



⑫ **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

④⑤ Date de publication du fascicule du brevet :
01.09.93 Bulletin 93/35

⑤① Int. Cl.⁵ : **C14C 3/04, C14C 3/06**

②① Numéro de dépôt : **90201637.7**

②② Date de dépôt : **22.06.90**

⑤④ **Procédé de tannage de peaux.**

③⑩ Priorité : **10.07.89 FR 8909655**

④③ Date de publication de la demande :
16.01.91 Bulletin 91/03

④⑤ Mention de la délivrance du brevet :
01.09.93 Bulletin 93/35

⑥④ Etats contractants désignés :
AT BE DE ES FR GB GR IT NL SE

⑤⑥ Documents cités :
FR-A- 2 318 930
SOVIET INVENTIONS ILLUSTRATED, semaine
04, 10 mars 1982, section Chimie, résumé no.
07546, Derwent Publications Ltd, Londres, GB

⑦③ Titulaire : **INSTITUT NATIONAL**
POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE (I.N.P.T.)
Place des Hauts-Murats B.P. 354
F-31006 Toulouse Cédex (FR)
Titulaire : **GACHES CHIMIE S.A.**
Avenue de la Gare, "La Cousquille"
F-31320 Escalquens (FR)

Titulaire : **CHAMBRE SYNDICALE DES**
PATRONS MEGISSIERS (Syndicat
Professionnel)

Maison du Cuir, La Rigaudié
F-81300 Graulhet (FR)

Titulaire : **CHAMBRE SYNDICALE DE**
L'INDUSTRIE DU CUIR DE MAZAMET
38, boulevard Soult
F-81200 Mazamet (FR)

⑦② Inventeur : **Silvestre, Francoise**
1, Rond-Point de la Palombière
F-31520 Ramonville Saint Agne (FR)

Inventeur : **Godawa, Christine**
8, rue Saint-Michel

F-31400 Toulouse (FR)

Inventeur : **Delmas, Michel**

6, allée des Amazones
F-31320 Auzeville Tolosane (FR)

Inventeur : **Gaset, Antoine**

75, allée de Brienne
F-31000 Toulouse (FR)

⑦④ Mandataire : **Barre, Philippe**
Cabinet Barre-Gatti-Laforgue 95 rue des
Amidonniers
F-31069 Toulouse Cédex (FR)

EP 0 408 097 B1

Il est rappelé que : Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

L'invention concerne un procédé de tannage de peaux brutes acidifiées ou de déchets de peaux brutes acidifiées ; elle vise à fournir un cuir de qualités améliorées, bénéficiant notamment d'une meilleure fixation des agents tannants. Elle s'applique en particulier aux peaux d'ovins, de bovins, de porcs, de moutons, de caprins (préférentiellement peaux délainées mais aussi, le cas échéant, peaux lainées).

On sait que les peaux sont traditionnellement traitées pour obtenir des cuirs en les soumettant à un picklage, un dégraissage et un tannage, suivis d'opérations diverses de finition (nourriture, teinture, séchage). Le dégraissage est généralement exécuté au moyen de bains aqueux contenant des tensio-actifs qui permettent d'extraire les graisses ; ces bains sont élaborés au moyen de coupes pétrolières légères. Le tannage est ensuite réalisé de façon traditionnelle au moyen de bains aqueux de sel de chrome.

On obtient par ce procédé traditionnel de bonnes qualités de cuir ; toutefois, ce procédé comporte deux inconvénients très graves. En premier lieu, on constate que les bains de tannage ne sont jamais totalement épuisés en chrome, ce qui conduit à des rejets de bains contenant des quantités notables de chrome (de l'ordre de 30 % par rapport aux quantités introduites). Or, le chrome est un agent polluant extrêmement toxique et les rejets doivent réglementairement subir des traitements d'élimination du chrome qui sont très onéreux et n'autorisent pas une récupération directe du chrome. De plus, on observe au cours des opérations de finition qui suivent le tannage des peaux (en particulier au cours des opérations de teinture) des relargages de chrome qui polluent les bains et nécessitent des traitements d'élimination comme les bains de tannage.

Par ailleurs, les publications : "P.L. BARTLETT et al., J. Am. Leather Chem. Ass. VOL. 75 1980, p 190-199 Use of Fluorocarbon 113 in the processing of leather" et "P.L. BARTLETT et al., J.A.L.C.A., VOL. 72 1977, p 467-474 Energy reduction through solvent processing of leather" décrivent un processus de fabrication de cuir dans lequel le tannage est réalisé au moyen d'un bain mixte soit eau/trichloro-1,1,2 trifluoro-1,2,2 éthane/méthanol soit eau/trichloro-1,1,2 trifluoro-1,2,2 éthane, bain dans lequel est dissous un sel de chrome. Comme cela est indiqué dans ces publications, la présence de la phase trichloro-1,1,2 trifluoro-1,2,2 éthane permet d'atteindre une concentration plus grande du chrome dissous dans l'eau, à quantité égale de chrome dans l'ensemble du bain ; d'après les auteurs de ces publications, cette concentration plus grande dans la phase aqueuse conduit à un effet d'accélération de la pénétration du chrome dans la peau. Aucune indication quant aux rejets n'est donnée dans ces publications. Les expérimentations effectuées par les inventeurs de la présente inven-

tion, dans les conditions indiquées dans ces publications, ont conduit à des rejets de chrome dans les bains du même ordre que ceux du procédé traditionnel. Ce procédé ne résout donc pas le problème sus-évoqué des rejets de chrome et, à la connaissance des inventeurs, n'est pas mis en pratique à l'heure actuelle.

Par ailleurs, la publication : "WEI QING-YUAN J. Soc. Leather Tech. Chem. Vol. 71 1987 p 195-198 Dry tannage in solvent media" décrit un procédé de tannage dit "compact", dans lequel l'on mélange le sel de chrome dans un milieu d'hydrocarbure (kérosène ou mélange d'hydrocarbures saturés à plus longues chaînes) ; pour limiter les rejets de chrome provenant du bain de tannage, l'auteur propose d'effectuer dans le même bain toutes les opérations de traitement du cuir qui suivent le tannage : neutralisation, teinture, nourriture, finissage. Il est dit dans cette publication (p 197 colonne 1 sous la table III) que l'effet de tannage se poursuit ainsi après le tannage proprement dit et que le chrome résiduel du bain de tannage continue à agir sur le cuir au cours de ce procédé "compact". En conséquence, ce procédé évite de produire des rejets après chaque opération du traitement, mais ne résout pas le problème des rejets de chrome : en effet, ces rejets se retrouvent à la dernière étape et sont très importants ; à cet égard, cette publication indique (p 197 1ère colonne, avant-dernier paragraphe) : "Les résultats montrent que 45,24 % du chrome est fixé sur la peau et que 54,76 % est resté au fond du récipient". En outre, les essais évoqués dans cette publication ont été effectués sur de petits fragments de peau, et il paraît douteux que la qualité d'un tel traitement "compact" où tous les réactifs sont mélangés dans un même bain puisse être satisfaisante lorsque sont traitées des peaux entières.

