



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Numéro de publication: **0 411 986 A1**

12

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

21 Numéro de dépôt: **90402109.4**

51 Int. Cl.⁵: **C14C 1/08**

22 Date de dépôt: **23.07.90**

30 Priorité: **28.07.89 FR 8910193**

43 Date de publication de la demande:
06.02.91 Bulletin 91/06

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

71 Demandeur: **RHONE-POULENC CHIMIE**
25, quai Paul Doumer
F-92408 Courbevoie Cédex(FR)

72 Inventeur: **Communal, Jean-Pierre**
15, rue du Docteur Meige
F-94210 La Varenne Saint Hilaire(FR)
Inventeur: **Gavend, Gérard**
5, rue Longefer
F-69008 Lyon(FR)

74 Mandataire: **Esson, Jean-Pierre et al**
RHONE-POULENC CHIMIE Service Brevets
Chimie 25, quai Paul Doumer
F-92408 Courbevoie Cedex(FR)

54 **Peaux non tannées, biologiquement stables, sous forme humide.**

57 Peaux humides dénuées de coloration, biologiquement stables, non tannées, intrinsèquement insensibles aux moisissures renfermant de 50 à 70 % d'eau, de 5 à 30 % de matières minérales, de 0,5 à 1,5 % d'Al₂O₃ et de 85 à 90 % de substances dermiques.

Elles sont obtenues par imprégnation de peaux picklées à l'aide d'un polychlorure ou polychlorosulfate basique d'aluminium puis basification.

EP 0 411 986 A1

PEAUX NON TANNÉES, BIOLOGIQUEMENT STABLES, SOUS FORME HUMIDE

La présente invention vise des peaux non tannées, biologiquement stables, sous forme humide, appelées également B.S.H. ("Blanc Stabilisé Humide").

Commercialement les peaux peuvent se présenter sous différentes formes :

- à l'état brut (salé, saumuré, salé-sec et frais ...)
- à l'état picklé (traitement par une solution d'acide fort en présence de sel)
- à l'état tanné (notamment traitement "wet-blue" au chrome)
- à l'état semi-ouvert (stain)
- ou à l'état fini.

Les peaux à l'état brut présentent, suivant leur présentation des problèmes de pollution saline, de remouillage Quant aux peaux picklées, elles sont fragiles car elles n'ont pas subi de traitement chimique et doivent être protégées contre le gonflement.

La présentation de marchandises en "wet-blue" n'est pas exempte d'inconvénients, notamment du point de vue écologique ; en effet sans utilisation d'adjuvants complémentaires et/ou de modes opératoires d'épuisement du chrome adaptés, les solutions effluentes rejetées présentent une concentration élevée en chrome venant des bains de tannage eux-mêmes puis des opérations de retannage (déplacement par les agents de retannage).

En outre jusqu'à 40 % des bains de chrome sont perdus sous forme de déchets solides lors des opérations de refendage et de derayage.

Il a été proposé (brevet français n° 2.239.525), et ce afin de réduire la concentration en chrome des effluents, de faire précéder le tannage au chrome par un traitement pendant 10 à 12 heures à un pH de l'ordre de 3,9 à 4,2 à l'aide de polychlorure d'aluminium basique selon une quantité exprimée en Al_2O_3 correspondant à 1 à 4 % du poids de la peau à traiter.

Il s'agit d'une véritable opération de prétannage irréversible car transformant d'une manière importante la molécule de collagène.

Depuis une dizaine d'années l'industrie du cuir s'intéresse à de nouveaux produits constituant une phase intermédiaire de préconditionnement des peaux après picklage ; ceux-ci présentent plusieurs avantages :

- ils sont exempts de chrome
- ils sont susceptibles de supporter les opérations de refente et de derayage (destinées à produire des cuirs pour des marchés différents) avant les opérations de tannage ; ces opérations de refente et de derayage effectuées sur ces nouveaux produits permettent donc d'éviter la production de

déchets solides chromés.

