

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Numéro de publication: **0 551 785 A1**

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: **92403588.4**

(51) Int. Cl.⁵: **C14C 1/08**

(22) Date de dépôt: **30.12.92**

(30) Priorité: **14.01.92 FR 9200304**

(43) Date de publication de la demande:
21.07.93 Bulletin 93/29

(84) Etats contractants désignés:
**AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE**

(71) Demandeur: **SOCIETE FRANCAISE HOECHST**
Société anonyme dite:
Tour Roussel Hoechst 1 Terrasse Bellini
F-92800 Puteaux(FR)

(72) Inventeur: **Pore, Jean, "Les Tilleuls"**
147, rue de Bellevue
F-91330 Yerres(FR)
Inventeur: **Cuccodoro, Sergio**
Corso Torino, Rivarolo-Canavese
I-10086 Turino(IT)
Inventeur: **Moretti, Jean-Pierre**
55, rue J. Kellner
F-78380 Bougival(FR)
Inventeur: **Rouet, Patrice**
10, rue de la Pierre Sautée
F-60350 Cuise Lamotte(FR)

(74) Mandataire: **Rinuy, Santarelli**
14, avenue de la Grande Armée
F-75017 Paris (FR)

(54) **Application de sols de silice à l'obtention d'une peau dite blanc picklé stabilisé ou blanc stabilisé.**

(57) Utilisation d'un sol aqueux de silice pour l'obtention d'un blanc picklé stabilisé ou blanc stabilisé à partir d'une peau, notamment par traitement d'une peau à un pH compris entre 1 et 8, à la température ambiante, dans un bain aqueux ou de saumure de densité comprise entre 1.014 et 1.09, avec un sol aqueux de silice contenant pondéralement de 10 à 50 % de silice à l'état de particules discrètes, non liées entre elles par des liaisons siloxane et présentant un diamètre moyen compris entre 3 et 100 nm, et procédé d'obtention d'un blanc picklé.

EP 0 551 785 A1

La présente invention concerne l'application de sols de silice à l'obtention d'une peau dite blanc picklé stabilisé ou blanc stabilisé.

Aujourd'hui, dans l'industrie des cuirs et peaux, on recherche un procédé fiable et économique permettant d'obtenir une peau ayant subi certaines opérations du cycle de transformation en cuir, présentant une longue durée de conservation et susceptible d'être orientée rapidement, selon la demande de la clientèle, vers le tannage et la finition souhaités.

Jusqu'à présent, en fonction de la demande, le tanneur engage après sélection manuelle, une peau brute dans le processus de tannage, afin d'obtenir l'article demandé. Cette façon de procéder exige un stock important de peau brute et conduit à de longs délais de livraison car la transformation d'une peau brute en cuir demande généralement plus d'un mois. En conséquence, le tanneur souhaite avoir à sa disposition des peaux à l'état d'intermédiaires technologiques, notamment à l'état de blanc picklé stabilisé ou blanc stabilisé, susceptibles d'être transformés rapidement et faiblement en l'article désiré.

Il est connu de préparer les blancs stabilisés par un prétannage des peaux à l'aide de sels minéraux de certains métaux, tels que l'aluminium, le titane, le magnésium, qui ne colorent pas les peaux et qui relèvent suffisamment leur température de rétraction pour pouvoir effectuer sans brûlure les opérations mécaniques classiques de mise à l'épaisseur, puis le tannage, et les finitions souhaitées. Mais le prétannage aux sels minéraux précités confère aux peaux des propriétés propres à l'agent tannant utilisé. Dans quelques cas très rares, elles peuvent être favorables, mais généralement elles sont gênantes et obligent le tanneur à effectuer généralement une élimination par rinçage ou un détannage approprié avant d'opérer le tannage nécessaire à la confection de l'article désiré. Il a également été préconisé de préparer un blanc stabilisé avec un tannage aldéhydique ou avec des monomères ou polymères siliciques de faible poids moléculaire ; ces procédés ont conduit à des déboires sérieux lors du tannage et/ou des traitements de finition : tannage seulement superficiel, cuir cassant ...

