936981 A BR 8102223 A CA 1167608 A1 ES 8302035 A1 FI 811049 A ,B, FR 2480294 A1 GB 2074173 A ,B GB 2137654 A ,B IN 156027 A1 IN 160171 A1 IT 1143541 B JP 1060080 B JP 1573314 C JP 56161500 A SE 8102332 A	29-10-1981 15-06-1981 27-09-1984 16-12-1982 13-10-1981 22-05-1984 01-04-1983 12-10-1981 16-10-1981 28-10-1981 10-10-1984 27-04-1985 27-06-1987 22-10-1986 20-12-1989 20-08-1990 11-12-1981 12-10-1981
US 5620748	A	15-04-1997	DE 4224456 A1 AU 662071 B2 AU 4567993 A DE 59307502 D1 WO 9402650 A1 EP 0607388 A1 ES 2108289 T3 JP 6511284 T	27-01-1994 17-08-1995 14-02-1994 13-11-1997 03-02-1994 27-07-1994 16-12-1997 15-12-1994
JP 09328616	A	22-12-1997	NONE	
EP 0156971	A	09-10-1985	DE 3344354 A1 DE 3475404 D1 EP 0156971 A1 ES 8601251 A1 JP 1836513 C JP 5048280 B JP 60141709 A	13-06-1985 05-01-1989 09-10-1985 16-02-1986 11-04-1994 21-07-1993 26-07-1985

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande nationale No  
PCT/FR 03/00565

<b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b> CIB 7 C14C11/00		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
<b>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b>		
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 7 C14C		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b>		
Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	DE 44 16 877 A (BASF AG) 16 novembre 1995 (1995-11-16) cité dans la demande exemples 1-3 & US 5 714 560 A 3 février 1998 (1998-02-03) ---	6,9
X	US 4 314 800 A (MONSHEIMER ROLF ET AL) 9 février 1982 (1982-02-09) cité dans la demande colonne 1, ligne 4 -colonne 4, ligne 31 exemple 5 ---	6,7
A	US 5 620 748 A (BIRKHOFFER HERMANN ET AL) 15 avril 1997 (1997-04-15) colonne 1, ligne 31 -colonne 2, ligne 56 colonne 5, ligne 28 - ligne 33 colonne 6 -colonne 7; exemple 3 ---	1-12
-/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe	
° Catégories spéciales de documents cités:		
*A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée	*T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier *&* document qui fait partie de la même famille de brevets	
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale	
24 juillet 2003	07/08/2003	
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé	
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Neugebauer, U	

**RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**

Demande internationale No  
PCT/FR 03/00565

**C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 04, 31 mars 1998 (1998-03-31) & JP 09 328616 A (TOSHIBA SILICONE CO LTD; JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD), 22 décembre 1997 (1997-12-22) abrégé ---	1-12
A	EP 0 156 971 A (BASF AG) 9 octobre 1985 (1985-10-09) page 2, ligne 6 - ligne 27 exemple 9 -----	1-12

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux familles de brevets de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 03/00565

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
DE 4416877	A	16-11-1995	DE 4416877 A1 WO 9531576 A1 EP 0759093 A1 JP 10500440 T US 5714560 A	16-11-1995 23-11-1995 26-02-1997 13-01-1998 03-02-1998
US 4314800	A	09-02-1982	DE 3013912 A1 AR 222763 A1 AU 539382 B2 AU 6936981 A BR 8102223 A CA 1167608 A1 ES 8302035 A1 FI 811049 A ,B, FR 2480294 A1 GB 2074173 A ,B GB 2137654 A ,B IN 156027 A1 IN 160171 A1 IT 1143541 B JP 1060080 B JP 1573314 C JP 56161500 A SE 8102332 A	29-10-1981 15-06-1981 27-09-1984 16-12-1982 13-10-1981 22-05-1984 01-04-1983 12-10-1981 16-10-1981 28-10-1981 10-10-1984 27-04-1985 27-06-1987 22-10-1986 20-12-1989 20-08-1990 11-12-1981 12-10-1981
US 5620748	A	15-04-1997	DE 4224456 A1 AU 662071 B2 AU 4567993 A DE 59307502 D1 WO 9402650 A1 EP 0607388 A1 ES 2108289 T3 JP 6511284 T	27-01-1994 17-08-1995 14-02-1994 13-11-1997 03-02-1994 27-07-1994 16-12-1997 15-12-1994
JP 09328616	A	22-12-1997	AUCUN	
EP 0156971	A	09-10-1985	DE 3344354 A1 DE 3475404 D1 EP 0156971 A1 ES 8601251 A1 JP 1836513 C JP 5048280 B JP 60141709 A	13-06-1985 05-01-1989 09-10-1985 16-02-1986 11-04-1994 21-07-1993 26-07-1985