Par ailleurs, le brevet US 4.039.281 fait état d'un procédé de tannage consistant à préparer un bain de tannage au moyen d'un solvant organique non miscible à l'eau dans lequel sont introduits successivement un agent de tannage minéral et un agent de tannage synthétique. Les peaux sont essorées par centrifugation pour ramener leur taux d'hydratation à une valeur très faible. La durée de contact des peaux avec le bain de tannage est comprise entre 50 minutes et 105 minutes, un agent de neutralisation étant ajouté dans certains exemples. En fin de tannage, le solvant organique est pompé pour procéder immédiatement aux traitements ultérieurs dans la même cuve (nourriture, teinture...). Ce procédé se caractérise donc par :

- . l'utilisation d'une succession d'agents de tannage minéral et synthétique,
- . des conditions de très faible hydratation des peaux,
- . une durée de tannage très courte,
- . une absence de basification contrôlée du bain de tannage,

. un traitement ultérieur des peaux aussitôt après tannage.

D'après ce brevet, ces conditions réduisent les rejets d'agents tannants (col. 2 ligne 16 à 19).

Les inventeurs ont découvert que, de façon inattendue, il était possible de supprimer rigoureusement les rejets d'agents de tannage (aussi bien dans les bains de tannage que, au cours des opérations ultérieures, par relargage) en utilisant de nouvelles conditions de mise en oeuvre caractérisées par :

- l'utilisation d'un agent de tannage minéral unique à base d'un composé métallique (et non d'une succession d'agents minéral et synthétique),
- une hydratation contrôlée de la peau, plus importante que dans le brevet sus-évoqué,
- une basification progressive et contrôlée des peaux dans le bain de tannage, avec une durée de mise en contact beaucoup plus longue (plus du double),
- une période de repos suivant le tannage.

Le procédé de l'invention se propose donc de réaliser un tannage de peaux brutes acidifiées (ou déchets de peaux brutes acidifiées) en épuisant totalement les bains de tannage et en obtenant une fixation de l'agent de tannage propre à éviter tout relargage ultérieur.

Le procédé conforme à la présente invention consiste :

- (a) à préparer un bain liquide organique, insoluble à l'eau et chimiquement inerte vis-à-vis de la peau et des agents de tannage minéraux,
- (b) à mettre en suspension dans ledit bain organique un agent de tannage minéral à base d'un composé métallique,
- (c) à ajuster le taux d'hydratation des peaux dans une plage comprise entre :

- . un seuil minimal de 200 % (poids d'eau rapporté au poids sec de peau) à partir duquel l'ensemble des fibres de la peau est imprégné d'eau avec création au coeur et en surface d'une porosité homogène par solvata-tion et gonflement des fibres,
- . et un seuil maximal correspondant à la limite de rétention totale de l'eau dans la structure de la peau par affinité hydrophile des fibres,

(d) à mettre en contact les peaux ainsi hydratées dans le bain organique contenant l'agent de tannage pendant une durée au moins égale à 4 heures, et au cours de cette mise en contact, à introduire lentement dans le bain une base ayant une force basique pKa comprise entre 3,5 et 7, dans des conditions propres à conserver un taux d'hydratation des peaux compris entre les seuils minimum et maximum précités, ladite base étant introduite de façon à augmenter progressivement le pH de l'eau retenue dans la peau jusqu'à une

valeur finale comprise entre :

- . un seuil minimal correspondant à la limite de réticulation totale du composé métallique,
- . et un seuil maximal correspondant à l'apparition du phénomène de crispation des peaux, ou au pH de précipitation du composé métallique dans l'eau,

(e) à retirer les peaux du bain et à les laisser reposer pendant au moins 24 heures.

L'on a pu constater que la combinaison de ces caractéristiques permet d'obtenir des cuirs d'excellentes qualités, en bénéficiant d'un épuisement total des bains de tannage, sans aucune tendance à relargage lors des opérations ultérieures (nourriture, teinture, finissage...). Ce résultat est remarquable et inattendu puisque, à ce jour, aucun procédé ne permet de combiner :

- . une fixation de l'agent de tannage suffisante pour supprimer tout risque de relargage dans les opérations ultérieures,
- . un épuisement total des bains de tannage,
- . l'obtention d'un cuir de bonne qualité.

Ainsi le procédé de l'invention apporte une solution radicale au problème de pollution par les rejets d'agents de tannage métalliques telle que le chrome. Ce résultat semble en partie pouvoir s'expliquer par la combinaison des phénomènes suivants. Le taux d'hydratation des peaux est suffisant pour gonfler les fibres de façon homogène sur toute la surface, mais assez réduit pour éviter un passage d'eau dans le bain organique. L'agent de tannage minéral, seul en suspension dans le bain organique exempt d'eau, est attiré vers la peau humide en raison de son affinité pour l'eau, se solubilise dans l'eau d'hydratation retenue par chaque peau et diffuse jusqu'au coeur de celle-ci de façon homogène. Ainsi, la dissolution de cet agent de tannage s'effectue uniquement à l'intérieur de la peau. La lente basification développe, de façon homogène, les liaisons agent métallique/protéine, de façon à obtenir une fixation de bonne qualité, uniforme et non réversible ; une lente olification des complexes d'agents métalliques (augmentation de taille) se produit et entraîne une réticulation lente avec les protéines de la peau, ce qui explique l'absence complète de relargage.

Le seuil maximal d'hydratation des peaux (correspondant à la limite de rétention totale de l'eau) est fonction de l'espèce ; pour des peaux d'ovins ou de caprins, ce seuil est de 310 %.

Le procédé de l'invention peut être mis en oeuvre avec un sel ou un complexe de chrome, notamment sulfate de chrome. L'on introduit alors la base dans le bain de façon à augmenter le pH jusqu'à une valeur finale comprise entre un seuil minimal de 3,9 et un seuil maximal de 4,4 correspondant à l'apparition du phénomène de crispation des peaux. De préférence pour assurer une bonne réticulation du chrome avec

la protéine, la base est introduite progressivement de façon à obtenir une vitesse de basification $\frac{\Delta pH}{\Delta t}$ inférieure à 0,6 unité pH par heure. La quantité de sel ou de ou de complexe de chrome mise en suspension dans le bain est avantageusement telle que le rapport pondéral chrome/peau acidifiée soit comprise entre 0,7 % et 1,5 %.