Afin d'obvier à ces inconvénients, la demanderesse a découvert que l'utilisation d'un sol aqueux de silice permettait l'obtention d'un blanc picklé présentant une excellente stabilité, des propriétés physico-mécaniques et thermiques aptes à lui faire subir sans dommage les opérations mécaniques classiques permettant un choix en qualité et en épaisseur à ce stade de la préparation et que ladite utilisation ne conférait à la peau aucune coloration par tannage, ni aucune modification sensible.

La présente invention permet d'obtenir à partir d'une peau picklée ou non, épilée ou non, écharnée ou non, un intermédiaire technologique présentant non seulement une excellente stabilité mais également une meilleure réactivité vis-à-vis des agents tannants et une température de gélatinisation, désignée par la suite TG, suffisante pour protéger la peau contre les surchauffes éventuelles.

C'est pourquoi la présente demande a pour objet l'utilisation d'un sol de silice, notamment un sol aqueux de silice, particulièrement un sol aqueux de silice contenant pondéralement de 10 à 50 % de silice à l'état de particules discrètes, non liées entre elles par des liaisons siloxane et présentant un diamètre moyen compris entre 3 et 100 nm, pour l'obtention d'un blanc picklé stabilisé ou blanc stabilisé à partir d'une peau. Comme déjà indiqué, la peau de départ peut être picklée ou non, épilée ou non, écharnée ou non.

Le terme peau peut désigner, par exemple, une peau d'ovin, de caprin, de porc, d'ovin, d'équin, de poisson, de reptile tel que le boa, et plus généralement d'un mammifère terrestre ou marin tel que le mouton, le chevreau, le porc, la chèvre, le poulain, la génisse, la vache, le boeuf, le cheval, le renne, l'antilope, le phoque.

L'expression peau picklée ou non, épilée ou non, écharnée ou non, peut désigner, par exemple, une peau en poils, une peau en poils picklée, une peau en poils écharnée et non picklée, une peau en poils écharnée et picklée, une peau en tripes non picklée, une peau en tripes picklée, une peau en tripes picklée et refendue, une peau en tripes non picklée et refendue.

Par "stabilité" on désigne dans la présente demande une stabilité physico-chimique et biologique vis-à-vis des agents microbiens et/ou fongiques. Par ailleurs, il a été constaté avec étonnement que l'utilisation des sols de silice selon la présente invention provoquait sur les peaux traitées un abaissement sensible de l'activité de l'eau, désignée ci-après Aw (cf. Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3ème édition, volume 11, page 173 - John WILEY and SONS, New-York 1980), et, de ce fait diminuait sur les peaux traitées le développement des micro-organismes autorisant ainsi leur stockage sans altération pendant plusieurs mois.

Les sols aqueux de silice contenant de 10 à 50% en poids de silice à l'état de particules discrètes non liées entre elles par des liaisons siloxane, présentant un diamètre moyen de 3 à 100 nm, sont aujourd'hui des produits commerciaux vendus notamment par la Demanderesse sous la désignation générique de "KLEBOSOL"[®].

L'application décrite ci-dessus peut notamment être mise en oeuvre comme suit : on traite une peau, avant ou après picklage, avant ou après

épilage, avant ou après écharnage, avant ou après refente, à une température inférieure à 35 °C, de préférence à la température ambiante, à un pH compris entre 1 et 10, de préférence à un pH compris entre 1 et 9 et plus particulièrement à un pH compris entre 1 et 8, dans un bain aqueux ou dans une saumure de densité comprise entre 1,01 et 1,10, notamment comprise entre 1,014 et 1,09, avec un sol de silice aqueux.

Par saumure, on désigne de préférence une solution aqueuse de chlorure de sodium ou d'autres sels tels que le sulfate de sodium ou le chlorure de calcium.

