(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Numéro de publication: **0 410 862 B1**

(12) FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication de fascicule du brevet: **05.07.95** (51) Int. Cl.[6]: **C14C 1/02**, C14C 1/08

(21) Numéro de dépôt: **90402108.6**

(22) Date de dépôt: **23.07.90**

(54) Procédé de traitement de peaux, et peaux obtenues.

(30) Priorité: **28.07.89 FR 8910195**

(43) Date de publication de la demande:
30.01.91 Bulletin 91/05

(45) Mention de la délivrance du brevet:
05.07.95 Bulletin 95/27

(84) Etats contractants désignés:
AT DE ES FR GB GR IT NL SE

(56) Documents cités:
EP-A- 0 037 224
US-A- 4 743 473

(73) Titulaire: **RHONE-POULENC CHIMIE**
25, Ouai Paul Doumer
F-92408 Courbevoie Cédex (FR)

(72) Inventeur: **Lemaire, Jacques**
7, rue Ambroise Paré
F-95520 Osny (FR)
Inventeur: **Gavend, Gérard**
5, Rue Longefer
F-69008 Lyon (FR)
Inventeur: **Vulliermet, Bernard**
25, rue de Montribloud
F-69009 Lyon (FR)

(74) Mandataire: **Esson, Jean-Pierre et al**
RHONE-POULENC CHIMIE,
Direction de la Propriété Industrielle,
25, quai Paul Doumer
F-92408 Courbevoie Cédex (FR)

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).

EP 0 410 862 B1

Description

La présente invention concerne un procédé de traitement de peaux et les peaux ainsi traitées.

Elle concerne plus particulièrement un traitement permettant d'assurer une meilleure conservation d'un point de vue biologique de celles-ci, notamment au cours du procédé d'élaboration de celles-ci avant ou après leur tannage.

Actuellement, les peaux sont généralement commercialisées sous différentes formes :

- à l'état brut (salé, saumuré, salé - sec et frais, etc ...)
- à l'état picklé (traitement par une solution d'acide fort en présence de sel)
- à l'état prétanné reversible (B.S.H. ou B.S.S., wet white, dry white, par exemple)
- à l'état tanné (par exemple par un traitement au chrome)
- à l'état semi-ouvré (appelé "stain")
- ou à l'état fini.

Ces peaux sont souvent transportées ou stockées dans des lieux non adaptés pour leur conservation, notamment les conditions d'humidité, de salubrité sont propices au développement d'une contamination bactérienne et/ou fongique des peaux. Les différentes solutions de traitement utilisées dans chaque étape de l'élaboration d'une peau peuvent présenter une action antibactérienne ou antifongique. Toutefois, celle-ci n'est pas suffisante pour assurer une protection suffisante.

Pour cela, il a déjà été proposé d'utiliser des produits ou compositions comprenant des composés à action antifongique ou anti-bactérienne tel que, par exemple, les tri ou pentachlorophénols, paraméthacrésol, orthophénylphénol et leurs sels de sodium, les dérivés du benzothiazole (par exemple, le TCMTB), les isothiazolones, les sels métalliques tels que les sels de zinc ou de cuivre.

Ces produits spécifiques présentent des inconvénients car ils sont généralement difficilement éliminables. Ainsi, si les peaux sont traitées avec de tels produits avant ou pendant les opérations de rivière, ceux-ci seront présents dans les déchets récupérés au cours de l'élaboration de la peau par exemple, l'écharnage. Ces déchets pollués ne peuvent être récupérés, notamment dans la fabrication du collagène.

Par ailleurs, ces produits spécifiques se retrouvent dans les eaux résiduaires de traitement des peaux provoquant une pollution non acceptable pour l'environnement. Ces produits peuvent également avoir un effet toxique pour les procédés de traitement des eaux résiduaires (traitement biologique) mis en oeuvre dans les stations d'épuration des eaux.

De plus, ces produits peuvent également être génants dans l'élaboration des peaux après tannage, par exemple.

L'invention a notamment pour objet de remédier à ces inconvénients en proposant un procédé de traitement des peaux pour les préserver des attaques fongiques ou bactériennes, susceptible d'être appliqué à tous les stades ou étapes du procédé d'élaboration d'une peau.