Le procédé de l'invention peut également être mis en oeuvre avec d'autres agents de tannage métallique, en particulier avec un sel ou complexe d'aluminium, notamment sulfate d'aluminium. L'on introduit alors la base dans le bain de façon à augmenter le pH jusqu'à une valeur finale comprise entre un seuil minimal de 3,5 et un seuil maximal de 3,9 correspondant au pH de précipitation de l'aluminium. De préférence pour assurer une bonne réticulation de l'aluminium avec la protéine, la base est introduite progressivement de façon à obtenir une vitesse de basification $\frac{\Delta pH}{\Delta t}$ inférieure à 0,3 unité pH par heure. La quantité de sel ou complexe d'aluminium mise en suspension dans le bain est avantageusement telle que le rapport pondéral aluminium/peau acidifiée soit compris entre 0,3 % et 0,8 %.

Le bain organique peut être préparé à partir d'un composé des familles suivantes (anhydre ou sensiblement anhydre) : hydrocarbures halogénés en particulier trichloro-1,1,2 trifluoro-1,2,2 éthane, trichloro-1,1,1 éthane, tétrachloroéthylène, dichlorométhane ; hydrocarbures aliphatiques de C₆ à C₁₆.

Selon un mode de mise en oeuvre préféré, la base est introduite dans le bain sous forme de poudre cristallisée du groupe suivant : bicarbonate de sodium, formiate de sodium, acétate de sodium, phthalate de sodium, citrate de sodium.

Les conditions suivantes permettent d'associer aux performances déjà évoquées une bonne rentabilité économique du procédé :

(d) l'on met en contact les peaux dans le bain pendant une durée comprise entre 6 heures et 10 heures,

(e) après retrait, on laisse reposer les peaux pendant une durée comprise entre 24 et 96 heures.

En outre, l'on a pu constater que la qualité finale des cuirs obtenus était améliorée (souplesse, toucher...) en réalisant au préalable un dégraissage des peaux humides acidifiées par mise en présence d'un bain liquide à base de trichloro-1,1,2, trifluoro-1,2,2 éthane, exempt de tensio-actif. Ce dégraissage permet une réduction satisfaisante des quantités de graisses contenues dans la peau, le reliquat graisseux restant uniformément réparti dans les peaux. De plus, un tel dégraissage s'opère en l'absence de tensio-actifs, ce qui évite des rejets polluants de ces composés.

La description des exemples qui suivent en référence aux figures des dessins annexés, illustre le pro-

cédé de l'invention et ses performances ; sur ces dessins :

- la figure 1 est un diagramme fournissant pour l'exemple 3 les courbes d'épuisement (trait continu : A) et de relargage (traits discontinus : B) en fonction du taux d'hydratation des peaux.
- la figure 2 est un diagramme fournissant pour l'exemple 6 les courbes d'épuisement (trait continu : C) et de relargage (traits discontinus : D) en fonction du pH final de l'eau retenue dans les peaux.

EXEMPLE 1 : Conditions conformes au procédé de l'invention

On utilise 10 kg de peaux d'agneau humides acidifiées (picklées) et dégraissées à l'aide d'un bain liquide à base de trichloro-1,1,2 trifluoro-1,2,2 éthane, exempt de tensio-actif. A l'issue de ce dégraissage, les peaux contiennent environ 8 % en poids de graisse par rapport à la matière sèche.

On ajuste le taux d'hydratation des peaux à 250 % (rapporté au poids sec de peau) par remouillage à l'aide d'un bain de saumure à 8° Baumé pendant environ 1 heure à température ambiante.

Ces peaux sont ensuite mises en présence de 20 litres de trichloro-1,1,2 trifluoro-1,2,2 éthane dans lequel 6 % de sel de chrome (par rapport au poids de peaux picklées) ("Chromosal" vendu par "Bayer" : 33 % de basicité, 18 % en masse d'élément Cr) est en suspension ; ceci correspond à un poids de 1,08 % de chrome par rapport au poids initial de peaux. On basifie, après une heure d'agitation, en introduisant progressivement 1 % (en poids par rapport au poids de peaux picklées) de formiate de sodium (pKa = 3,8) pendant une durée de 1 heure. On additionne ensuite 0,25 % de NaHCO₃ (pKa = 6,52) toutes les demi-heures durant 4 heures. Le formiate et le bicarbonate de soude sont introduits sous forme de poudre. La vitesse moyenne de basification correspondante est d'environ 0,39 unité pH par heure.

Le pH final de l'eau retenue dans les peaux est de 4,15. On retire les peaux du bain de solvant et on les laisse au repos pendant 48 heures (peaux étendues empilées les unes sur les autres).

Le bain organique est ensuite analysé par observation directe, absorption atomique et analyse chimique élémentaire. On constate qu'il est rigoureusement exempt d'eau, d'agents de tannage et de produits de basification. Ce bain est récupéré et recyclé.

Les peaux tannées obtenues font l'objet d'une analyse visuelle et d'une analyse de chrome après la période de repos : le chrome est uniformément réparti et fixé, les peaux ayant une température de rétraction supérieure à 100° C, ce qui caractérise une bonne qualité de tannage. Ces peaux subissent ensuite une procédure traditionnelle en milieu aqueux de nourriture, teinture puis séchage, au cours de laquelle au-

cun relargage de Cr n'est observé (dosage par absorption atomique de l'élément dans les bains successifs).

Des tests visuels, au toucher et de résistance mécanique (arrachement et déchirure) montrent que le cuir fini est de qualité mécanique équivalente et de qualité supérieure au toucher par rapport en cuir obtenu par un procédé de tannage traditionnel.

EXEMPLE 2 : Taux d'hydratation trop faible

La procédure expérimentale suivie est identique à celle de l'exemple 1 mais on part de peaux picklées à 150 % d'humidité.

A l'issue du tannage, le bain organique est exempt d'eau, d'agents de tannage et de produits de basification.

Par contre, au cours des opérations ultérieures, on observe un relargage de chrome (2 % par rapport à la quantité présente dans le cuir) dans les bains aqueux (teinture, nourriture...).

De plus, la qualité de cuir obtenu n'est pas satisfaisante en raison d'une répartition non uniforme du chrome.

EXEMPLE 3 : Taux d'hydratation variable

Une étude complète sur l'influence du taux d'hydratation de la peau a été réalisée selon une procédure identique à celle suivie dans les exemples 1 et 2 mais en faisant varier le taux d'hydratation. Les résultats de cette étude sont reportés à la figure 1 : courbe A d'épuisement du bain de tannage et courbe B de relargage de chrome.

Il ressort qu'il existe une zone d'humidité (zone hachurée) dans laquelle il est nécessaire de situer pour obtenir, à la fois :

- un épuisement total du bain de tannage,
- une absence totale de relargage lors des opérations de traitement ultérieur (nourriture, teinture...),
- une qualité de cuir au moins équivalente à celle obtenue par un procédé de tannage traditionnel.