Dans des conditions préférentielles de mise en oeuvre de l'invention, le traitement ci-dessus décrit est réalisé avec un sol aqueux de silice contenant pondéralement de 10 à 50 % de silice à l'état de particules discrètes, d'un diamètre moyen compris entre 3 et 100 nm, notamment compris entre 5 et 50 nm, de préférence compris entre 7 et 50 nm et plus préférentiellement entre 9 et 50 nm, non liées entre elles par des liaisons siloxane.

Les blancs picklés stabilisés ou blancs stabilisés obtenus selon l'invention présentent dans le milieu de travail, une température de gélatinisation de 65 ± 1 °C. Cette élévation considérable de TG est particulièrement intéressante lors des opérations mécaniques de sciage, d'écharnage, ou de dérayage, elle permet en outre de travailler sereinement et rapidement sans craindre les brûlures, d'autant plus que le coefficient de frottement de la peau est très sensiblement augmenté, améliorant ainsi la tenue sur machine.

L'utilisation selon l'invention confère de plus aux peaux traitées, une meilleure réactivité vis-à-vis des agents tannants. On n'en connaît pas exactement les raisons, mais on constate que le tannage est réalisé dans de meilleures conditions ; bonne pénétration de l'agent tannant dans toute l'épaisseur du cuir, tannage uniforme aussi bien du côté fleur que du côté chair, consommation moindre d'agent tannant, entraînant ipso facto une diminution de son taux dans les eaux de rejet.

Parmi les agents tannants, on peut citer les tanins végétaux, les tanins minéraux, les tanins organiques tels ceux extraits de bois de chêne, bois de châtaignier, feuilles de sumac, gousses de mirobolan, écorces de pin, bois de quebracho, racines de canaigre, les dérivés du chrome comme le sulfate de chrome III, les sels de zirconium, les sels d'aluminium comme le sulfate d'aluminium, le formaldéhyde, les polyphénols.

Lorsqu'on soumet un blanc stabilisé obtenu selon la présente invention à un tannage classique avec un agent usuel de tannage au chrome tel que le sulfate de chrome III, le sulfate basique de chrome III, un sel de chrome masqué avec des acides organiques, un tanin au chrome auto-tam-

ponnant ou basifiant, les quantités de chrome résiduel dans le bain en fin de tannage sont toujours inférieures à 100 mg de chrome exprimé en Cr_2O_3 par litre de bain.

L'utilisation selon la présente invention est mise en oeuvre très simplement et très rapidement, par exemple dans un foulon pendant 1 à 24 heures, selon le choix des méthodes et les paramètres d'application : pH, température, pression, longueur de bain.

Les doses d'emploi de sol aqueux de silice peuvent varier dans de grandes proportions, mais habituellement on utilise pondéralement de 0,3 à 3 % exprimés en SiO_2 par rapport au poids des peaux mises en oeuvre. Selon les doses d'emploi, l'Aw des peaux traitées peut varier de 0,92 à 0,8.

En fin de traitement, les peaux sont généralement tombées, puis mises en pile et stockées. Elles peuvent être également essorées et séchées. Dans ce cas, elles sont traitées par un agent permettant leur remouillage et évitant la cristallisation des sels minéraux.

Les blancs stabilisés obtenus selon la présente invention peuvent être aussi engagés immédiatement dans le processus de tannage : les blancs stabilisés non épilés peuvent être épilés, les blancs stabilisés non écharnés peuvent être écharnés, les blancs stabilisés en tripes peuvent être refendus et/ou dérayés ou ils peuvent être tannés selon un procédé de tannage conventionnel. La présente invention offre ainsi au tanneur un grand choix de possibilités et une grande souplesse d'exécution afin d'obtenir la qualité du cuir qu'il désire.

Un autre avantage de l'utilisation selon la présente invention est la valorisation des déchets. En effet, les divers déchets issus des opérations mécaniques ne sont pas souillés par des métaux et/ou des agents tannants, ils ne contiennent, outre les produits naturels présents dans la peau originelle, que de la silice. De ce fait, ces déchets peuvent être facilement utilisés dans d'autres domaines, tels que la préparation de denrées alimentaires animale et humaine.