- les défauts existant dans les peaux peuvent être détectés très tôt dans la filière de transformation du cuir, ce qui permet un meilleur choix et une meilleure orientation des peaux selon leur qualité et les besoins du marché.

- les écarts de fabrication que constituent les croûtes d'épaisseur trop faible et tous les déchets peuvent être revalorisés par transformation en gélatine industrielle et en collagène alimentaire, puisqu'ils ne contiennent pas de chrome.

- ils permettent de présenter une peau dont le caractère de stabilité est aisément réversible ; en effet après élimination des produits de stabilisation, ces matériaux sont équivalents à la peau picklée d'origine car le collagène redevient disponible pour les opérations de tannage conventionnelles.

- ils présentent une température de rétraction et une stabilité dans le temps élevées permettant leur stockage pendant de longue durée dans des conditions difficiles (par exemple transport sur de longues distances pendant plusieurs mois).

Ces nouveaux produits sont dénommés "Blanc Stabilisé Humide" (B.S.H.) lorsqu'ils sont humides ou "Blanc Stabilisé Sec" (B.S.S.) lorsqu'ils sont secs (brevet français n° 2.610.643).

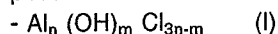
La présente invention a pour objet des peaux humides dénuées de coloration, biologiquement stables, non tannées, totalement exemptes de chrome, renfermant de 50 à 70 %, de préférence de 55 à 65 % en poids d'eau, de 5 à 30 %, de préférence de 7 à 12 %, en poids de matières minérales totales par rapport au cuir sec et dégraissé, de 0,5 à 1,5 %, de préférence moins de 1 %, en poids d' Al_2O_3 par rapport au cuir sec et dégraissé et de 85 à 90 % en poids de substance dermique par rapport au cuir sec et dégraissé, peaux humides caractérisées en ce qu'elles sont intrinsèquement insensibles aux moisissures sans addition d'agents fongistatiques et bactériostatiques complémentaires.

Les BSH de l'invention peuvent être obtenus par imprégnation à un pH de l'ordre de 3 à 4, de préférence de l'ordre de 3,5 à 3,8 de peaux picklées, à l'aide d'un bain à base de polychlorure basique d'aluminium ou d'un polychlorosulfate basique d'aluminium en quantité correspondant à 0,08 à 0,45 %, de préférence 0,10 à 0,25 % en poids d' Al_2O_3 par rapport au poids de la peau en tripe, puis basification jusqu'à un pH final de l'ordre de 4 à 4,4 et éventuellement essorage.

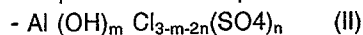
Les peaux picklées mises en oeuvre sont issues d'espèces animales diverses telles que ovins, caprins, bovins ... et obtenues par picklage selon les procédés habituels de picklage de peaux ayant

subi les opérations classiques de rivière (reverdissage, épilage, déchaulage, confitage).

Parmi les polychlorures basiques d'aluminium et les polychlorosulfates basiques d'aluminium on peut citer ceux de formule :

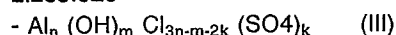


où n et m sont des nombres entiers positifs quelconques avec $3n-m$ positif



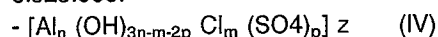
où m est compris entre 1,1 et 2,1 ; n entre 0,12 et 0,18 ; sa basicité est comprise entre 0,37 et 0,70.

Ce produit est décrit dans le brevet français n° 2.239.525



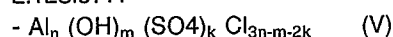
où k, m et n sont des entiers positifs avec $3n > m + 2k$ et $k/n = 0,01$ à $0,3$; sa basicité $m/3n$ est comprise entre 0,3 et 0,7.