A cet effet, l'invention propose un procédé de traitement des peaux pour les préserver des attaques fongiques et/ou bactériennes consistant à traiter celles-ci avec un bain de traitement comprenant au moins un sel de lanthane ou de cérium.

Par sels de lanthane ou de cérium, on entend tout sel soluble dans l'eau tel que les sels minéraux comme les nitrates, chlorures, sulfates, par exemple, les sels organiques ou les sels organosulfoniques ou gluconates.

Il est connu d'utiliser des solutions de sels de lanthane ou de cerium comme antimicrobiens dans des compositions médicales, cosmétiques, de nettoyage (EP-A-0037224) ou pour la conservation du bois (US-A-4743473).

Selon une caractéristique préférée de l'invention, les sels de lanthane ou cérium sont des sels organiques dérivant d'un acide carboxylique vinylique tel que, par exemple, l'acide acrylique, l'acide méthacrylique.

Les sels préférés de l'invention sont les acrylates et méthacrylates de lanthane.

Les peaux sont traitées avec une quantité de lanthane ou cérium exprimé en oxyde comprise avantageusement entre 0,02 % et 1,25 %, de préférence entre 0,04 % et 1,25 %.

Ces pourcentages représentent la masse de composé par exemple de lanthane (exprimée en oxyde) ajoutée pour traiter 100 kg de peau en tripe. Par peau en tripe on entend une peau épilée et débarrassée des graisses et épiderme.

Les pourcentages donnés dans le texte ci-dessous expriment toujours la quantité de produit ajoutée pour traiter 100 kg de peau en tripe, sauf indication contraire.

Avantageusement quand le sel est un sel d'acide carboxylique vinylique, de l'acide carboxylique vinylique libre est ajoutée à la solution de traitement.

Selon une autre caractéristique de l'invention, la quantité d'anion vinylique ou d'acide vinylique exprimée en acide vinylique libre est avantageusement comprise entre 0,5 % et 5 % de peau en tripe, de préférence entre 1 % et 3 %.

Ce bain de traitement peut être utilisé seul ou en combinaison avec un bain de traitement de la peau, tel que par exemple les bains de picklage, tannage, ou de prétannage comme les bains BSH ou BSS, décrits par exemple dans le brevet français n° 2 610 643 du Centre Technique Cuir Chaussure et Maroquinerie.

Ce bain de traitement antifongique et antibactérien convient notamment pour traiter les peaux tannées afin de les préserver contre les moisissures endommageant l'aspect de celles-ci.

Ainsi le bain de traitement conforme à l'invention préserve les peaux contre l'attaque des champignons tels que par exemple l'aspergillus niger, le penicillium funiculosum, le rhizopus nigricans, le trichoderma viride ou les bactéries bacilus subtilis, escherichia coli.

Un autre avantage du procédé de l'invention réside dans le fait que l'agent de traitement ne se fixe pas de façon irréversible sur la fibre de la peau et donc peut être éliminé aisément par lavage.

Ainsi, les traitements ultérieurs de celle-ci ne seront pas altérés.

De plus, le lanthane ou le cérium ne sont pas nocifs et donc peuvent être rejetés dans les eaux résiduaires.

Par ailleurs, les monomères vinyliques (acryliques ou méthacryliques) résiduels sont facilement polymérisables, cette polymérisation inhibant l'effet gênant de ces monomères.

Le procédé de l'invention peut être mis en oeuvre par tout moyen connu et par exemple par l'imprégnation par un bain de traitement par passage dans un foulon.

L'invention a également pour objet des peaux traitées selon le procédé de l'invention et comprenant du lanthane et/ou du cérium.

Selon une autre caractéristique, les peaux traitées comprennent advantageusement de 0,02 % à 1,2 % de lanthane ou cérium exprimé par rapport au poids de matière sèche, c'est-à-dire après un séchage en étuve ventilée pendant 6 heures à 105 °C et une dessication à cette température à poids constant.

Les peaux traitées peuvent comprendre également des motifs vyniliques soit sous forme monomère, soit sous forme polymérisée.

D'autres détails, avantages et but de la présente invention apparaîtront plus clairement au vu des exemples donnés ci-dessous uniquement à titre indicatif.

