



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 286 111**

(51) Int. Cl.:

C08L 51/00 (2006.01)

C14C 11/00 (2006.01)

C08F 265/06 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **01919532 .0**

(86) Fecha de presentación : **20.03.2001**

(87) Número de publicación de la solicitud: **1274794**

(87) Fecha de publicación de la solicitud: **15.01.2003**

(54) Título: **Composiciones para el tratamiento de cuero que contienen dispersiones acuosas de polímeros filmógenos en ausencia de disolvente orgánico.**

(30) Prioridad: **24.03.2000 FR 00 03798**

(73) Titular/es: **Cray Valley S.A.
12, Place de l'Iris - La Defense 2
92400 Courbevoie, FR**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.12.2007

(72) Inventor/es: **Biver, Claudine;
Drujon, Xavier;
Leibler, Ludwik y
Valot, Emeryc**

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.12.2007

(74) Agente: **Isern Jara, Jorge**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composiciones para el tratamiento de cuero que contienen dispersiones acuosas de polímeros filmógenos en ausencia de disolvente orgánico.

5 La invención se refiere al ámbito de las dispersiones acuosas de polímeros utilizadas en las composiciones para el tratamiento del cuero. Se refiere en particular a las dispersiones acuosas de polímeros filmógeno sin disolvente de coalescencia y su utilización en las formulaciones para el acabado del cuero.

10 Es muy conocido por los expertos en la técnica que el acabado del cuero depende de la calidad de la piel que se va a tratar. Para los cueros plena flor o flor corregida, el acabado, sin modificar el aspecto del grano, debe aportar una cierta protección al soporte. Por el contrario, en la corteza, el acabado sistemáticamente pigmentado permite reconstituir una flor artificial y aporta las características requeridas en función de la utilización final del cuero.

15 De acuerdo con la calidad del cuero y su utilización final, el acabado está compuesto de dos o tres capas superpuestas. La primera, en contacto con el cuero y generalmente muy flexible, constituye la capa del fondo. De acuerdo con la aplicación final, puede ser transparente pero también coloreada o de cobertura por lo tanto pigmentada. La segunda capa o delgada clásicamente tiene una dureza media. A menudo está coloreada pero cubre la piel. La capa externa, denominada fijadora, siempre es transparente. Ésta es la capa más solicitada. Por lo tanto debe presentar el 20 comportamiento más elevado. Posee en general una dureza elevada (entre 60 y 90 Shore A), una buena resistencia al rozamiento en seco o en presencia de agua y una buena adherencia.

25 Las resinas para las fijadoras a menudo son soluciones en disolventes orgánicos. Las resinas más utilizadas son poliuretanos de coste relativamente elevado, proteínicas o nitrocelulosas que en la medida en la que se ofrecen en disolvente presentan riesgos potenciales de toxicidad y de inflamabilidad en el momento de la formulación o de la aplicación. Estas resinas a menudo están formuladas con un reticulante.

30 Existen algunas fijadoras dispersadas en fase acuosa, las más frecuentes poliuretanos como los BAYDERM® 60, 80, 85 o 90 UD de Bayer pero estas resinas, debido a su proceso de fabricación, contienen igualmente residuos de disolvente.

Diversas patentes describen la posibilidad de utilizar polímeros acrílicos de estructura de núcleo-corteza en dispersiones en agua.

35 Las patentes US 4,876,313, US 4,916,171 y EP 0,348,565 proponen, por ejemplo, utilizar tales polímeros en los cuales la corteza se hace soluble en álcali por la introducción de un contenido elevado en monómeros ácidos, típicamente del orden del 10 al 60% en peso con respecto a los monómeros que constituyen la corteza. El inconveniente de este tipo de producto, de fuerte contenido en función ácida, es su gran sensibilidad al agua.

40 El documento US 5,185,387 describen la utilización de látex con estructura de núcleo-corteza en los cuales el núcleo tiene una temperatura de transición vítreo (Tg) inferior a 0°C y la corteza, no reticulada, posee una temperatura de transición vítreo inferior a 60°C. El inconveniente principal de estos copolímeros de bajas Tg es que conducen a unos revestimientos que pueden presentar una pegajosidad superficial en función de las condiciones térmicas, en el momento de su aplicación o de su utilización.

45 El documento EP 0,009,258 proponen, sobre la base de un mismo látex, introducir en la corteza monómeros tales como el N-metilol-acrilamida que pueden reticular en el momento de la formación de la película y disminuir la pegajosidad superficial. Sin embargo, esta reticulación no es posible más que a una temperatura elevada, superior típicamente a 120°C lo que no se puede contemplar para el tratamiento del cuero en donde las temperaturas deben ser inferiores a 80°C.

50 El documento US 4,256,809 propone, para el tratamiento del cuero, una dispersión homogénea o estructura que comporta funciones aldehídicas que se pueden polimerizar, tales como el acroleino o el metacroleino, que reticulan a baja temperatura añadiendo en el suero un reactivo del tipo diácido-carboxílico-bis-hidrazido. Ahora bien el acroleino es un monómero volátil, inflamable y muy tóxico que tiende actualmente a desaparecer de todos los productos.

55 El documento EP 0,789,082 propone la utilización de látex con una estructura de núcleo-corteza preparado de acuerdo con un procedimiento en tres etapas, bastante complicado. En estos látex, el núcleo tiene una temperatura de transición vítreo inferior a 20°C, la corteza una temperatura de transición vítreo superior a 20°C, el núcleo y la corteza contienen grupos ácidos y el núcleo está reticulado mediante la puesta en contacto con metales de transición tal como zinc.

60 Finalmente el documento US 5,723,182 propone una composición acuosa de revestimiento para el tratamiento del cuero que comprende un polímero de emulsión acuosa, en el cual el polímero de la primera fase interna es más hidrófilo y sirve de dispersante al polímero de la segunda fase externa.

Las soluciones conocidas actualmente no son, por lo tanto, enteramente satisfactorias en la medida en la que las composiciones acuosas propuestas contienen disolventes o monómeros tóxicos, ya sea presentando sensibilidad al

ES 2 286 111 T3

agua o la pegajosidad superficial, ya sea, finalmente, porque se obtienen a partir de procedimientos relativamente costosos o complicados lo que parece incompatible con la aplicación contemplada.

El problema que queda por resolver es por lo tanto la preparación de una composición para el tratamiento del cuero 5 que contenga poco o nada de disolvente, que se obtenga fácilmente y que proporcione revestimientos no aglutinantes, resistentes al agua y al rozamiento, con una buena adherencia al sustrato.