Ce produit est décrit dans le brevet US n° 3.929.666.



où $(3n-m-2p)/3n = 0,4$ à $0,7$; $p = 0,04$ à $0,25n$; $m/p = 8$ à 35 , m, n et p étant des nombres entiers et z est égal à 1 au moins.

Ce produit est décrit dans le brevet anglais n° 2.128.977.



où la basicité $m/3n$ est comprise entre 0,40 et 0,65, le rapport équivalent Al/équivalent Cl est compris entre 2,8 et 5, la masse moléculaire moyenne en poids M_w allant de 10 000 à 500 000, de préférence de 10 000 à 300 000, les diamètres hydrodynamiques réels ϕ_Z et ϕ_W présentant les valeurs suivantes :

ϕ_Z (A) de 90 à 450,

ϕ_W (A) de 50 à 300.

Ce produit est décrit dans la demande européenne n° 218.487. Les polychlorures basiques ou les polychlorosulfates basiques d'aluminium peuvent être mis en oeuvre sous forme de solutions aqueuses à 4-20 % en poids de matière active exprimée en Al_2O_3 ou sous forme de solide pulvérulent.

L'opération d'imprégnation peut être réalisée à température ordinaire (10 à 35°C par exemple) dans un foulon de vitesse de rotation réglable avec possibilité de réchauffage du bain d'imprégnation.

L'opération de basification est ensuite réalisée par exemple à l'aide de bicarbonate ou de carbonate de sodium, d'oxyde de magnésium, de dolomies ... en quantité suffisante pour obtenir un pH du bain de l'ordre de 4 à 4,4.

On constate que d'une manière étonnante, le produit obtenu est peu sensible aux moisissures et ce sans l'addition d'agents fongistatiques ou bactériostatiques. Ainsi après 7 semaines de stockage à 35°C, les B.S.H. de l'invention ne présentent toujours pas de moisissures.

Un perfectionnement de l'opération d'imprégnation, permettant de prévenir tout phénomène

accidentel de moisissure, consiste à introduire dans le bain de traitement de 0,5 à 5 % en poids par rapport au poids de tripe d'un acide vinylique tel que méthacrylique, allylique et notamment acrylique et/ou de 0,02 à 1,25 % en poids (exprimé en oxyde) par rapport au poids de tripe d'un de leurs sels métalliques (de terres rares du type lanthane, cerium ... ; de zinc, de nickel ...) et notamment d'acrylate de lanthane.

La demanderesse a enfin constaté que ces acides vinyliques ou leurs sels métalliques renforcent l'activité antifongique du bain de traitement à base de polychlorure ou de polychlorosulfate basique d'aluminium.

Ces acides vinyliques ou leur sels peuvent être éliminés ou transformés pour l'utilisation ultérieure des déchets, par polymérisation à l'aide d'un couple oxydo-réducteur, de rayons X etc ..

Bien que non nécessaires des agents antifongiques habituels dans le traitement des peaux peuvent être en outre introduits dans le bain d'imprégnation (dérivés de phénols chlorés, de benzothiazoles, d'isothiazolones).

Les B.S.H. de l'invention possèdent des propriétés de remouillabilité particulièrement bonnes, qui permettent notamment dans le cas de petites peaux (caprins, ovins) de ne pas employer d'agent de remouillage (tensio-actifs du type sulfonates, amines, sels d'amines ...) pour leur transformation en peau stabilisée sèche B.S.S. Les B.S.H. de l'invention sont simplement introduites pour remouillage dans un foulon en présence d'eau avec un travail mécanique minimum pour ne pas abimer les peaux par abrasion.

Le B.S.H. de l'invention est aisément réversible ; en effet celui-ci peut être retransformé en peau brute par traitement acide dans un foulon (par exemple à l'aide d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique, sulfurique ...) afin d'éliminer les sels d'aluminium.