EXEMPLE 4 : pH final trop élevé

La procédure expérimentale suivie est identique à celle de l'exemple 1 en partant de peaux picklées à 270 % d'humidité.

Ces peaux sont mises en présence de 20 litres de trichloro-1,1,2 trifluoro-1,2,2 éthane dans lequel 6 % de sel de chrome est en suspension. Après 1 heure d'agitation, on basifie en introduisant progressivement 1 % de formiate de sodium durant 1 heure puis 0,375 % d'hydrogénocarbonate de sodium toutes les demi-heures durant 4 heures. Les bases sont introduites sous forme de poudre (vitesse de basification

de 0,56 pH par heure).

Le pH final de l'eau retenue dans les peaux est de 5. On retire les peaux du bain de solvant et on les laisse au repos pendant 48 heures.

Le bain organique est exempt d'eau, de produits de tannage et de basification.

Dans ce cas, le cuir fini obtenu est de mauvaise qualité. Son aspect et sa souplesse ne sont pas corrects en raison d'un phénomène de crispation (resserrement des fibres de la peau).

EXEMPLE 5 : pH final trop faible

La procédure expérimentale suivie est identique à celle de l'exemple 1, en partant de peaux picklées à 280 % d'humidité.

Ces peaux sont mises en présence de 20 litres de trichloro-1,1,2 trifluoro-1,2,2 éthane dans lequel 6 % de sel de chrome est en suspension. Après une heure d'agitation, on basifie en introduisant progressivement 1 % de formiate de sodium durant une heure puis 0,1875 % de NaHCO_3 toutes les demi-heures durant 4 heures. Les bases sont introduites en poudre (vitesse de basification égale à 0,28 unité de pH par heure).

Le pH final de l'eau retenue dans les peaux est de 3,6. On retire les peaux du bain de solvant et on les laisse au repos pendant 48 heures.

Le bain organique contient une faible quantité d'eau dans laquelle est dissoute une petite fraction de produits de tannage, d'où un épuisement non total du bain de tannage (taux d'épuisement de l'ordre de 80 %).

Ces peaux subissent ensuite une procédure traditionnelle en milieu aqueux de nourriture, teinture puis séchage, au cours de laquelle on observe un relargage de chrome (compris entre 2 et 3 % du chrome contenu dans la peau).

EXEMPLE 6 : Variation du pH final

Une étude complète sur l'influence de la basification a été réalisée selon une procédure identique à celle suivie dans l'exemple 1, mais en faisant varier la valeur du pH final. Les résultats de cette étude sont reportés à la figure 2 : courbe C d'épuisement du bain et courbe D de relargage du chrome). Il ressort qu'il existe une zone de pH (zone hachurée) dans laquelle il est nécessaire de se situer pour obtenir à la fois :

- un épuisement total du bain de tannage,
- une absence de relargage lors des opérations de traitement ultérieur (nourriture, teinture...),
- une qualité de cuir au moins équivalente à celle obtenue par un procédé de tannage traditionnel.

A gauche de la zone hachurée, on observe des phénomènes de non-épuisement du bain et de relargage de chrome ; à droite, on observe une crispation

du cuir et on obtient une qualité non satisfaisante.

EXEMPLE 7 : Durée trop courte

La procédure expérimentale suivie est identique à celle de l'exemple 1. On part de peaux picklées à 250 % d'humidité.

Les peaux sont mises en présence de trichloro-1,1,2 trifluoro-1,1,2 éthane dans lequel 6 % de sel de chrome est en suspension. Après une heure d'agitation, on basifie en introduisant simultanément et progressivement 1 % de formiate de sodium et 2 % d'hydrogénocarbonate de sodium durant 1h30.

Le pH final de l'eau retenue dans les peaux est de 4,01. On retire les peaux du bain de solvant et on les laisse au repos pendant 48 heures.

Le bain organique est exempt d'eau, d'agents de tannage de produits de basification.

Lors des étapes ultérieures de nourriture et teinture en bain aqueux, on observe un léger relargage de chrome (2 à 3 % de chrome).

Le cuir obtenu n'est pas de très bonne qualité. Son aspect et sa souplesse ne sont pas corrects en raison d'un léger phénomène de crispation.

EXEMPLE 8 : Basification non optimale (trop rapide)

La procédure expérimentale suivie est identique à celle de l'exemple 1, en partant de peaux picklées à 300 % d'humidité.

Les peaux sont mises en présence de 20 litres de trichloro-1,1,2 trifluoro-1,2,2 éthane dans lequel 6 % de sel de chrome est en suspension. Après une heure d'agitation, on basifie en introduisant en une seule fois 1 % de formiate de sodium. On poursuit l'agitation durant 1 heure puis on additionne en une seule fois 2 % d'hydrogénocarbonate de sodium (vitesse de basification égale à 2 unités pH par heure). On laisse agiter pendant 4 heures. Le pH final de l'eau retenue dans les peaux est de 4,12. On retire les peaux du bain de solvant et on les laisse au repos pendant 48 heures.

Le bain organique est exempt d'eau, d'agents de tannage et de produits de basification.

Les peaux subissent ensuite une procédure traditionnelle en milieu aqueux de nourriture, teinture puis séchage, au cours de laquelle aucun relargage de Cr n'est observé.

Mais le cuir obtenu est de mauvaise qualité. Son aspect et sa souplesse ne sont pas entièrement satisfaisants en raison d'un léger phénomène de crispation dû à une variation brutale du pH lors de la basification.

EXEMPLE 9 : Absence de repos

La procédure expérimentale suivie est identique

à celle de l'exemple 1, en partant de peaux picklées à 280 % d'humidité.

Les peaux sont mises en présence de trichloro-1,1,2 trifluoro-1,2,2 éthane dans lequel 6 % de sel de chrome est en suspension. Après une heure d'agitation, on basifie en introduisant progressivement 1 % de formiate de sodium pendant une durée de 1 heure. On additionne ensuite 0,25 % d'hydrogénocarbonate de sodium toutes les demi-heures durant 4 heures. Les bases sont introduites sous forme de poudre.

Le pH final de l'eau retenue dans les peaux est de 4,11.

On retire les peaux du bain et elles subissent immédiatement une procédure en milieu aqueux de nourriture, teinture puis séchage. Lors de ces étapes ultérieures, on observe un relargage important du chrome contenu dans la peau (10-20 %).

Le cuir fini obtenu est de mauvaise qualité. On obtient des peaux creuses dont le toucher n'est pas correct.

EXEMPLE 10 : Solvant différent

La procédure expérimentale suivie est identique à celle de l'exemple 1, en partant de peaux picklées à 300 % d'humidité.