Selon une variante de la présente invention, il est possible de combiner l'utilisation selon l'invention, avec un prétannage avec un acide aldéhydique tel que, et de préférence, l'acide glyoxylique ou l'un de ses sels hydrosolubles. Ce prétannage peut être effectué soit avant, soit après le traitement de la peau picklée ou non, épilée ou non, écharnée ou non, avec le sol de silice, mais préférentiellement ce prétannage est effectué après le traitement avec le sol de silice.

Dans le cas où ce prétannage est réalisé avant, on place dans la saumure utilisée avant l'introduction du sol aqueux de silice, la quantité désirée d'acide glyoxylique ou de l'un des sels hydrosolubles puis les autres acides choisis pour effectuer le

picklage et enfin, le sol aqueux de silice. On obtient ainsi un blanc picklé stabilisé prêtanné à l'acide glyoxylique ou autre.

Dans le cas où ce prêtannage est réalisé après, il est alors effectué de manière classique dans un bain aqueux contenant les quantités nécessaires de chlorure de sodium et d'acide glyoxylique, à un pH acide en présence d'acides minéraux et organiques. Il peut notamment être effectué selon le procédé décrit dans le brevet des Etats Unis d'Amérique N° 4 978 361.

La présente invention a aussi pour objet un procédé d'obtention d'un blanc picklé stabilisé ou blanc stabilisé à partir d'une peau picklée ou non, épilée ou non, écharnée ou non, caractérisée par le fait que l'on traite la peau à une température inférieure à 35° C, de préférence à la température ambiante, à un pH compris entre 1 et 10, de préférence à un pH compris entre 1 et 9 et plus particulièrement à un pH compris entre 1 et 8, dans un bain aqueux ou de saumure de densité comprise entre 1,01 et 1,1, de préférence comprise entre 1.014 et 1.09, avec un sol aqueux de silice contenant pondéralement de 10 à 50 % de silice à l'état de particules discrètes, non liées entre elles par des liaisons siloxane et présentant un diamètre moyen compris entre 3 et 100 nm, de préférence entre 7 et 50 nm.

Le procédé ci-dessus décrit peut être mis en oeuvre sur les peaux définies ci-dessus, notamment une peau en poils, une peau en poils picklée, une peau en poils écharnée et non picklée, une peau en poils écharnée et picklée, une peau en tripes non picklée, une peau en tripes picklée, une peau en tripes picklée et refendue, une peau en tripes non picklée et refendue.

Le procédé ci-dessus est notamment caractérisé par le fait que les particules de silice du sol aqueux de silice ont un diamètre moyen compris entre 9 et 50 nm. De préférence l'on utilise pondéralement de 0,3 à 3 % de silice par rapport aux poids des peaux en tripes mises en oeuvre.

On peut en outre avantageusement combiner le procédé ci-dessus avec un prêtannage avec un acide aldéhydique ou l'un de ses sels hydrosolubles.

La présente invention a également pour objet, l'utilisation du blanc picklé stabilisé préparé par le procédé de l'invention, à l'obtention de cuirs ou de peaux commerciaux. Le blanc picklé stabilisé ou blanc stabilisé, issu du procédé de la présente invention permet notamment l'obtention d'un cuir fini de bonne présentation, d'excellente tenue de fleur, ne présentant ni tache, ni défaut, ni brûlure et de coloration uniforme même lorsque l'article fini est coloré dans des teintes pastel ou claires.

Les exemples suivants illustrent la présente invention sans toutefois la limiter.

EXEMPLE 1

Dans un foulon de 3 m de diamètre de 4 m de large, tournant à une vitesse de 4 tours par minute, on place 1500 peaux de veau en tripe, de moins de 4 kg poids brut ayant subi les opérations classiques de trempage, chaulage, déchausage et confitage, soit environ 3600 Kg, dans 85 % de bain en volume (environ 3000 L) de saumure à $d = 1.055$ (soit l'eau contenant environ 7,5 % de chlorure de sodium), auquel on ajoute 1 % en poids d'acide sulfurique concentré (36 Kg) et 0,5 % en poids d'acide formique (18 Kg). Le pH final du bain est de 2,5. On agite 3 heures à la température ambiante, puis on introduit dans le foulon :

- 240 Kg d'un sol de silice commercial contenant pondéralement 30 % de silice sous forme de particules discrètes, non liées entre elles par des liaisons siloxane, d'un diamètre moyen de 50 nm, soit environ 72 Kg de silice (2 % en poids par rapport au poids des peaux).