Les B.S.H. faisant l'objet de l'invention présentent une température de rétraction minimale d'au moins 60°C, généralement de l'ordre de 64 à 68°C, tout à fait compatible avec des opérations de refendage et de derayage.

Les B.S.H. peuvent ensuite subir les opérations classiques de tannage : tannage au chrome avec un meilleur épuisement du bain de chrome puisque le B.S.H. contient des sels d'aluminium ; tannage synthétique ; tannage végétal ou des combinaisons de ces différents types de tannage.

Les exemples suivants sont donnés à titre indicatif et ne peuvent être considérés comme une limite du domaine et de l'esprit de l'invention.

Exemple 1

On soumet des demi-croupons de vache ayant subi des opérations de rivière (reverdissage, épilage, déchaulage, confitage) aux opérations de picklage et de stabilisation selon l'invention.

L'appareil utilisé est un foulon en bois de 800 litres à vitesse de rotation réglable. Les pourcentages mentionnés sont pondéraux et calculés sur le poids de tripe sauf indication contraire.

Picklage : vitesse de rotation de 6 à 8 tours/mn
On traite les demi-croupons dans les bains suivants :

- 1)- eau froide (18-20° C) : 25 %
- sel marin : 5 %
- rotation : 5 mn
- densité du bain : 1,04 à 1,07 g/cm³
- 2) ajout de 1,5 % d'acide sulfurique sous forme d'une solution aqueuse à 10 %
- rotation : 30 mn
- 3) ajout de 0,7 % de formiate de sodium sous forme d'une solution aqueuse à 10 %
- rotation : 3 heures

Le pH du bain obtenu est de 3,4.

Imprégnation : vitesse de rotation 6 à 8 tours/mn

On ajoute au bain 2 % (soit 0,16 % exprimé en Al₂O₃) de solution aqueuse de polychlorosulfate d'aluminium présentant une basicité de 55 %, un taux de désulfatation de 82 % et une teneur en Al₂O₃ de 8,3 % obtenu selon le procédé décrit dans la demande de brevet européen n° 218 487.

Le milieu est mis en rotation pendant 2 heures

Le pH du bain obtenu est de 3,6.

Basification

On ajoute au bain 0,6 % de bicarbonate de sodium sous forme d'une solution aqueuse à 10 %

Le milieu est mis en rotation pendant 1 h 30 mn.

Le pH du bain est de 4,1.

On essore la peau B.S.H. ainsi obtenue sous faible pression (5 x 10⁵ Pa).

Le B.S.H. essoré renferme

- 60 % de son poids d'eau
- 10 % de son poids (par rapport à la matière sèche selon la norme NF-G 52 202) de matières minérales.
- 0,80 % de son poids (par rapport à la matière sèche) d'Al₂O₃
- 85 % de son poids (par rapport à la matière sèche) de substances dermiques.

Sa température de rétraction mesurée selon la norme NF-G 52 012 est de 67° C.

Après stockage à 32/35° C et 80-85 % d'humidité relative pendant 7 semaines on ne constate aucune moisissure.

Transformation en wet-blue

Les pourcentages mentionnés ci-après sont pondéraux et calculés sur le poids de B.S.H. essoré x par 1,5 (pour obtenir un % équivalent à celui exprimé par rapport à la tripe).

Les demi-croupons B.S.H. essorés et stockés sont ensuite dérayés à 1,8 mm sans aucun problème et subissent des opérations de remouillage, acidification, tannage et basification dans un foulon semblable à celui décrit ci-dessus.

. remouillage : vitesse de rotation de 6 à 8 tours/mn

- eau froide (16-18° C) = 10 %

- rotation : 10 mn puis égouttage.

. acidification : vitesse de rotation de 6 à 8 tours/mn

- eau froide (16-18° C) = 40 %

- NaCl = 4 %

- rotation : 10 mn

- pH du bain = 4,0 densité du bain : 1,04 à 1,07 g/cm³

Puis ajout de 0,5 % d'acide sulfurique sous forme d'une solution aqueuse à 10 %

rotation : 20 mn

Le pH du bain obtenu est de 3,2.