Les peaux sont mises en présence de 20 litres de trichloro-1,1,1 éthane dans lequel 6 % de sel de chrome ainsi que 1 % de formiate de sodium sont en suspension. Après deux heures d'agitation, on additionne 0,375 % de phthalate de sodium (pKa = 5,51) toutes les demi-heures durant quatre heures. Le phthalate est introduit sous forme de poudre (vitesse de basification : 0,4 unité pH par heure).

Le pH final de l'eau retenue dans les peaux est de 4,13. On retire les peaux du bain de solvant et on les laisse au repos pendant 48 heures.

Le bain organique est exempt d'eau, d'agents de tannage et de produits de basification.

Les peaux tannées obtenues, sur lesquelles le chrome est uniformément réparti et totalement fixé, ont une température de rétraction supérieure à 100° C. Aucun relargage de Cr n'est observé lors des étapes ultérieures en milieu aqueux.

Le cuir final est de qualité au moins équivalente à celle obtenue selon un procédé de tannage traditionnel.

EXEMPLE 11 : Peaux de chèvre

La procédure expérimentale suivie est identique à celle de l'exemple 1, mais on part de peaux de chèvres humides, acidifiées et dégraissées avec un taux d'hydratation des peaux ajusté à 250 % par remouillage à l'aide d'un bain de saumure.

Le pH final de l'eau retenue dans les peaux est de 4,17. On laisse les peaux au repos pendant 48 heures.

On obtient les mêmes résultats que pour l'exemple 1, à savoir :

- un épuisement total du bain de tannage,
- une absence totale de relargage lors des opérations de traitement ultérieur (nourriture, teinture...),
- une qualité de cuir au moins équivalente à celle obtenue selon un procédé traditionnel de tannage.

EXEMPLE 12 : Agent de tannage : sulfate d'aluminium

On utilise 5 kg de peaux d'agneaux humides acidifiées et dégraissées à l'aide d'un bain liquide à base de trichloro-1,1,2 trifluoro-1,2,2 éthane exempt de tensio-actif.

On ajuste le taux d'hydratation des peaux à 280 % par rapport au poids sec par remouillage à l'aide d'un bain de saumure à 8° B pendant environ 1 heure à température ambiante. Au cours de cette opération, le pH est amené de 2,0 à 2,9 par addition de 1 % de formiate de sodium.

Les peaux sont mises en présence de 10 litres de trichloro-1,1,1 éthane dans lequel 10 % de sel d'aluminium (sulfate à 8,6 % en masse d'élément d'aluminium) est en suspension ; ceci correspond à un poids de 0,86 % d'Al par rapport aux poids de peaux initiales.

On basifie immédiatement en introduisant progressivement pendant 2 heures, 1 % d'acétate de sodium. On additionne ensuite 0,25 % de bicarbonate de sodium toutes les 30 minutes pendant 4 heures. L'acétate et le bicarbonate de sodium sont introduits sous forme de poudre. Le pH final de l'eau dans la peau est de 3,9 et la vitesse moyenne de basification de 0,17 unité pH par heure.

On retire les peaux du bain de solvant et on les laisse au repos pendant 48 heures.

Le bain organique est exempt d'eau, d'agents de tannage et de produits de basification.

On n'observe pas de relargage d'aluminium au cours des opérations ultérieures en bain aqueux : retannage végétal, nourriture, teinture.

Le cuir fini est de qualité au moins équivalente à celle obtenue selon un procédé de tannage traditionnel.

EXEMPLE 13 : pH final trop élevé

La procédure expérimentale suivie est identique à celle de l'exemple 12, mais une quantité de 0,35 % de bicarbonate de sodium est ajoutée toutes les demi-heures pendant 4 heures.

Le pH final de l'eau retenue dans les peaux est de 4,5 (vitesse de basification : 0,25 unité pH par heure).

Le bain organique est exempt d'eau mais on note

la présence d'un précipité d'hydroxyde d'aluminium en suspension, et l'aluminium n'est pas fixé en totalité sur la peau.

On observe un léger relargage d'aluminium au cours des opérations ultérieures.

Revendications

1. Procédé de tannage de peaux brutes acidifiées (ou déchets de peaux brutes acidifiées), caractérisé en ce qu'il consiste :

(a) à préparer un bain liquide organique, insoluble à l'eau et chimiquement inerte vis-à-vis de la peau et des agents de tannage minéraux,

(b) à mettre en suspension dans ledit bain organique un agent de tannage minéral à base d'un composé métallique,

(c) à ajuster le taux d'hydratation des peaux dans une plage comprise entre :

- . un seuil minimal de 200 % (poids d'eau rapporté au poids sec de peau) à partir duquel l'ensemble des fibres de la peau est imprégné d'eau avec création au coeur et en surface d'une porosité homogène par solvation et gonflement des fibres,

- . et un seuil maximal correspondant à la limite de rétention totale de l'eau dans la structure de la peau par affinité hydrophile des fibres,

(d) à mettre en contact les peaux ainsi hydratées dans le bain organique contenant l'agent de tannage pendant une durée au moins égale à 4 heures, et au cours de cette mise en contact, à introduire lentement dans le bain une base ayant une force basique pKa comprise entre 3,5 et 7, dans des conditions propres à conserver un taux d'hydratation des peaux compris entre les seuils minimum et maximum précités, ladite base étant introduite de façon à augmenter progressivement le pH de l'eau retenue dans la peau jusqu'à une valeur finale comprise entre :

- . un seuil minimal correspondant à la limite de réticulation totale du composé métallique,
- . et un seuil maximal correspondant à l'apparition du phénomène de crispation des peaux, ou au pH de précipitation du composé métallique dans l'eau,

(e) à retirer les peaux du bain et à les laisser reposer pendant au moins 24 heures.