On agite ensuite comme précédemment pendant 30 minutes puis on tombe les peaux, on les met en pile ou on lesessore. On obtient ainsi des peaux de veau blanc picklé stabilisé présentant une bonne stabilité, une température de rétraction dans le bain de travail de 66,2° C (pH = 2,5) et un indice de réactivité électrovalente de 3,8.

EXEMPLE 2

Dans une coudreuse de 2 m de diamètre et de 3,6 m de long, dont le tourniquet tourne à la vitesse de 60 tours par minute, on place 4000 Kg de saumure de chlorure de sodium à $d = 1.075$ puis 1200 peaux d'agneau en tripes pesant chacune environ 1 Kg. On agite ensuite 3 heures à la température ambiante puis on introduit dans le bain 60 Kg d'acide sulfurique concentré dilué dans 500 Kg d'eau. On poursuit l'agitation jusqu'à l'obtention d'un pH homogène de la tranche des peaux. A ce stade, on poursuit l'agitation encore une heure puis on introduit 80 Kg d'un sol aqueux de silice contenant 30 % de silice sous forme de particules discrètes non liées entre elles par des liaisons siloxane, d'un diamètre moyen de 9 nm, soit 2 % de silice pure par rapport au poids des peaux. On maintient l'agitation une heure puis les peaux sont mises en piles et enfin égouttées pendant 48 heures et pressées avant d'être emballées et expédiées. A réception, elles sont remouillées durant 2 à 3 heures dans un bain de saumure à $d = 1.043$, puis elles sont écharnées. On constate que cette opération se réalise facilement et parfaitement avec une séparation complète de la partie carnée et adipeuse qui se détache de la peau d'un seul tenant, comme un film.

EXEMPLE 3

Dans un cuve en matière plastique, on place :

- 25 Kg de chlorure de sodium,
- 500 g d'acide orthoborique,
- 525 g d'une solution aqueuse d'hypochlorite de sodium à 3,5 % de chlore actif,
- 100 Kg d'eau.

Le milieu réactionnel est ensuite agité, puis on introduit 13,3 Kg d'un sol aqueux de silice contenant 30 % en poids de silice sous forme de particules discrètes d'un diamètre moyen de 50 nm, et enfin 200 Kg de peaux de crocodile écharnées partiellement, et salées, enroulées sur elles-mêmes, sous forme de cylindres de diamètre et de grosseur appropriés. On abandonne le milieu réactionnel sous agitation à la température ambiante jusqu'à pénétration à coeur du bain. Les peaux sont ensuite sorties du bain, resalées, et expédiées à l'utilisateur pour leur transformation finale en peau tannée. On constate que la présence de silice colloïdale à la surface des chairs permet aux usines de réception d'effectuer un bon écharnage, propice à un dégraissage et à un tannage d'excellente qualité évitant les taches de surface constatées sur les peaux mal écharnées.

EXEMPLE 4

Dans un foulon, tournant à la vitesse de 12 tours à la minute, on dissout 7,5 kg de chlorure de sodium dans 142,5 kg d'eau, puis on introduit 8 peaux de veaux déchaillées et confites, soit environ 100 kg. Après 30 minutes d'agitation, le pH du bain est de 8. On introduit 3 kg d'un sol aqueux de silice à 30 % en poids de silice, dont les particules discrètes ont un diamètre moyen de 9 nm, dilué dans 12 kg d'eau. On poursuit l'agitation 150 minutes à la température ambiante puis on acidifie le bain à pH = 2,8 avec de l'acide sulfurique dilué et avec de l'acide formique dilué puis on poursuit l'agitation pendant 90 minutes. Les peaux sont ensuite égouttées puis établies sur des chevalets. La valeur de l'Aw de la peau picklée est de 0,920. Le poids des peaux après égouttage et essorage est de 69 kg. Les peaux sont ensuite sciées à une épaisseur de 1,5 mm, puis dérayées à 1,3 mm afin d'obtenir après tannage une épaisseur de 1,5 à 1,6 mm. Le poids des dérayures est de 2,5 kg et le poids des croûtes de 21 kg.