- Une première série d'essais a été réalisée sur une peau de bovin complètement déchaulée.

Cette peau a été découpée en tranches d'un poids de 2000 grammes. Chaque tranche a été traitée par une solution acide de picklage dont la composition sera donnée ci-dessous :

- échantillon 1 essai témoin

  bain de picklage : 100 % d'eau ; 10 % de NaCl ; 1,5 % d'acide sulfurique ; pH = 2,8.

  Le traitement a duré 3 heures.

  Ces pourcentages expriment la masse de composé ajouté pour 100 kg de peau en tripe.

  Il en est de même pour les exemples suivants.

- échantillon 2

  bain de picklage : 100 % d'eau ; 10 % NaCl ; 1,5 % d'acide sulfurique ; 1,96 % de nitrate de lanthane (0,725 % en La_2O_3) ; pH = 4,0.

  Le traitement a duré 3 heures.

- échantillon 3

  Une solution d'acrylate de lanthane et d'acide acrylique contenant 172,8 g/l en La_2O_3 et 476,3 g/l en acide acrylique est additionnée dans un bain de picklage contenant 100 % d'eau et 10 % de sel pour obtenir une concentration en acide acrylique égale à 2 % en La_2O_3 égale à 0,725 %.

  La peau est traitée pendant 3 heures à un pH = 5,8.

Ces échantillons sont stockés dans une enceinte à 18-20 °C avec une humidité relative de 85 %.

Dans ces conditions de stockage, des taches de moisissure apparaissent sur l'échantillon 1 témoin après 18 jours de stockage tandis que les échantillons 2 et 3 ne présentent aucune évolution.

- Une deuxième série d'essais a été réalisée sur une peau de bovin picklée avec un bain de picklage comprenant 100 % d'eau, 5 % de NaCl, 1,5 % d'acide sulfurique.

La peau a été divisée en bandes qui ont été ensuite traitées par des bains de stabilisation pour obtenir des peaux B.S.H.

Ce traitement de stabilisation consiste à ajouter à la solution de picklage après neutralisation 2 % (poids en tripe) de polychlorosulfate d'aluminium (soit 0,16 % exprimée en Al_2O_3) sous forme d'une solution aqueuse présentant une basicité de 55 %, un taux de désulfatation de 82 % et une teneur en Al_2O_3 de 8,3 % obtenu selon le procédé décrit dans la demande de brevet européen n° 218487.

Au cours de ce traitement, un agent de traitement antifongique et/ou antiseptique a été ajouté au bain de stabilisation, avec neutralisation du bain pour obtenir un pH égal à environ 4.

- bande n°1

  Sans agent de traitement antifongique et/ou antiseptique.

- bande n°2

  Une solution contenant de l'acrylate de lanthane et de l'acide acrylique (172,8 g/ exprimé en La_2O_3 et 476,3 g en acide acrylique), de manière à avoir 0,4 % exprimé en La_2O_3 par rapport au poids de tripe (poids de peau).

- bande n°3

  23,8 g d'acrylate de lanthane sont ajoutés au bain de stabilisation pour avoir une teneur de 0,04 % exprimé en La_2O_3 par rapport au poids de tripe.

- bande n°4

  Un agent antiseptique classique commercialisé sous le nom commercial "Busan 30" est ajouté au bain de stabilisation pour avoir une concentration de 0,07 % par rapport au poids de tripe.

Ces différentes bandes sont stockées en chambre humide à une température de 18-20°C avec 85 % d'humidité.

Ainsi au bout de 11 semaines de stockage, seule la bande témoin n° 1 est envahie par les moisissures tant au niveau du cuir pleine épaisseur que de la fleur refendue.

Par ailleurs, une partie de ces bandes a été soumise à un traitement de tannage au chrome ou un tannage végétal.

Ces essais de tannages ont montré que le traitement des peaux avec un bain selon l'invention n'influe pas sur les conditions de tannage et les propriétés des peaux tannées obtenues.

Un dosage du lanthane sur les peaux BSH a montré que la teneur en lanthane par rapport à la matière sèche est de 0,07 % pour la bande 3 et de 0,46 % pour la bande 2.