2. Procédé de tannage selon la revendication 1, caractérisé en ce que :

(b) l'on met en suspension dans le bain orga-

- nique un sel ou un complexe de chrome, notamment sulfate de chrome,
(d) l'on introduit la base dans le bain de façon à augmenter le pH jusqu'à une valeur finale comprise entre un seuil minimal de 3,9 et un seuil maximal de 4,4 correspondant à l'apparition du phénomène de crispation des peaux.
3. Procédé de tannage selon la revendication 2, caractérisé en ce que (b) l'on met en suspension dans le bain organique une quantité de sel ou complexe de chrome telle que le rapport pondéral chrome/peau acidifiée soit compris entre 0,7 % et 1,5 %.
4. Procédé selon l'une des revendications 2 ou 3, caractérisé en ce que (d) la base est introduite progressivement de façon à obtenir une vitesse de basification $\frac{\Delta pH}{\Delta t}$ inférieure à 0,6 unité pH par heure.
5. Procédé de tannage selon la revendication 1, caractérisé en ce que :
(b) l'on met en suspension dans le bain organique un sel ou complexe d'aluminium, notamment sulfate d'aluminium,
(d) l'on introduit la base dans le bain de façon à augmenter le pH jusqu'à une valeur finale comprise entre un seuil minimal de 3,5 et un seuil maximal de 3,9 correspondant au pH de précipitation de l'aluminium.
6. Procédé de tannage selon la revendication 5, caractérisé en ce que (b) l'on met en suspension dans le bain organique une quantité de sel ou complexe d'aluminium telle que le rapport pondéral aluminium/peau acidifiée soit compris entre 0,3 % et 0,8 %.
7. Procédé selon l'une des revendications 5 ou 6, caractérisé en ce que (d) la base est introduite progressivement de façon à obtenir une vitesse de basification $\frac{\Delta pH}{\Delta t}$ inférieure à 0,3 unité pH par heure.
8. Procédé de tannage selon l'une des revendications 1, 2, 3, 4, 5, 6 ou 7, dans lequel (a) l'on prépare le bain organique à partir d'un composé anhydre des familles suivantes : hydrocarbures halogénés en particulier trichloro-1,1,2 trifluoro-1,2,2 éthane, trichloro-1,1,1 éthane, tétrachloréthylène, dichlorométhane ; hydrocarbures aliphatiques de C₆ à C₁₆.
9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8 en vue de tannage de peaux d'ovins ou de caprins,
- caractérisé en ce que (c) l'on ajuste le taux d'hydratation des peaux dans une plage comprise entre le seuil minimal de 200 % et un seuil maximal de 310 % correspondant à la limite de rétention totale de l'eau des peaux d'ovins ou de caprins.
10. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel (d) l'on introduit dans le bain une base sous forme de poudre cristallisée du groupe suivant : bicarbonate de sodium, formiate de sodium, acétate de sodium, phthalate de sodium, citrate de sodium.
11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que :
(d) l'on met en contact les peaux dans le bain pendant une durée comprise entre 6 heures et 10 heures,
(e) après retrait, on laisse reposer les peaux pendant une durée comprise entre 24 et 96 heures.
12. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on réalise au préalable un dégraissage des peaux humides acidifiées en les mettant en présence d'un bain liquide à base de trichloro-1,1,2, trifluoro-1,2,2 éthane, exempt de tensio-actifs.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Gerben von angesäuerten Rohhäuten (oder von Abfällen von angesäuerten Rohhäuten), dadurch gekennzeichnet, daß es darin besteht, daß:
- (a) ein flüssiges organisches Bad bereitet wird, das wasserunlöslich und gegenüber der Haut und den mineralischen Gerbstoffen chemisch inert ist,
- (b) im besagten organischen Bad ein mineralischer Gerbstoff auf der Grundlage einer Metallverbindung aufgeschlämmt wird,
- (c) der Hydratisierungsgrad der Häute in einem Bereich eingestellt wird zwischen:
- . einer Untergrenze von 200 % (Wassergewicht bezogen auf das Trockengewicht der Haut), über der alle Fasern der Haut mit Wasser imprägniert sind, mit Schaffung einer homogenen Porosität im Kern und an der Oberfläche durch Solvation und Quellen der Fasern,
 - . und einer Obergrenze, die der Gesamtspeichergrenze von Wasser in der Struktur der Haut durch hydrophile Affinität der Fasern entspricht,
- (d) die auf diese Weise hydratisierten Häute mit dem organischen, Gerbstoffe enthalten-

- den Bad in einem Zeitraum, der mindestens 4 Stunden beträgt, in Kontakt gebracht werden, und während dieses Kontaktes langsam eine Base in das Bad hineingegeben wird, die eine basische Stärke kPa zwischen 3,5 und 7 hat, und zwar unter Bedingungen, die geeignet sind, daß ein Hydratisierungsgrad der Häute zwischen den weiter oben genannten Unter- und Obergrenzen beibehalten wird, wobei die besagte Base so hineingegeben wird, daß der pH-Wert des in der Haut gespeicherten Wassers bis zu einem Endwert schrittweise gesteigert wird, wobei dieser Endwert liegt zwischen:
- . einer Untergrenze, die der Gesamtnetzungsgrenze der Metallverbindung entspricht,
 - . und einer Obergrenze, die dem Auftreten von Kräuselercheinungen der Häute oder dem Fällungs-pH-Wert der Metallverbindung in Wasser entspricht,
- (e) die Häute aus dem Bad genommen und sie mindestens 24 Stunden ruhengelassen werden.
2. Verfahren zum Gerben nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
- (b) im organischen Bad ein Chromsalz oder ein Chromkomplex, insbesondere Chromsulfat, aufgeschlämmt wird,
 - (d) die Base dem Bad auf eine solche Weise zugegeben wird, daß der pH-Wert bis zu einem Endwert zwischen einer Untergrenze von 3,9 und einer Obergrenze von 4,4, die dem Auftreten der Kräuselercheinungen der Häute entspricht, angehoben wird.
3. Verfahren zum Gerben nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß (b) im organischen Bad eine Menge an Chromsalz oder Chromkomplex aufgeschlämmt wird, die so groß ist, daß das Gewichtsverhältnis zwischen Chrom und angesäuerter Haut zwischen 0,7 % und 1,5 % liegt.
4. Verfahren nach Anspruch 2 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß (d) die Base nach und nach auf eine solche Weise zugegeben wird, daß eine Geschwindigkeit des Basischstellens $\frac{\Delta pH}{\Delta t}$ erreicht wird, die kleiner als 0,6 pH-Einheiten pro Stunde ist.
5. Verfahren zum Gerben nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
- (b) im organischen Bad ein Aluminiumsalz oder ein Aluminiumkomplex, insbesondere Aluminiumsulfat, aufgeschlämmt wird,
 - (d) die Base dem Bad auf eine solche Weise zugegeben wird, daß der pH-Wert bis zu einem Endwert zwischen einer Untergrenze von 3,5 und einer Obergrenze von 3,9, die dem Fällungs-pH-Wert von Aluminium entspricht, angehoben wird.
6. Verfahren zum Gerben nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß im organischen Bad eine Menge an Aluminiumsalz oder Aluminiumkomplex aufgeschlämmt wird, die so groß ist, daß das Gewichtsverhältnis zwischen Aluminium und angesäuerter Haut zwischen 0,3 % und 0,8 % liegt.
7. Verfahren nach Anspruch 5 und 6, dadurch gekennzeichnet, daß (d) die Base nach und nach auf eine solche Weise zugegeben wird, daß eine Geschwindigkeit des Basischstellens $\frac{\Delta pH}{\Delta t}$ erreicht wird, die kleiner als 0,3 pH-Einheiten pro Stunde ist.
8. Verfahren zum Gerben nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß (a) das organische Bad aus einer wasserfreien Verbindung der folgenden Familien hergestellt wird: Halogenkohlenwasserstoffe, insbesondere Trichlor-1,1,2-trifluor-1,2,2-ethan, Trichlor-1,1,1-ethan, Tetrachlorethylen, Dichlormethan; aliphatische Kohlenwasserstoffe von C₆ bis C₁₆.
9. Verfahren zum Gerben von Schaf- oder Ziegenhäuten nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß (c) der Hydratisierungsgrad der Häute in einem Bereich eingestellt wird, der zwischen einer Untergrenze von 200 % und einer Obergrenze von 310 % liegt, die der Gesamtspeichergrenze von Wasser in Schaf- oder Ziegenhäuten entspricht.
10. Verfahren nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß (d) in das Bad eine Base in Form eines kristallisierten Pulvers der folgenden Gruppe eingeführt wird: Natriumbicarbonat, Natriumformiat, Natriumacetat, Natriumphtalat, Natriumcitrat.
11. Verfahren nach Anspruch 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß:
- (d) die Häute mit dem Bad in einem Zeitraum zwischen 6 und 10 Stunden in Kontakt gebracht werden,
 - (e) nach dem Herausnehmen die Häute in einem Zeitraum zwischen 24 und 96 Stunden ruhengelassen werden.
12. Verfahren nach Anspruch 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die feuchten angesäuerten