Tannage : vitesse de rotation de 8 à 10 tours/mn

On ajoute au bain 8 % de sulfate de chrome sous forme d'une solution aqueuse à 25 %

- rotation : 6 heures

Le pH du bain obtenu est de 3,2 à 3,3.

Basification : vitesse de rotation 8 à 10 tours/mn

On ajoute au bain :

. 0,5 % de bicarbonate de sodium sous forme d'une solution aqueuse à 10 %.

rotation : 15 mn, le pH obtenu est de 3,6

. puis à nouveau 0,5 % de bicarbonate de sodium sous forme d'une solution aqueuse à 10 %

rotation : 60 mn, le pH obtenu est de 3,9.

Les wet-blue obtenus sont déchargés et mis sur chevalet.

Transformation du wet-blue en stain

Les pourcentages mentionnés ci-après sont calculés sur le poids de bleu.

Les demi-croupons ex BSH tannés au chrome à l'opération précédente subissent les opérations suivantes :

. lavage : vitesse de rotation 8 à 10 tours/mn

- eau froide (16-18° C) : 150 %

- rotation : 5 mn puis égouttage

. retannage-neutralisation : vitesse de rotation 8 à 10 tours/mn

- eau à 35° C : 100 %

- SYNEKTAN N.C.R. (tannin organométallique commercialisé par ICI) : 4 %

- rotation 30 mn

Puis ajout de 2 % de NEUTRAKTAN D (agent de neutralisation commercialisé par ICI)

- rotation 1 h

Le pH du bain obtenu est de 5,4

Après égouttage le produit est lavé par 100 % d'eau à 40 °C - rotation 5 mn

Retannage : vitesse de rotation 8 à 10 tours/mn
- eau à 40 °C : 50 %

- ALBATAN SF (tannin synthétique commercialisé par Rhône-Poulenc) : 8 %

- rotation 45 mn puis égouttage

Nourriture : vitesse de rotation 8 à 10 tours/mn
- eau à 60 °C : 50 %

- Lipoderm-licker PK (huile sulfatée d'origine animale commercialisée par BASF) : 6 %

- rotation 45 mn

Les stains obtenus sont déchargés et mis 24 h sur chevalet.

Après essorage et séchage, on constate que le produit obtenu renferme 0,132 % d'Al₂O₃ fixé (exprimé par rapport à la matière sèche).

Le B.S.H. renfermait lui 0,80 % d'Al₂O₃ exprimé par rapport à la matière sèche.

On constate donc que la majeure partie de l'Al₂O₃ a été éliminée par déplacement par les agents tannants au cours de la transformation en wet-blue et en stain ; cela est dû à la propriété de réversibilité du B.S.H.

Exemple 2

On répète les opérations de picklage, imprégnation et basification décrites à l'exemple 1, en réalisant l'opération d'imprégnation en mettant en oeuvre 2,2 % de solution aqueuse de polychlorosulfate basique d'aluminium.

Après 2 heures de rotation on ajoute 1,1 % exprimé par rapport au poids de tripe d'acide acrylique.

Après 2 heures de rotation le milieu est basifié comme précédemment jusqu'à pH4.

Après stockage à 32/35 °C et 80.85% d'humidité relative pendant 11 semaines on ne constate aucune moisissure.

Revendications

1 - Peaux humides dénuées de coloration, biologiquement stables, non tannées, totalement exemptes de chrome, renfermant de 50 à 70 % en poids d'eau, de 5 à 30 % en poids de matières minérales totales par rapport au cuir sec et dégraissé, de 0,5 à 1,5 % en poids d'Al₂O₃ par rapport au cuir sec

et dégraissé et de 85 à 90 % en poids de substance dermique par rapport au cuir sec et dégraissé, peaux humides caractérisées en ce qu'elles sont intrinsèquement insensibles aux moisissures sans addition d'agents fongistatiques et bactériostatiques complémentaires.