Des essais de contamination de peaux par des moisissures ont été réalisés en boîte de PETRI, sur de petits échantillons de cuir ensemencés avec des cellules microbiennes, à raison de 1×10^5 cellules par cm^2 de cuir.

L'échantillon ainsi ensemencé est disposé dans un milieu gélosé coulé en boîte de PETRI et lui-même ensemencé avec la suspension de moisissures microbiennes correspondantes.

L'ensemble est mis à incuber à 30°C en étuve thermostatée.

Le développement des moisissures sur le cuir et le milieu gélosé est observe.

Dans une première série de tests, un cuir tanné avec des sels chromés, et appelé communément cuir "wet-blue" est imprégné avec une solution contenant un composé antibactérien soit conforme à l'invention, soit à titre de comparaison avec un composé connu et couramment employé, à savoir un dérivé du benzothiazole commercialisé sous le nom "BUSAN".

La teneur en lanthane, exprimé en oxyde de lanthane, ou la teneur en busan est de 0,4 %

Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-joint :

COMPOSITION ANTIBACTERIENNE	% ENVAHISSEMENT DE L'ECHANTILLON APRES				
	3 JOURS	6 JOURS	12 JOURS	16 JOURS	27 JOURS
—	50 %	100 %	100 %	100 %	100 %
XYLENE SULFONATE DE LANTHANE	10 %	60 %	80 %	80 %	80 %
GLUCONATE DE LANTHANE	5 %	60 %	80 %	80 %	80 %
SULFATE DE LANTHANE	5 %	80 %	80 %	100 %	100 %
ACRYLATE DE LANTHANE	0 %	5 %	40 %	40 %	60 %
ACRYLATE DE LANTHANE + ACIDE ACRYLIQUE	0 %	5 %	5 %	5 %	15 %
BUSAN	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %

Une autre série de tests a été réalisée selon le même protocole mais en utilisant des peaux prétannées avec une solution d'aluminium appelée peau BSH.

Ainsi, on a observé que la peau imprégnée par 0,4 % de lanthane (exprimé en $La_2\ 0_3$) avec de l'acrylate de lanthane est envahie à 75 % après 6 jours, et que celle imprégnée avec une solution d'acrylate de lanthane dans l'acide acrylique est envahie à 50 % après 10 jours et 75 % après 24 jours, tandis qu'une peau ne comprenant pas d'agents anti-bactériens est envahie à 100 % après 3 jours.

Ces tests ont également été réalisés avec des peaux ayant subi un tannage végétal. Ils ont montré que le mélange acrylate de lanthane et acide acrylique permet de retarder l'envahissement par les moisissures de quelques jours (6 jours environ), dans les conditions des tests, alors que ces peaux non traitées sont envahies très rapidement (1 jour).

Revendications

1. Procédé de traitement antifongique et antibactérien de peaux caractérisé en ce qu'il consiste à les traiter avec un bain de traitement comprenant au moins un sel de lanthane ou de cérium.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le sel de lanthane ou de cérium est un sel soluble ou dispersable dans l'eau choisi dans le groupe comprenant les nitrates, halogénures, sulfates, sels organiques.

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que les sels organiques de lanthane ou de cérium sont des sels d'acide carboxylique vinylique ou organosulfoniques, gluconates.

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que les sels d'acide carboxylique vinylique sont des sels d'acide acrylique, acide méthacrylique.

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le bain de traitement contient un acide carboxylique vinylique libre.

6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la masse de lanthane ou de cérium exprimée en oxyde ajoutée pour le traitement des peaux est comprise entre 0,02 % et 1,25 % de peau en tripe, de préférence entre 0,04 % et 1,25 %.

7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la masse d'anion carboxylate vinylique et/ou d'acide carboxylique vinylique exprimée en acide carboxylique vinylique libre ajoutée pour le traitement des peaux est comprise entre 0,5 et 5 % de peau en tripe, de préférence entre 1 % et 3 % de peau en tripe.

8. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le bain de traitement antifongique et antibactérien est utilisé en association avec un des bains de traitement des peaux.

9. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce qu'il consiste à traiter des peaux tannées ou prétannées.