Häute zuvor entfettet wurden, indem sie in ein Flüssigkeitsbad auf der Grundlage von Trichlor-1,1,2-trifluor-1,2,2-ethan, das keine grenzflächenaktiven Stoffe enthält, gegeben wurden.

5

Claims

1. A tanning process for acidified raw hide (or cuttings of acidified raw hide) characterized in that it consists :

10

- (a) in preparing an organic liquid bath, insoluble in water and chemically inert with respect to the hide and the mineral tanning agents,
- (b) in suspending in said organic bath a mineral tanning agent based on a metal compound,
- (c) in adjusting the rate of hydration of the hides in a range from :

15

- . a minimum threshold of 200 % (water weight in relation to the dry weight of a hide) from which all the hides fibres are impregnated with water, thereby producing a homogeneous porosity in the core and on the surface through solvation and swelling of the fibres,
- . to a maximum threshold corresponding to the limit of total water retention in the hide structure through hydrophilic affinity of the fibres,

20

25

- (d) in bringing the hides hydrated in this manner into contact within the organic bath containing the tanning agent for a period corresponding to at least 4 hours and, during this contact, in adding slowly to the bath a base having a pKa base strength ranging from 3.5 to 7, under conditions suitable for holding a rate of hydration of the hides comprised between the aforesaid minimum and maximum thresholds, with said base added in order to raise gradually the pH of the water retained in the hide up to a final value ranging

35

- . from a minimum threshold corresponding to the limit of total cross-linking of the metal compound,
- . to a maximum threshold corresponding to the appearance of the phenomenon of shrivelling of the hides, or to the precipitation pH of the metal compound in the water,

40

45

50

- (e) in removing the hides from the bath and in leaving them standing for at least 24 hours.

2. A tanning process according to claim 1, characterized in that :

55

- (b) a chromium salt or complex, especially chromium sulfate, is suspended in the organic bath,

- (d) the base is added to the bath in order to increase the pH up to a final value ranging from a minimum threshold of 3.9 to a maximum threshold of 4.4 corresponding to the appearance of the phenomenon of shrivelling of the hides.

3. A tanning process according to claim 2, characterized in that (b) a quantity of chromium salt or of chromium complex such as the chromium/acidified hide percentage by weight ratio ranging from 0.7 % to 1.5 %, is suspended in the organic bath.

4. A tanning process according to one of the claims 2 or 3, characterized in that (d) the base is added gradually in order to obtain a $\frac{\Delta \text{pH}}{\Delta t}$ basification velocity of less than 0.6 pH unit per hour.

5. A tanning process according to claim one, characterized in that :

- (b) an aluminium salt or complex, especially aluminium sulfate, is suspended in the organic bath,

- (d) the base is added to the bath in order to increase the pH up to a final value ranging from a minimum threshold of 3.5 to a maximum threshold of 3.9 corresponding to the precipitation pH of aluminium.

6. A tanning process according to claim 5, characterized in that (b) a quantity of aluminium salt or complex such as the aluminium/acidified hide percentage by weight ratio ranging from 0.3 % and 0.8 %, is suspended in the organic bath

7. A tanning process according to one of the claims 5 or 6, characterized in that (d) the base is added gradually in order to obtain a $\frac{\Delta \text{pH}}{\Delta t}$ basification velocity of less than 0.3 pH unit per hour.

8. A tanning process according to one of the claims 1, 2, 3, 4, 5, 6 or 7, in which (a) the organic bath is prepared from an anhydrous compound of the following families : halogene hydrocarbons, especially 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoro-ethane, 1,1,1-trichloro-ethane, tetrachloro-ethylene, dichloro-methane; C₆-C₁₆ aliphatic hydrocarbons.

9. A process according to one of the claims 1 to 8 in view of the tanning of sheep and goat hides, characterized in that (c) the rate of hydration of the hide is adjusted in a range comprised between a minimum threshold of 200 % and a maximum threshold of 310 %, corresponding to the limit of total water retention of the sheep and goat hides.

10. A process according to one of the preceding claims, in which (d) the base is added to the bath in the form of crystallized powder of the following group : sodium bicarbonate, sodium formiate, sodium acetate, sodium phthalate, sodium citrate. 5
11. A process according to one of the claims 1 to 10, characterized in that :
(d) the hides are brought into contact with the bath for a period ranging from 6 hours to 10 hours, 10
(e) after their removal the hides are allowed to stand for a period ranging from 24 to 96 hours. 15
12. A process according to one of the preceding claims, characterized in that the acidified raw hides are previously degreased by bringing them into the presence of a surfactant-free liquid bath based on 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroethane. 20