2 - Peaux humides selon la revendication 1) caractérisées en ce qu'elles renferment de 55 à 65 % en poids d'eau, de 7 à 12 % en poids de matières minérales totales et moins de 1 % en poids d'Al₂O₃

3 - Procédé de préparation des peaux humides faisant l'objet des revendications 1 et 2 par imprégnation à un pH de l'ordre de 3 à 4 de peaux picklées, à l'aide d'un bain à base de polychlorure basique d'aluminium ou d'un polychlorosulfate basique d'aluminium en quantité correspondant à 0,08 à 0,45 % en poids d'Al₂O₃ par rapport au poids de la peau en tripe, puis basification jusqu'à un pH final de l'ordre de 4 à 4,4 et éventuellement essorage.

4 - Procédé selon la revendication 3) caractérisé en ce que le pH est de l'ordre de 3,5 à 3,8 et la quantité d'Al₂O₃ de l'ordre de 0,10 à 0,25 %

5 - Procédé selon la revendication 3 ou 4 caractérisé en ce que le polychlorure ou polychlorosulfate basique d'aluminium a pour formule.

- Al_n (OH)_m Cl_{3n-m} (I)

où n et m sont des nombres entiers positifs quelconques avec 3n-m positif

- Al (OH)_m Cl_{3-m-2n} (SO₄)_n (II)

où m est compris entre 1,1 et 2,1 ; n entre 0,12 et 0,18 ; sa basicité est comprise entre 0,37 et 0,70.

- Al_n (OH)_m Cl_{3n-m-2k} (SO₄)_k (III)

où k, m et n sont des entiers positifs avec 3n > m + 2k et k/n = 0,01 à 0,3 ; sa basicité m/3n est comprise entre 0,3 et 0,7.

- [Al_n (OH)_{3n-m-2p} Cl_m (SO₄)_p]_z (IV)

où (3n-m-2p)/3n = 0,4 à 0,7 ; p = 0,04 à 0,25 n ; m/p = 8 à 35, m, n et p étant des nombres entiers et z est égal à 1 au moins.

- Al_n (OH)_m (SO₄)_k Cl_{3n-m-2k} (V)

où la basicité m/3n est comprise entre 0,40 et 0,65, le rapport équivalent Al/équivalent Cl est compris entre 2,8 et 5, la masse moléculaire moyenne en poids M_w allant de 10 000 à 500 000 les diamètres hydrodynamiques réels ØZ et ØW présentant les valeurs suivantes :

ØZ (Å) de 90 à 450,

ØW (Å) de 50 à 300,

6 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 à 5) caractérisé en ce que le bain contient en outre de 0,5 à 5 % en poids par rapport au poids de tripe d'un acide vinylique et/ou de 0,02 à 1,25 % en poids par rapport au poids de tripe d'un sel vinylique de terre rare.

7 - Procédé selon la revendication 5) caractérisé en ce que l'acide vinylique est de l'acide acrylique et

le sel de terre rare de l'acrylate de lanthane.

8 - Utilisation des peaux humides faisant l'objet de la revendication 1 ou 2 pour la préparation de peaux à l'état tanné, à l'état semi-ouvré ou à l'état fini.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 90 40 2109

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
Y	EP-A-0 281 486 (CENTRE TECHNIQUE CUIR CHAUSSURE) * Abrégé; page 5, exemple 1 * & FR-A-2 610 643 (Cat. D) -- --	1-3	C 14 C 1/08
Y,D	FR-A-2 239 525 (MONTEDISON) * Revendications * -- --	1-3	
A	-- -- -- --	5	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			C 14 C
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche La Haye		Date d'achèvement de la recherche 19 novembre 90	Examineur GIRARD Y.A.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ----- & : membre de la même famille, document correspondant			