10. Peaux caractérisées en ce qu'elles contiennent du lanthane ou du cérium.

11. Peaux selon la revendication 10 caractérisées en ce qu'elles contiennent des groupements vinyliques sous forme monomère ou polymérisée.

12. Peaux selon la revendication 10 ou 11 caractérisées en ce que la teneur en lanthane ou cérium exprimée en oxyde est comprise entre 0,04 % et 1,2 % par rapport à la matière sèche.

Claims

1. An antifungal and antibacteriai treatment method for hides, characterised in that it consists of treating them in a treatment bath comprising at least one lanthanum or cerium salt.

2. A method according to claim 1, characterised in that the lanthanum or cerium salt is a water soluble or dispersable salt selected from the group comprising nitrates, halides, sulphates and organic salts.

3. A method according to claim 2, characterised in that the organic lanthanum or cerium salts are vinyl or organosulphonic carboxylic acid salts or gluconates.

4. A method according to claim 3, characterised in that the vinyl carboxylic acid salts are salts of acrylic acid or methacrylic acid.

5. A method according to claim 4, characterised in that the treatment bath contains a free vinyl carboxylic acid.

6. A method according to any one of the preceding claims, characterised in that the weight of lanthanum or cerium, expressed as the oxide added for the hide treatment, is between 0.02% and 1.25% of pelt, preferably between 0.04% and 1.25%.

7. A method according to any one of the preceding claims, characterised in that the weight of the vinyl carboxylic anion and/or the vinyl carboxylic acid, expressed as free vinyl carboxylic acid added for the hide treatment, is between 0.5% and 5% of pelt, preferably between 1% and 3% of pelt.

8. A method according to any one of the preceding claims, characterised in that the antifungal and antibacerial treatment bath is used in combination with one of the hide treatment baths.

9. A method according to any one of the preceding claims, characterised in that it consists of treating tanned or partially tanned hides.

10. A hide, characterised in that it contains lanthanum or cerium.

11. A hide according to claim 10, characterised in that it contains vinyl groups in the monomeric or polymerised state.

12. A hide according to claim 10 or claim 11, characterised in that the lanthanum or cerium content, expressed as the oxide, is between 0.04% and 1.2% with respect to the dry matter.

Patentansprüche

1. Verfahren zur antifungischen und antibakteriellen Behandlung von Häuten, dadurch gekennzeichnet, daß es darin besteht, sie mit einem Behandlungsbad zu behandeln, das mindestens ein Salz des Lanthans oder des Cers umfaßt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Lanthansalz oder das Cersalz ein in Wasser lösliches oder dispergierbares Salz ist, ausgewählt aus der Gruppe umfassend Nitrate, Halogenide, Sulfate, organische Salze.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die organischen Salze des Lanthans oder Cers vinylische oder Carbonsäure- oder Organosulfonsäuresalze, Glukonate sind.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die vinylischen Carbonsäuresalze die Acrylsäuresalze, Methacrylsäuresalze sind.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Behandlungsbad eine freie vinylische Carbonsäure enthält.

6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die zur Behandlung der Häute hinzugegebene Menge an Lanthan oder Cer, ausgedrückt als Oxid, im Bereich zwischen 0,02 % und 1,25 % der Tripphaut liegt, vorzugsweise zwischen 0,04 % und 1,25 %.

7. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die zur Behandlung der Häute hinzugegebene Menge des vinylischen Carboxylatanions und/oder vinylischen Carboxylats, ausgedrückt als freie Carbonsäure, im Bereich zwischen 0,5 und 5 % der Tripphaut liegt, vorzugsweise zwischen 1 % und 3 % der Tripphaut.

8. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das antifungische und antibakterielle Behandlungsbad zusammen mit einem Behandlungsbad für Häute eingesetzt wird.

9. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es darin besteht, gegerbte oder vorgegerbte Häute zu behandeln.

10. Häute, dadurch gekennzeichnet, daß sie Lanthan oder Cer enthalten.

11. Häute nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß sie vinylische Gruppen in monomerer oder polymerer Form enthalten.

12. Häute nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Lanthan- oder Cergehalt, ausgedrückt als Oxid, im Bereich zwischen 0,04 % und 1,2 % im trockenen Material vorliegt.