El solicitante ha encontrado que la utilización en una formulación para el acabado del cuero de dispersiones acuosas 10 de partículas de polímero que comporta por lo menos una fase interna formada por un polímero de carácter blando de temperatura de transición vítreo inferior a 20°C, y por lo menos una fase externa formada por un polímero de carácter duro de temperatura de transición vítreo superior a 60°C permite obtener revestimientos con poco o sin disolvente. Estos revestimientos no son pegajosos y presentan una buena adherencia, una buena resistencia al rozamiento así 15 como una buena resistencia al agua. Estas propiedades se ajustan introduciendo en la corteza monómeros funcionales adaptados que pueden mejorar o ejemplo la adherencia de los revestimientos, su resistencia al agua y a los disolventes. Estos monómeros se escogen para permitir una eventual reticulación posterior. Finalmente el tacto obtenido con estos 20 diferentes acabados es muy diferente del obtenido con un poliuretano fijador, acrílico o a partir de nitrocelulosa.

El objeto de la presente invención es por lo tanto una composición para el tratamiento del cuero, en particular 25 una composición para el acabado y más particularmente para la fijación, que contiene tales dispersiones acuosas de polímeros, eventualmente un agente reticulante y aditivos conocidos por los expertos en la materia, tales como antiespumantes, agentes humectantes, espesantes, colorantes, cargas, etc.

La utilización de acuerdo con la invención de estas dispersiones acuosas de polímeros en las formulaciones de 25 tratamiento del cuero debe permitir reducir, incluso eliminar, la utilización de los codisolventes y de los plastificantes, de donde se obtienen directamente productos menos inflamables y menos tóxicos.

Las formulaciones para el tratamiento del cuero de acuerdo con la invención, especialmente las formulaciones para 30 el acabado del cuero, contienen por lo menos una dispersión acuosa de partículas de múltiples fases de polímeros, cada partícula comprendiendo por lo menos dos fases distintas:

- una primera fase interna formada por un polímero P1 de carácter blando que tiene una temperatura de transición vítreo (Tg1) inferior a 20°C, y

- una segunda fase externa, insoluble en álcalis, formada por un polímero P2 de carácter duro que tiene una 35 temperatura de transición vítreo (Tg2) superior a 60°C,

el polímero P1 teniendo una hidrofobia superior a aquella del polímero P2 y eventualmente un agente reticulante.

De preferencia, las partículas son bifásicas y poseen una estructura de núcleo y corteza.

De preferencia, el núcleo contiene el polímero P1 y la corteza contiene el polímero P2.

De preferencia, igualmente, el polímero P1 tiene una Tg1 inferior a 5° y el polímero P2 tiene una Tg2 superior a 60°C.

El polímero P1 es más hidrófobo que el polímero P2, el polímero P2 comprendiendo por lo menos un 50% en 45 peso de monómeros hidrófobos y del 0 al 19% en peso de monómeros funcionales, escogidos de preferencia entre los monómeros ácidos, hidroxilos o epóxidos.

Los monómeros funcionales introducidos en el polímero P2 pueden ser ventajosamente reticulados en el momento 50 de la aplicación de la composición sobre el cuero por la introducción en la fase acuosa de un agente reticulante adaptado y clásicamente utilizado en la profesión tal como un polisiocianato, una poliaziridina, una policarbodiimida, etcétera.

De forma general, el carácter hidrófobo de un polímero es su falta de solubilidad en el agua o bien su ausencia 55 de afinidad frente al agua. De acuerdo con la invención, el carácter hidrófobo de un polímero puede ser definido con la ayuda del parámetro de solubilidad δ descrito en "Propiedades de los polímeros" de D. W. Van Krevelen, 1990, 3^a edición, pág. 200. Este parámetro permite clasificar los diferentes polímeros de acuerdo con su afinidad frente al agua. De acuerdo con la invención, un polímero es hidrófobo si su δ es inferior a 26. Además, si δ_1 de un polímero 1 es 60 inferior a δ_2 de un polímero 2, entonces 1 es más hidrófobo que 2.

El carácter soluble en álcalis, por oposición al carácter insoluble en álcalis, es tal como se define por ejemplo en la patente EP 0,348,565.

Ventajosamente, los polímeros P1 y P2 de las dispersiones acuosas de acuerdo con la invención contienen:

- del 90 al 100% en peso de motivos obtenidos por polimerización de por lo menos un monómero escogido en el grupo (I) constituido por los álcalis ($C_1 - C_{16}$) ésteres del ácido (meta)acrílico tales como el (meta)acrilato de metilo,

ES 2 286 111 T3

(meta)acrilato de etilo, y el (meta)acrilato de butilo, los hidroxi-alquilos ésteres del ácido (meta)acrílico, los ésteres vinílicos de los ácidos carboxílicos lineales o ramificados tales como el acetato de vinilo y el estearato de vinilo, el estireno, los alquilestirenos tales como el metil-estireno, los haloalquilestirenos tales como el clorometilestireno, la (meta)acrilamida, el acrilonitrilo, el cloruro de vinilo, los ácidos (meta)acrílicos y sus derivados tales como los anhídridos, los monómeros que comportan funciones ácidas o básicas tales como el ácido itaconico, el ácido fumárico, el ácido crotónico, el ácido maléico, los monómeros (meta)acrílicos o vinílicos silanos tales como el metacriloxipropil trietoxi o triisopropoxisilano, los monómeros conteniendo grupos acetoacetoxi, tal como el acetoacetoxietil (meta)acrilato y

- del 0 al 10% en peso de motivos obtenidos por polimerización de por lo menos un monómero escogido del grupo (II) constituido por los ésteres alílicos de ácidos monocarboxílicos o dicarboxílicos, tales como el acrilato de alilo, el metacrilato de alilo y el maleato o ftalato de dialilo, los dienos conjugados tales como el butadieno y el isopreno, los poli(meta)acrilatos de poliol, tales como el dimetacrilato de etilenoglicol o de trietileno glicol, el dimetacrilato de 1,3 o 1,4 butilenoglicol, el diacrilato de 1,4 butanodiol y el tetraacrilato de pentaeritritol, el trimetilolpropano triacrilato, los polivinilos bencenos tales como el divinilbenceno o el trivinilbenceno y los derivados polialílicos tales como el cianurato de trialilo, el isocianurato de trialilo y el trimesato de trialilo.