Les peaux sont ensuite traitées dans un bain constitué par 70 kg d'eau et 3,5 kg de chlorure de sodium. Après 30 minutes d'agitation, on introduit dans le bain 140 g d'acide sulfurique concentré et 700 g d'une solution aqueuse d'acide glyoxylique à 40 % en poids, de manière à obtenir un pH du bain de 2,6. On poursuit l'agitation 1 heure puis on introduit les sels de chrome nécessaires pour réali-

ser un tannage classique au chrome. En fin de tannage, la teneur du bain en sel de chrome est de 0,035 g/l exprimé en Cr⁺⁺⁺.

EXEMPLE 5

Dans un tonneau de 1 m de large et de 2 m de diamètre, on place 720 kg, soit 60 peaux en tripes, écharnées, égalisées, déchaillées et confites dont la tranche reste blanche au test à la phénolphtaléine (le pH du dernier bain de rinçage sur confit était de 7,8), puis 220 kg d'eau et 28,8 kg de chlorure de sodium. On agite 30 minutes à la température ambiante. A ce stade, le pH de bain est de 8,2, sa densité de 4° Baumé (d = 1,0285). On introduit ensuite dans le bain, 21,6 kg d'un sol de silice à 30 % en poids de silice sous forme de particules discrètes d'un diamètre moyen de 9 nm, puis on abandonne sous agitation pendant 150 mn. La teneur du bain en silice décroît très rapidement, de 30 g/l elle diminue à 8,6 g/l après 45 minutes d'agitation, puis à 3 g/l après 90 minutes pour atteindre 1,5 g/l après 150 minutes d'agitation. Le bain est ensuite acidifié à pH = 2,8 par addition d'acide sulfurique dilué, puis on abandonne les peaux 1 heure sous agitation et 16 heures de repos. Les peaux sont ensuite sorties du bain, placées sur des palettes et égouttées pendant 24 heures. La valeur de l'Aw de la peau picklée est de 0,943. Elles sont ensuite essorées et dérayées en deux lots. Le premier lot de 30 peaux est dérayé à 1,8 mm; on obtient ainsi 200 kg de peaux et 40 kg de dérayures. Le deuxième lot de 30 peaux est dérayé à 2 mm ; on obtient ainsi 220 kg de peaux et 20 kg de dérayures. Ces 60 kg de dérayures sont aptes à être employés dans l'industrie alimentaire. Le premier lot est tanné au chrome avec un prétannage à l'acide glyoxylique. Pour ce faire, on place les 30 peaux (200 kg) dans un bain contenant 40 kg d'eau, 10 kg de chlorure de sodium, 400 g d'acide sulfurique concentré et 1,6 kg d'une solution aqueuse d'acide glyoxylique à 40 % en poids. Après 30 minutes d'agitation à la température ambiante, on introduit dans le bain 7,6 kg de sels de chrome III à 33° de Schorlemmer (sulfate de chrome d'indice de basicité de 33 %), puis on agite 90 minutes à la température ambiante et enfin on introduit 3 Kg de sels basifiants (oxyde de magnésium). On agite 6 heures puis on abandonne les peaux pendant 16 heures avec une agitation de 10 minutes toutes les deux heures. On introduit ensuite 100 kg d'eau à 70°C, on agite une heure en maintenant la température à 45°C. On sort ensuite les peaux tannées et on dose le chrome résiduel dans le bain de tannage. On trouve 0,0125 g/l de chrome exprimé en Cr⁺⁺⁺.