25

30

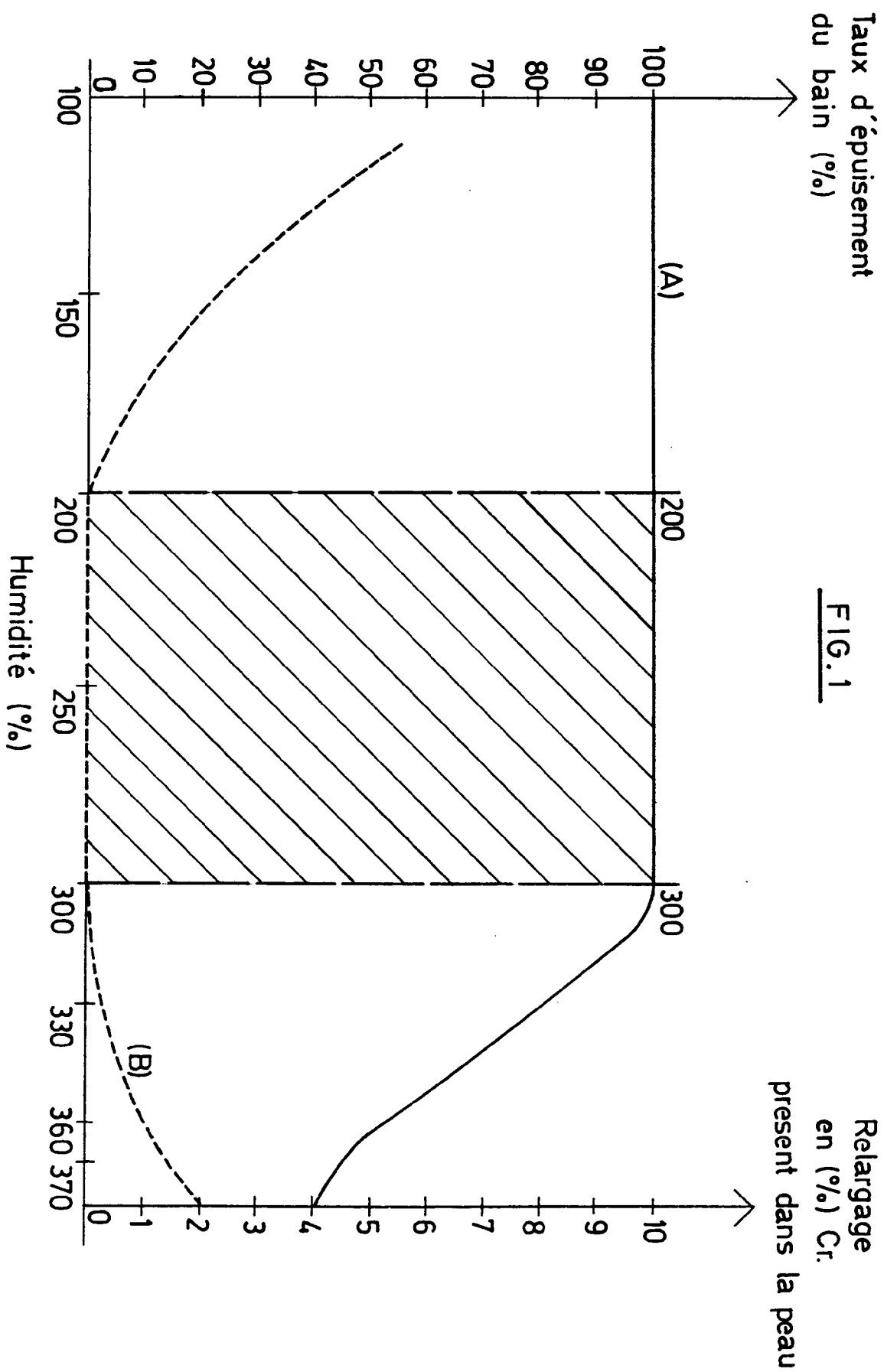
35

40

45

50

55



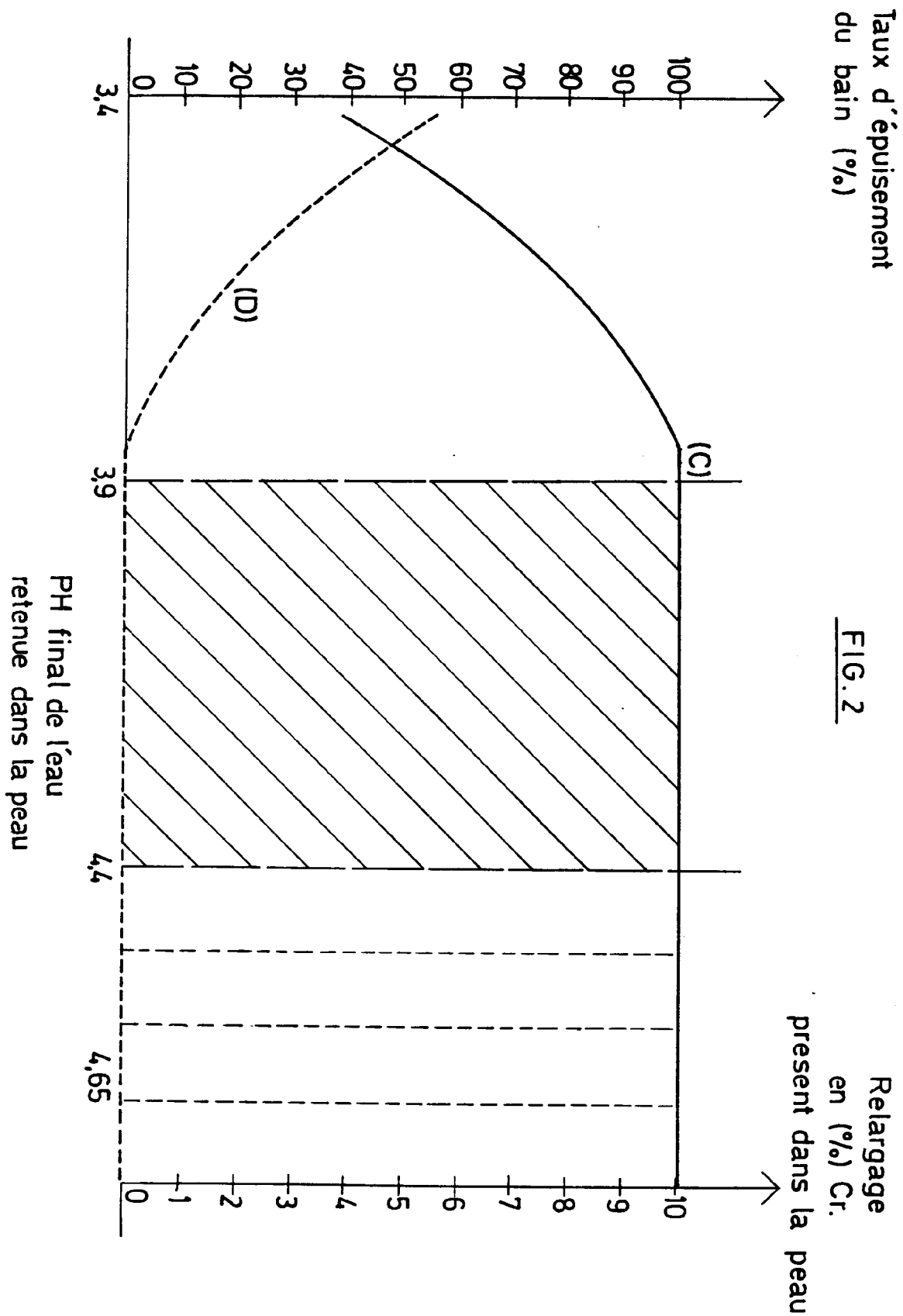


FIG. 2