Por (meta)acrilato o (meta)acrílico se indica respectivamente ya sea acrilato o metacrilato, ya sea acrílico o metacrílico.

Los monómeros del grupo (II) actúan como agentes de reticulación en los polímeros P1 y P2.

En general, el polímero P1 de un carácter blando está constituido mayoritariamente por motivos que provienen de la polimerización de por lo menos un monómero escogido entre el acrilato o el metacrilato de butilo, el acrilato o el metacrilato de metilo, el acrilato o el metacrilato de etilo o de etil-2 hexilo, el estireno, sin embargo el polímero P2 de carácter duro generalmente está constituido mayoritariamente por motivos que provienen de la polimerización de por lo menos un monómero escogido entre el metacrilato de metilo, el estireno, el cloruro de vinilo, el ácido acrílico o metacrílico, el ácido itaconico, el ácido maléico, el hidroxietil acrilato o metacrilato.

Los monómeros reticulantes preferidos son el diacrilato de 1,4 butanodiol, el dimetacrilato de etilenoglicol, el dimetacrilato de trietileno glicol, el trimetilolpropano triacrilato, el contenido en monómeros reticulantes estando comprendido entre el 0 y el 10% en peso, con respecto al peso total de las partículas.

El polímero P2 duro puede ser injertado directamente sobre el polímero P1 o por la introducción sobre este último de restos de motivos monómeros. Estos restos de motivos monómeros son obtenidos por la incorporación, en el polímero P1 blando, de monómeros injertantes escogidos ya sea entre los dienos conjugados, los restos de motivos monómeros resultantes de la incorporación parcial en 1,2 del dieno en el momento de la polimerización, ya sea entre los ésteres alílicos de ácidos carboxílicos o dicarboxílicos, α,β -insaturados, que poseen dos funciones copolimerizables de reactividades diferentes.

Los monómeros injertantes preferidos de acuerdo con la invención son el butadieno, el metacrilato de alilo y el dialilo maleato.

Los polímeros P1 y P2 de acuerdo con la invención pueden ser preparados por polimerización en emulsión en por lo menos dos etapas, como se describe más adelante en este documento, a partir de monómeros escogidos dentro del grupo (I) y eventualmente el grupo(II) antes en este documento.

La selección de los monómeros tanto para el polímero P1 blando como para el polímero P2 duro, está condicionada por las propiedades que se desea conferir a los polímeros en cuestión y, más particularmente, a las composiciones para el tratamiento del cuero de acuerdo con la invención. En el caso de las fijadoras, se pueden citar como propiedades importantes:

- la resistencia al rozamiento que depende de las temperaturas de transición vítreas de los polímeros P1 y P2,
- la adherencia sobre las capas inferiores que depende de la naturaleza de los monómeros presentes en el polímero P2 y del contenido en tensoactivo de la dispersión,
- el contenido en agua que depende de la hidrofobia de los monómeros, del contenido en tensoactivo de la dispersión y del contenido en agente reticulante exterior.

Estas dispersiones acuosas de partículas de múltiples fases de polímeros presentan la consistencia y el aspecto de un látex. El contenido en materia seca en estas dispersiones generalmente está comprendido entre el 10 y el 50% en peso, de preferencia entre el 20 y el 45%. Estas dispersiones pueden ser empleadas directamente solas o en mezclas con otro látex acrílico, poliuretano o poliuretano-acrílico para realizar las composiciones de tratamiento del cuero de acuerdo con la invención. Un experto en la materia sabe hacer tales composiciones. Se indican más adelante en este documento algunos ejemplos de aditivos que pueden ser introducidos solos o en mezclas en la composición de acuerdo con la invención:

ES 2 286 111 T3

- Un agente antiespumante, con un contenido de preferencia comprendido entre el 0,01% y el 2% en peso con respecto al peso total de la composición, por ejemplo una silicona o un derivado de la silicona.
- 5 - Un agente conservante para evitar el desarrollo de microorganismos. Se utiliza de preferencia entre el 0,01% y el 2% en peso con respecto al peso total de la composición de un agente de este tipo, en general escogido entre los derivados de tipo imidazolidinil-urea y los derivados de tipo paraben, como los alquilparahidroxibenzoatos.
- 10 - Un pigmento orgánico o mineral, coloreado, negro o blanco, tal como el negro de carbono, o un colorante con un contenido adaptado para tener el rendimiento de color deseado.
- 15 Según el contenido en monómeros funcionales de la dispersión utilizada, se introducirá o no un agente reticulante de estas funciones, escogido entre los reticulantes clásicos utilizados en la aplicación de acabado del cuero. Se pueden citar entre otros las poliaziridinas, los epóxidos, los derivados del hidrazido, los polisiocianatos y las policarbodiimidas. La reticulación permite conservar un buen nivel de adherencia sobre cuero. Conduce también a una mejora de la resistencia dinámica a la penetración del agua, así como a una mejora de la resistencia al rozamiento en presencia de agua y de disolventes orgánicos. El contenido en agente reticulante en su presentación comercial generalmente está comprendido entre el 0 y el 20% en peso (expresado con respecto al látex comercial) y de preferencia entre el 0,1 y el 10%.
- 20 La cantidad de dispersiones acuosas de polímero filmógeno contenido en las composiciones para el tratamiento del cuero está comprendida generalmente entre el 10% y el 80% en peso, de preferencia entre el 20% y el 50%, según el contenido en materia activa del látex. El contenido en materia activa total en estas composiciones para el tratamiento del cuero está típicamente comprendido entre el 5% y el 30% en peso y de preferencia entre el 10% y el 20%.
- 25 Una dispersión acuosa conveniente para la realización de las composiciones de acuerdo con la invención es una dispersión acuosa que no contiene ni codisolvente ni plastificante, que forma película por evaporación a una temperatura inferior a 60°, la dispersión acuosa de acuerdo con la invención estando constituida por partículas de polímeros hidrófobos estructurados en núcleo/corteza y contenido:
- 30 - del 70 al 90% en peso de por lo menos un polímero P1 de carácter blando, que tiene una Tg inferior a 20°C que forma el núcleo, y
- 35 - del 10 al 30% en peso de por lo menos un polímero P2 de carácter duro, que tiene una Tg superior a 60°C que forma a la corteza.
- 40 De preferencia, el núcleo tiene una Tg1 inferior a 5°C y la corteza una Tg2 superior a 60°C. Además, el núcleo generalmente es más hidrófobo que la corteza.
- 45 De forma general, las dispersiones acuosas de la invención son preparadas por polimerización en emulsión de una mezcla de monómeros constituidos por:
- del 90 al 100% en peso de por lo menos un monómero escogido en el grupo (I) y
- del 0 al 10% en peso de por lo menos un monómero escogido en el grupo (II).
- 50 Estas dispersiones acuosas son preparadas por polimerización en emulsión en por lo menos dos etapas de acuerdo con las técnicas de polimerización muy conocidas por los expertos en la materia.
- 55 La composición de la mezcla de monómeros que se polimerizan en cada etapa depende de las propiedades que se desea proporcionar a los polímeros formados (Tg) y a las composiciones para el tratamiento del cuero que las contienen (adherencia, resistencia a la abrasión, resistencia al agua).
- 60 De acuerdo con la invención, se prepara en una primera etapa el polímero P1 de carácter blando y con una Tg1 inferior a 20°C que constituye el núcleo de las partículas, a continuación se procede a la preparación del polímero P2 de una Tg2 superior a 60° que constituye la corteza de carácter duro.
- 65 Se observará que puesto que la mezcla de monómeros que se polimerizan para formar el núcleo es más hidrófoba que aquella de los que se polimerizan para formar la corteza, es más fácil obtener partículas bien estructuradas.
- Para cada etapa, la reacción de polimerización preferiblemente se lleva a cabo bajo atmósfera inerte en presencia de cebadores radicalizantes. El sistema de cebado utilizado puede ser un sistema oxido-reductor, un sistema térmico o peroxídico tal como el hidroperóxido de tertio-butilo/bisulfato de sodio o el di-isopropil benceno, el persulfato de sodio o de potasio, las cantidades utilizadas estando comprendidas entre el 0,2 y el 1% en peso con respecto a la masa total de los monómeros, preferentemente entre el 0,25 y el 0,5% en peso.