Le deuxième lot est tanné avec un tanin végétal. Pour ce faire, on place les 30 peaux (220 kg)

dans un bain contenant 110 kg d'eau et 14 kg de chlorure de sodium. Après dissolution du sel, on introduit dans le bain environ 1,1 kg d'hyposulfite de sodium de manière à obtenir un pH de 3 et ensuite 11 kg d'un tanin de remplacement dissous dans 110 kg d'eau. On agite pendant une heure puis on introduit 5,5 kg d'un agent neutralisant avant l'ajout du tanin végétal en poudre.

Aussi bien par tannage au chrome que par tannage végétal, on obtient des peaux parfaitement tannées répondant aux exigences de l'utilisateur.

EXEMPLE 6

Dans un foulon, on place 3 tonnes de peaux de vachette déchaulées et confites dont la tranche des peaux ne présente plus aucune coloration à la phénolphthaléine, 1116 litres d'une solution aqueuse à 12 % en poids de chlorure de sodium et 1500 kg d'eau. On agite 30 minutes à 20 °C. On introduit ensuite 90 kg de sol de silice contenant 30 % en poids de silice sous la forme de particules discrètes d'un diamètre moyen de 9 nm dans le bain présentant une densité de 1,030. On agite 150 minutes, puis on acidifie le milieu réactionnel avec de l'acide sulfurique et de l'acide formique dilués. On poursuit l'agitation 3 heures ; à ce stade le pH du bain est de 2,7. On abandonne 16 heures à la température ambiante en agitant 10 minutes toutes les 2 heures, puis les peaux sont tombées, établies sur palettes puis, 48 heures après, essorées, sciées, dérayées et enfin fendues en bandes. La valeur de l'Au de la peau picklée est de 0,925. Les peaux refendues sont ensuite prêtannées à l'acide glyoxylique puis tannées au chrome comme dans l'exemple 5. En fin de tannage, on obtient un bain contenant 0,07 g/l de chrome exprimé en Cr⁺⁺⁺.

EXEMPLE 7

Dans un foulon, on place 1 020 kg soit 350 peaux de veau déchaulées et confites présentant un point d'équilibre ionique de 5,6 et une tranche incolore au test à la phénolphthaléine et dont le dernier bain de rinçage après confitage présentait un pH de 8.

On introduit ensuite dans le foulon 510 litres d'une solution aqueuse de chlorure de sodium à 20 % en poids, puis on agite 45 minutes. A ce stade, le pH du bain est de 8,1 et sa densité de 1,06. On acidifie le milieu réactionnel à pH=4,5 par addition d'environ 13 kg d'acide acétique, puis on agite 45 minutes et on introduit ensuite 20,4 kg d'un sol de silice à 30 % en poids de silice à l'état de particules discrètes d'un diamètre moyen de 9 nm et 40,8 kg d'eau. On abandonne sous agitation pendant 3 heures puis on introduit en 40 minutes 17,3 kg d'acide sulfurique concentré. On abandonne une

heure sous agitation puis 16 heures au repos ; le pH du bain est de 2,4. Les peaux sont ensuite sorties du bain, établies sur des palettes et abandonnées 48 heures. La valeur de l'Aw de la peau picklée est de 0,836. A ce stade, les peaux présentent une teneur en eau de 4 % inférieure à celle constatée dans les peaux de même origine et ayant subi le même traitement sans sol de silice. Les peaux sont ensuite écharnées et dérayées. Les opérations d'écharnage et de coupe s'effectuent très bien et les chairs sont lisses et brillantes. Les peaux écharnées et dérayées sont ensuite tannées dans un foulon de manière conventionnelle avec 5 % en poids par rapport au poids des peaux d'un sel de chrome III à 33° de Schorlemmer (sulfate de chrome d'indice de basicité de 33%) et à 25 % en poids de Cr₂O₃ suivi après deux heures d'agitation d'une addition de 0,5 % en poids par rapport au poids des peaux de dolomie (dolomite). On abandonne ensuite les peaux 4 heures sous agitation puis 16 heures sous agitation intermittente de 5 minutes toutes les heures. Le pH du bain final est de 3,6 et sa teneur en sel de chrome, exprimée en Cr⁺⁺⁺ est de 0,13 g/l. Les peaux contiennent 4,1% de Cr₂O₃ exprimé sur le poids sec.