ES 2 286 111 T3

La reacción de polimerización en emulsión de acuerdo con la invención se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 25 y 150°C y es función de la naturaleza del sistema de cebado utilizado.

La preparación de las dispersiones de acuerdo con la invención se efectúa de preferencia de acuerdo con un procedimiento de tipo semicontinuo que permite limitar los derivados de las composiciones que son función de las diferencias de reactividad de los diferentes monómeros. La introducción de los monómeros ya sea puros, ya sea bajo forma de una emulsión previa con una parte de agua y de tensactivos, es también realizada generalmente durante un período de tiempo de 3 horas 30 a 5 horas. Es igualmente útil, aunque no indispensable, efectuar una siembra del 1 al 15% de los monómeros. Los sistemas emulsionantes utilizados en el proceso de polimerización en emulsión se escogen en la gama de los emulsionantes que poseen un equilibrio adaptado hidrófilo/lipófilo. Los sistemas preferidos están constituidos por la asociación de un tensoactivo aniónico, tal como el laurilsulfato de sodio, los nonilfenoles sulfatos etoxílicos, en particular de 20-25 moles de óxido de etileno, el benceno dodecilsulfonato y los alcoholes grasos etoxilados, en particular de 10-40 moles de óxido de etileno y los alcoholes grasos etoxilados.

La preparación de las composiciones para el tratamiento del cuero de acuerdo con la invención se realiza uniendo bajo agitación los diferentes aditivos deseados en la dispersión del polímero filmógeno considerado, o a la inversa uniendo la dispersión del polímero filmógeno en una base acuosa que contiene estos aditivos. El pH de la composición puede ser ajustado en la última etapa si es necesario. La aplicación de las composiciones de acuerdo con la invención se puede realizar utilizando las técnicas conocidas por los expertos en la técnica, por ejemplo, a brocha, a felpa o a pistola, etcétera.

Estas composiciones aplicadas sobre un sustrato secan a temperatura ambiente sin la intervención de codisolvente, ni de plastificante y después del secado proporcionan un revestimiento sin pegajosidad superficial y que tiene una buena resistencia mecánica, especialmente una buena resistencia al rozamiento así como una buena resistencia al agua.

Los comportamientos de las composiciones para tratamiento del cuero de acuerdo con la invención se miden después de la aplicación por medio de pruebas clásicas para los expertos en la materia.

Los ejemplos siguientes ilustran la invención sin limitarla.

Procedimientos experimentales

La eficacia de los diferentes reticulantes se ha puesto en evidencia por el estudio de las propiedades mecánicas de las películas de látex de acuerdo con la invención y de su hinchamiento en diversos disolventes. Estas películas se obtienen por evaporación en un molde de Teflón de la dispersión del polímero filmógeno, en presencia o no de reticulante.

Prueba de tracción

El módulo elástico y la tensión umbral han estado determinados a partir de los ensayos de tracción llevados a cabo, a temperatura ambiente, con una máquina de tracción Inström, modelo 5564, equipada con un captador de fuerza de 10 N (precisión +/- 2%). Estos ensayos de tracción han estado realizados sobre probetas rectangulares de 5 mm de ancho y de un grosor próximo a 250 µm, cortadas con punzonadora en las películas. Estas probetas han estado almacenadas a 23°C y a un 50% de humedad relativa durante 7 días antes de las mediciones. La distancia inicial entre las mordazas que mantenían la probeta típicamente es de 25 mm. La velocidad de tracción utilizada es de 10 mm/minuto.

Medida del hinchamiento

Los hinchamientos de las películas han estado medidos en tres disolventes: agua, etanol (EtOH) y la metiletilcetona (MEK). Los ensayos de hinchamiento han estado realizados sobre probetas rectangulares de grosor próximo a 500 µm, cortadas con punzonadora en las películas. La longitud y el ancho de las probetas utilizadas para las mediciones del hinchamiento en el agua son respectivamente 50 mm y 25 mm. Son solamente de 25 y 10 mm para las mediciones del hinchamiento en etanol y en la metiletilcetona.

Estas probetas han sido almacenadas a 23°C y a un 50% de humedad relativa durante 7 días antes de las mediciones. Las probetas han sido sumergidas durante 24 horas a temperatura ambiente en cada uno de los disolventes, después han sido secadas superficialmente y pesadas. El hinchamiento G se expresa entonces mediante la relación siguiente:

$$G = 100 * (Mg - Ms^o) / Ms^o$$

Donde Ms^o es la masa seca de la película antes de la inmersión en el disolvente y Mg la masa de la película hinchada después de la inmersión en el disolvente.

A fin de evaluar la aportación de las composiciones para el acabado del cuero de acuerdo con la invención, se han determinado las características siguientes de diferentes acabados utilizando las pruebas conocidas de la profesión:

ES 2 286 111 T3

- adherencia del acabado sobre el cuero;
- resistencia dinámica a la penetración del agua (penetrómetro Bally);
- 5 - resistencia al rozamiento (Veslic).

La adherencia del acabado sobre el cuero se evalúa con la ayuda de una prueba de peladura a 90°.

10 Una probeta se encola con una cola cianoacrilato, del lado del acabado, sobre un soporte de aluminio que tiene una superficie de 10 x 50 mm². Con la ayuda de una máquina de tracción (velocidad: 50 mm/minuto) se midió la fuerza de rotura sobre seis probetas. De acuerdo con el ensayo, la calidad de la adherencia de un acabado sobre el cuero puede ser clasificada en cuatro categorías:

- para una fuerza de peladura inferior a 0,6 daN, la rotura es sistemáticamente adhesiva por lo tanto juzgada mala
- 15 - para una fuerza comprendida entre 0,6 y 0,8 daN, la adherencia es considerada como correcta y se obtienen a menudo estos valores con los productos del mercado
- cuando la fuerza de peladura está comprendida entre 0,8 y 1 daN la adherencia es buena y se observa el arrancado de la flor
- 20 - para una fuerza superior a 1 daN, la ruptura es cohesiva y se observa a menudo un desgarro del cuero.

25 *La resistencia dinámica a la penetración del agua* de los diferentes acabados se mide con ayuda de un penetrómetro BALLY (norma NFG 52015). Se determina la cinética de absorción del agua en función del tiempo y no de un número de ciclos hasta el calado. Este procedimiento es una adaptación de la norma. Para ello, se mide, después de una limpieza ligera, la evaluación del peso de 4 probetas después de 1, 3, 5 y 7 horas de solicitud sobre el penetrómetro Bally.

30 *La resistencia al rozamiento* en seco o en presencia de disolventes (agua, etanol, acetona) se determina conforme a la norma NFG 52301.

Para evaluar los comportamientos en la aplicación de estas composiciones, se utiliza una piel de ternero, plena flor semiacabada, de la sociedad a COSTIL surcada a 1,6 - 1,8 mm.

Ejemplos

En los ejemplos se utilizan las abreviaturas siguientes:

- 40 MAM: metacrilato de metilo
- ABu: acrilato de n-butilo
- 45 AM: ácido metacrílico
- AE: acrilato de etilo
- BDA: diacrilato de butanodiol-1,4
- 50 MDA: maleato de dialilo.

Ejemplo 1

Preparación de un látex de acuerdo con la invención

55 Se opera en dos etapas en un reactor de 5 litros equipado con un agitador, de una toma de temperatura y de una doble envoltura recorrida por un fluido portador de calor para el mantenimiento del reactor a la temperatura.

1^a etapa

60 En este reactor, mantenido a temperatura ambiente, y bajo agitación, se introducen, después de haber efectuado una desgasificación con nitrógeno, 1480 g de agua desmineralizada y 5 g de fosfato disódico, después en este medio se añaden 208 g de una solución acuosa de lauril sulfato de sodio al 3,84% en peso, a título de agente emulsionante, y 4,3 g de persulfato de potasio disuelto en 97,7 g de agua.

65 A continuación se lleva la temperatura del contenido del reactor a 80°C y se añade entonces en continuo a dicho contenido una mezcla compuesta de 722 g de acrilato de n-butilo, 309,4 g de metacrilato de metilo y 10,9 g de diacrilato de butanodiol-1,4 en una duración de una hora. Paralelamente, se añade a dicho contenido 0,96 g de bisulfito de sodio

ES 2 286 111 T3

disuelto en 34 g de agua en una duración de una hora. Al final de la adición de los monómeros y de la solución de bisulfito de sodio se mantiene el reactor a 80°C bajo agitación durante 30 min.

5 Se añade en el reactor mantenido a 80°C una mezcla constituida por 26,5 g de acrilato de n-butilo y 5,7 g de maleato de dialilo y 4,7 g de una solución acuosa de bisulfito de sodio en un 4,47% en peso. A continuación, se añade al medio reaccional, en 30 minutos, una mezcla de 66,05 g de metacrilato de metilo y de 0,28 g de persulfato de potasio disuelto en 6,37 g de agua. Se mantiene la temperatura a 80°C durante una hora. Se obtienen el núcleo blando de las partículas de látex con una conversión del 98,4%, determinada por gravimetría.

10 2^a etapa

15 Al medio reaccional previamente obtenido, mantenido 80°C, se añade bajo agitación, 1 g de sulfoxilato formaldehído de sodio en 4,2 g de agua. Se añade a continuación durante un período de una hora una mezcla de 198,4 g de metacrilato de metilo, de 27 g de ácido metacrílico y de 75 g de agua, por una parte, y 0,86 g de hidroperóxido de tertiotubilo en 260 g de agua, por otra parte.

20 El contenido del reactor se mantiene a 80° durante 30 minutos después del fin de la adición de metacrilato de metilo, del ácido metacrílico y del hidroperóxido de tertiotubilo y se añade al contenido 0,5 g de hidroperóxido de tertiotubilo y 0,21 g de bisulfito de sodio en 10 g de agua.

25 La mezcla reaccional se mantiene continuación a 80°C durante una hora. Al final de esta duración, el contenido del reactor se enfriá a la temperatura ambiente.

30 Se obtiene con una conversión del 98,5% un látex de copolímero injertado, en el que el diámetro de las partículas (media en peso determinada por difusión de la luz) es de 84 nm y el extracto seco del 38,4%. El análisis térmico diferencial del polímero obtenido muestra que tiene 2 Tg, una situada a -10°C, la otra a 108°C.

35 El pH de la solución se ajusta posteriormente entre 8 y 9 con ayuda de una solución de hidróxido de amoniaco a un 4,4% de materia activa.

30 Ejemplos 2 a 4

Preparación del látex de acuerdo con la invención

35 Las dispersiones de partículas de múltiples fases de polímero fueron realizadas de acuerdo con el procedimiento descrito en el ejemplo 1. Las cantidades de monómeros y otros aditivos de síntesis introducidos en el momento de la primera etapa son idénticas a aquellas del ejemplo 1. Los contenidos en monómeros introducidos en la primera etapa han estado modificados como se indica en la tabla 1 que sigue continuación:

Ejemplo	Monómeros introducidos en el reactor (% en peso con relación al peso total de los monómeros en las partículas)	
	En la primera etapa	En la segunda etapa
2	28 MAM/55,9 ABu/0,81 BDA/ 0,43 MDA	13,8 MAM/ 1,01 AM
3	28 MAM/55,9 ABu/0,81 BDA/ 0,43 MDA	14,8 MAM
4	28 MAM/55,9 ABu/0,81 BDA/ 0,43 MDA	13,6 MAM/ 1,19 AE

65 Los contenidos en reticulante indicados en los ejemplos 5 y 6 están expresados en % en peso de reticulante comercial con relación al látex en seco.

ES 2 286 111 T3

Ejemplo 5

Puesta en evidencia de la reticulación del látex del ejemplo 1 por un poliisocianato, el Bayhydur 3100 de Bayer

- 5 La tabla 2 proporciona los resultados de las mediciones del hinchamiento (G) realizadas sobre las películas de látex del ejemplo 1, preparadas en presencia de diferentes contenidos de Bayhydur 3100.

TABLA 2

Contenido (%) de Bayhydur 3100	AGUA	EtOH	MEK
	G (%)	G (%)	G (%)
0	27,5	n.m *	n.m
2,8	22	166	n.m
4	21	149	n.m
5,6	21	127	508
10	17,5	112	284
20	10,5	80	178

* n.m: no mensurable, ya sea porque el látex se

35 dispersa completamente en el disolvente ya sea porque la
película es demasiado frágil y se descompone cuando se saca
del disolvente.

40 Estas medidas indican una disminución neta del hinchamiento de las películas de látex en el agua, el etanol y la MEK en presencia de Bayhydur 3100.

45 La tabla 3 proporciona los resultados de las mediciones de las propiedades mecánicas realizadas sobre las películas de látex del ejemplo 1, preparadas en presencia de diferentes contenidos de Bayhydur 3100.

TABLA 3

Contenido (%) de Bayhydur 3100	E	σ_y	σ_{rot}
	(Mpa)	(Mpa)	(Mpa)
0	128	3,87	5,3
5,6	135	4,9	7,5
10	150	4,8	7,6
20	190	5,1	9

65 El aumento del contenido de Bayhydur 3100 induce un refuerzo importante de las propiedades mecánicas de las películas, característica de su reticulación, con un aumento en particular de su módulo elástico, de su tensión umbral de deformación y de su tensión a la rotura.

ES 2 286 111 T3

Estos resultados del hinchamiento y de las propiedades mecánicas demuestran también claramente la eficacia del Bayhydur 3100 para reticular el látex del ejemplo 1, reforzar las propiedades mecánicas de las películas y disminuir su sensibilidad a los disolventes.

5 Ejemplo 6

Puesta en evidencia de la reticulación del látex del ejemplo 1 por una poliaziridina, el CX100 de ZENECA

La tabla 4 proporciona los resultados de las mediciones del hinchamiento (G) realizadas sobre las películas de látex 10 del ejemplo 1, preparadas en presencia de diferentes contenidos de CX100.

TABLA 4

Contenido (%) de CX100	AGUA	EtOH	MEK
	G (%)	G (%)	G (%)
0	27,5	n.m *	n.m
0,5	9	99	227
0,8	6	71	332

* n.m: no mensurable, el látex se dispersa completamente en el disolvente.

Estas medidas del linchamiento indican una disminución neta del hinchamiento de las películas de látex en el agua, el etanol y la MEK en presencia de CX100.

La tabla 5 proporciona los resultados de las mediciones de las propiedades mecánicas realizadas sobre las películas de látex del ejemplo 1, preparadas en presencia de un 0,8 de contenido de CX100.

TABLA 5

Contenido (%) de CX100	E (Mpa)	σ_y (Mpa)	σ_{rot} (Mpa)
0	128	3,87	5,3
0,8	113	4,4	7,4

La adición de un contenido muy bajo de CX100 induce un aumento significativo de la tensión umbral de deformación y de la tensión a la rotura de las películas que son características de su reticulación.

Estos resultados del hinchamiento y de las propiedades mecánicas demuestran también claramente la eficacia del CX100, con un contenido muy bajo, para reticular el látex del ejemplo 1, reforzar las propiedades mecánicas de las películas y disminuir su sensibilidad a los disolventes.

ES 2 286 111 T3

Ejemplos 7 y 8

Evaluación de las composiciones de acuerdo con la invención en la aplicación fijadora

5 Para hacer esta evaluación, se han aplicado dos capas.

Una capa del fondo, de composición:

10	- agua:	50 partes
	- látex: mezcla de dos emulsiones acrílicas REOLEM 3911 - 3110 (50/50) de la Empresa Elf Atochem	30 partes
	- pigmento negro (Negro Lepton Bayer)	20 partes

15 Esta formulación de la capa del fondo presenta un extracto seco del 15%. Se aplica con ayuda de una pistola neumática en una capa cruzada. La cantidad depositada está comprendida entre 100 y 120 g/m². La capa del fondo se seca a 70°C durante 20 minutos, después se satiná durante 15 segundos a 70°C bajo una carga del orden de 1 tonelada/m².

20 Una fijadora, aplicada de la misma manera, de composición:

25	- agua:	50 partes
	- látex: (según los ejemplos 1 a 4)	30 partes
	- pigmento negro	20 partes

30 Al igual que anteriormente, el contenido en materia seca de la fijadora es del 15%. Contrariamente al modo de utilización normal de una fijadora, que es generalmente transparente, en el momento de los ensayos se ha introducido pigmento para permitir una mejor evaluación de la resistencia al rozamiento en seco o en presencia de disolventes (agua, acetona, etanol) del acabado. Esta última capa se seca a 70°C durante 20 minutos, después se satiná a 70°C durante 15 segundos bajo una carga de 1 tonelada/m². La cantidad de fijadora dispuesta está comprendida entre 60 y 80 g/m². La fijadora se aplica sin dificultad sobre la capa del fondo. Su presentación es buena. Los diferentes acabados no presentan viscosidad y la mano de cuero es buena. El tacto obtenido con los diferentes acabados reivindicados es muy diferente de aquél obtenido con una fijadora de poliuretano, acrílica o a partir de nitrócelulosa.

35 Con el objetivo de poner claramente en evidencia el interés de las composiciones para el tratamiento del cuero preparadas de acuerdo con la invención, se han utilizado como fijadoras testigos, una emulsión de poliuretano de Bayer (Bayderm 85 UD) y una emulsión acrílica de Röhm & Hass (HYDROLACQ AQS). La emulsión Bayderm 85 UD por otra parte ha estado evaluada después de la reticulación mediante Bayderm Fix UCL de Bayer.

Ejemplo 7

Influencia del contenido en funciones ácidas en la corteza

45		Síntesis 3	Síntesis 2	Síntesis 1	Bayderm 85 UD	Hydrolac AQS
50	Contenido en ácido	0%	1,01%	2%	-	-
55	Bally: 1h	7,2+/-0,5	10,5+/-2,5	20,2+/-2,4	60,7+/-2,5	10,9
60	3h	13,5+/-1,5	22,7+/-5,9	44,7+/-3,6	117+/-2,6	18,2

ES 2 286 111 T3

	5h	15,7+/-2,1	36,4+/-9,5	65,4+/-5,3	-	22,3
	7h	17,7+/-2,3	44,2+/-10,5	80,4+/-6,8	-	27,8
5	Resistencia al rozamiento:					
10	Seco (150 ciclos)	5	5	5	5	5
15	Agua (150 ciclos)	5	3	2	2	1
20	Etanol (10 ciclos)	1	1	1	1	1
25	Acetona (10 ciclos)	1	1	1	1	1
30	Adherencia (daN)	1,3	2,4	3	3,2	0,9

La introducción de funciones ácidas en la corteza induce una mejora de la adherencia del acabado. Se observa en efecto un aumento de la fuerza de peladura con la concentración en monómeros ácidos, aunque una fuerza de peladura superior a 1 daN conduce a menudo a una rotura cohesiva del cuero.

Con respecto a un acabado de poliuretano no reticulado (Bayderm 85 UD), los acabados reivindicados por el solicitante conducen a una mejor resistencia al Bally cualquiera que sea el contenido de funciones ácidas, así como una resistencia al rozamiento superior o igual.

Con respecto a un acabado acrílico de comercio (Hydrholac AQS), la presencia de funciones ácidas induce un aumento de la recuperación en agua en la prueba Bally. Por el contrario, las otras propiedades de este acabado concurrente son inferiores a aquellas obtenidas con los acabados reivindicados por el solicitante.

Ejemplo 8

50 *Influencia de la reticulación de los monómeros funcionales de la corteza*

Para compensar la sensibilidad al agua, es posible utilizar un reticulante externo que reaccione en las funciones ácidas. De este modo ajustando el contenido de reticulante, se puede conservar una buena adherencia sobre el cuero, reducir la sensibilidad al agua y se puede mejorar la resistencia a los disolventes. Es muy conocido por los expertos en la técnica (R.G. COOGAN, Progreso en recubrimientos orgánicos, 32, pág. 51-63 (1997) "Reticulado posterior de uretanos hídricos") que los compuestos multifuncionales tales como las poliaziridinas como el CX100 de la empresa ZENECA Resins, las policarbodiimidas como el UCARLINK XL 29 SE de la empresa Union Carbide o el Bayderm FIX UCL de la empresa Bayer, los poliepoxis o los poliisocianatos en dispersión acuosa como el Bayhydur 3100 de la empresa Bayer (G. OERTEL "Manual de poliuretano" Hanser editores 1994) permiten la reticulación posterior del látex que comporta funciones ácidas. Se ha evaluado por lo tanto la aportación de una reticulación posterior con un poliisocianato en dispersión acuosa (Bayhydur 3100) sobre las composiciones reivindicadas por el solicitante. El contenido en Bayhydur 3100 indicado en la tabla siguiente se expresa en % en peso de reticulante comercial con relación al látex seco.

El látex de poliuretano testigo ha estado igualmente reticulado por medio de una policarbodiimida, el Bayderm FIX UCL de la empresa Bayer. En este caso, la proporción de reticulante añadido se expresa bajo la forma de un porcentaje ponderado de reticulante en su presentación comercial con relación al látex, él mismo también en su presentación comercial.

ES 2 286 111 T3

5	Polímero	Síntesis 1		Bayderm 85 UD		
		-	+5,6% Bayhydur 3100	-	+ FIX UCL 1%	+ FIX UCL 5%
10	Contenido en ácido	2%	-		-	
15	Bally: 1h (%)	20,2+/-2,4	5,9+/-0,6	60,7+/-2,5	10,7+/-2,6	11+/-1,2
20	3h (%)	44,7+/-3,6	7,8+/-0,7	117+/-2,6	20,5+/-5,6	17,6+/- 1,2
25	5h (%)	65,4+/-5,3	9,5+/-0,5	-	28,8+/-9,9	21,7+/- 1,4
30	7h (%)	80,4+/-6,8	10,9+/-1,0	-	34,8+/- 13,8	22,4+/- 2,1
35	Resistencia al rozamiento:					
40	Seco (150 ciclos)	5	5	5	5	5
45	Agua (150 ciclos)	2	3/4	2	2	2
50	Etanol (10 ciclos)	1	1	1	1	1
55	Acetona (10 ciclos)	1	1/2	1	1	1
60	Adherencia (daN)	3	4,2	3,2	2,2	2

La introducción de un poliisocianato como agente de reticulación posterior en las composiciones reivindicadas induce no solamente una fuerte disminución de la recuperación de agua en el momento de la prueba Bally sino que aporta también una mejora de la resistencia al rozamiento en presencia de agua y de acetona así como un aumento de la adherencia del acabado.

La reticulación posterior del acabado de poliuretano conduce también a una disminución de la recuperación de agua en el momento de la prueba Bally. Sin embargo, todas las propiedades del acabado reticulado de acuerdo con la invención son superiores a aquellas obtenidas después de la reticulación del acabado de poliuretano.

ES 2 286 111 T3

Además, la composición para el acabado del cuero, preparada de acuerdo con la invención con el látex del ejemplo 1 y el Bayhydur 3100 en un extracto seco del 15% en peso, tiene una muy buena estabilidad en vasija. Ésta se ha probado que es superior a 3 semanas a temperatura ambiente.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Composición acuosa para el tratamiento del cuero comprendiendo:

5 (a) una dispersión acuosa de partículas de múltiples fases de polímeros en la cual las partículas de polímero comprenden por lo menos dos fases distintas:

10 - una primera fase interna formada por un polímero P1 de carácter blando que tiene una temperatura de transición vítrea (Tg1) inferior a 20°C, y

15 - una segunda fase externa formada por un polímero P2 de carácter duro que tiene una temperatura de transición vítrea (Tg2) superior a 60°C y que puede contener monómeros funcionales reactivos, el polímero P2 duro estando injertado sobre el polímero P1 blando directamente o por la introducción sobre este último de restos de motivos monómeros, el polímero P1 teniendo una hidrofobia superior a aquella del polímero P2;

(b) eventualmente por lo menos un agente reticulante que reacciona sobre los monómeros funcionales de la fase externa, la cantidad de agente reticulante (b) estando comprendida entre el 0 y el 20% en peso con relación al peso de la dispersión (a);

20 (c) eventualmente por lo menos otro látex acrílico, poliuretano o poliuretano acrílico;

(d) eventualmente por lo menos un aditivo;

25 el contenido en materia activa total de dicha composición estando comprendida entre el 5 y el 30% en peso.

2. Composición según la reivindicación 1 **caracterizada** por el hecho de que el polímero P1 tiene una Tg1 inferior a 5° y el polímero P2 tiene una Tg2 superior a 60°C.

30 3. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2 **caracterizada** por el hecho de que el polímero P1 representa del 70 al 90% en peso de las partículas y el polímero P2 representa del 10 al 30% en peso de las partículas.

4. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 **caracterizada** por el hecho de que el polímero P1 y el polímero P2 contienen:

35 - del 90 al 100% en peso de motivos obtenidos por polimerización de por lo menos un monómero escogido en el grupo (I) constituido por los álcalis ($C_1 - C_{16}$) ésteres del ácido (meta)acrílico tales como el (meta)acrilato de metilo, (meta)acrilato de etilo, y el (meta)acrilato de butilo, los hidroxi-alquilos ésteres del ácido (meta)acrílico, los ésteres vinílicos de los ácidos carboxílicos lineales o ramificados tales como el acetato de vinilo y el estearato de vinilo, el estireno, los alquilestirenos tales como el metil-estireno, los haloalquilestirenos tales como el clorometilestireno, la (meta)acrilamida, el acrilonitrilo, el cloruro de vinilo, los ácidos (meta)acrílicos y sus derivados tales como los anhídridos, los monómeros que comportan funciones ácidas o básicas tales como el ácido itaconico el ácido fumárico, el ácido crotónico, el ácido malélico, los monómeros (meta)acrílicos o vinílicos silanos tales como el metacriloxipropil trietoxi o triisopropoxisilano, los monómeros contenido grupos acetoacetoxi, tal como el (meta)acrilato de acetoacetoxietil y

40 - del 0 al 10% en peso de motivos obtenidos por polimerización de por lo menos un monómero escogido del grupo (II) constituido por los ésteres alílicos de ácidos monocarboxílicos o dicarboxílicos, tales como el acrilato de alilo, el metacrilato de alilo y el maleato o ftalato de dialilo, los dienos conjugados tales como el butadieno y el isopreno, los polí(meta)acrilatos de polioles, tales como el dimetacrilato de etilenoglicol o de trietileno glicol, el dimetacrilato de 1,3- o 1,4- butilenoglicol, el diacrilato de 1,4-butanodiol y el tetraacrilato de pentaeritritol, el trimetilolpropano triacrilato, los polivinilos bencenos tales como el divinilbenceno o el trivinilbenceno y los derivados polialílicos tales como el cianurato de trialilo, el isocianurato de trialilo y el trimesato de trialilo.

45 5. Composición según la reivindicación 4 **caracterizada** por el hecho de que:

50 - para el polímero P1, los monómeros se escogen entre el acrilato o el metacrilato de butilo, el acrilato o el metacrilato de metilo, el acrilato o el metacrilato de etilo o de etil-2 hexilo, el estireno; y

55 - para el polímero P2 los monómeros se escogen entre el metacrilato de metilo, el estireno, el cloruro de vinilo, el ácido acrílico o metacrílico, el ácido itaconico, el ácido malélico, el acrilato o metacrilato de hidroxietil.

60 6. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 **caracterizada** por el hecho de que el polímero P2 contiene por lo menos el 50% en peso de monómeros hidrófobos.

65 7. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 **caracterizada** por el hecho de que los restos de los motivos monómeros que permiten el injerto del polímero P2 sobre el polímero P1 son escogidos entre los dienos conjugados y los ésteres alílicos de ácidos carboxílicos o dicarboxílicos insaturados.

ES 2 286 111 T3

8. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 **caracterizada** por el hecho de que los monómeros funcionales pueden entrar en la composición del polímero P2 a razón de hasta el 19% en peso, siendo escogidos de preferencia entre los monómeros ácidos, hidróxilos o epóxidos.
- 5 9. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 **caracterizada** por el hecho de que el contenido en materia seca de la dispersión (a) está comprendido entre el 10 y el 50% en peso, de preferencia entre el 20 y el 45% en peso.
- 10 10. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 **caracterizada** por el hecho de que la cantidad de la dispersión (a) está comprendido entre el 10 y el 80% en peso, de preferencia entre el 10 y el 20% en peso.
- 15 11. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 **caracterizada** por el hecho de que la dispersión (a) es una dispersión que no contiene ni codisolvente ni plastificante y que forma película por evaporación a una temperatura inferior a 60°C.
12. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 **caracterizada** por el hecho de que el o los agentes reticulantes (b) son escogidos en el grupo que contiene los epóxidos, los derivados del hidrazido, los poliisocianatos y las policarbodiimidas estando introducidos de preferencia a razón del 0,1 al 10% en peso del peso total de la dispersión (a).
- 20 13. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 **caracterizada** por el hecho de que los monómeros funcionales presentes en la fase externa P2 se escogen entre el ácido acrílico o el ácido metacrílico y el agente reticulante (c) es un poliisocianato.
- 25 14. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 **caracterizada** por el hecho de que su contenido en materia activa total está comprendida entre el 10 y el 20% en peso.
15. Utilización de la composición tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14 para el tratamiento del cuero, en particular como composición para el acabado y, más particularmente, como fijadora.
- 30 16. Procedimiento de preparación de la composición tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14 **caracterizado** por el hecho de que se añaden bajo agitación los aditivos deseados en la dispersión de polímero filmógeno o se añade la dispersión de polímero filmógeno en una base acuosa que contiene estos aditivos.
- 35 17. Procedimiento de tratamiento del cuero **caracterizado** por el hecho de que se aplica sobre el cuero, especialmente a la brocha, a felpa o a pistola, una composición tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14 y que se deja secar a la temperatura ambiente.
18. Cuero tratado por una composición tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14.

40

45

50

55

60

65