EXEMPLE 8

Dans un foulon, on place 500 l (525,5 kg) d'une solution aqueuse de chlorure de sodium de densité 1,051 et 1000 kg, soit 80 peaux, de veau lourd, écharnées, égalisées, déchaulées et confites.

Après deux heures d'agitation à 10 tours/minute, à la température ambiante, on introduit 60 kg d'une solution aqueuse contenant 10 kg d'acide sulfurique concentré à 98 %, puis on poursuit l'agitation 30 minutes, le pH du bain est de 2,2. On introduit ensuite 20 kg d'un sol de silice contenant 30 % en poids de silice sous forme de particules discrètes d'un diamètre moyen de 50 nm. Après 30 minutes d'agitation, la teneur en silice du bain est de 0,2 g/l ce qui indique une adsorption presque complète de la silice par les peaux. A ce stade, on introduit une solution constituée par 8 kg d'une solution aqueuse d'acide glyoxylique à 40 % en poids dans 20 kg d'eau, puis on poursuit l'agitation pendant 30 minutes. Le pH du bain est de 2,4. On introduit ensuite 38 kg d'un sel de chrome en poudre, on agite pendant 2 heures puis on introduit 15 kg d'un sel de chrome autobasifiant.

Après 6 heures d'agitation, le milieu réactionnel est abandonné une nuit avec une agitation de 5 minutes par heure. Le lendemain, dans le milieu réactionnel, qui est à la température de 38 °C, on introduit 500 kg d'eau à 75 °C, on agite 1 heure et la température du milieu est de 45 °C. Les peaux sont retirées du bain, elles présentent un fleur très fine, elles sont détendues, la ride n'est pas mar-

quée, la veine est non apparente.

Le bain contient 0,02 g/l de chrome à l'état de Cr⁺⁺⁺ et après filtration, il est recyclé pour une nouvelle opération.

Le cuir fini présente une excellente adhérence de fleur et une augmentation de surface de 3%, une main pleine, une finesse de grain exceptionnelle, un flanc portant diminuant sensiblement les besoins de découpe.

Revendications

1. Utilisation d'un sol aqueux de silice pour l'obtention d'un blanc picklé stabilisé ou blanc stabilisé à partir d'une peau. 5
2. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée par le fait que la peau est une peau non picklée. 10
3. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée par le fait que la peau est une peau picklée. 15
4. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 2 et 3, caractérisée par le fait que la peau est une peau en poils. 20
5. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 2 et 3, caractérisée par le fait que la peau est une peau épilée. 25
6. Utilisation selon la revendication 4, caractérisée par le fait que la peau en poils n'est pas écharnée. 30
7. Utilisation selon la revendication 5, caractérisée par le fait que la peau épilée est écharnée. 35
8. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 4 à 7, caractérisée par le fait que la peau épilée ou non, écharnée ou non, picklée ou non est une peau refendue. 40
9. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée par le fait que l'on traite une peau, à un pH compris entre 1 et 9, à une température inférieure à 35° C, dans un bain aqueux ou de saumure de densité comprise entre 1.014 et 1.09, avec un sol aqueux de silice contenant pondéralement de 10 à 50 % de silice à l'état de particules discrètes, non liées entre elles par des liaisons siloxane et présentant un diamètre moyen compris entre 3 et 100 nm. 45
10. Utilisation selon la revendication 9, caractérisée par le fait que le pH est compris entre 1 et 50

8.

11. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 9 et 10, caractérisée par le fait que l'on traite la peau à la température ambiante.
12. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 9 à 11, caractérisée par le fait que les particules de silice du sol aqueux de silice ont un diamètre moyen compris entre 7 et 50 nm. 10
13. Utilisation selon la revendication 12, caractérisée par le fait que les particules de silice du sol aqueux de silice ont un diamètre compris entre 9 et 50 nm. 15
14. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisée par le fait que l'on utilise pondéralement de 0,3 à 3 % de silice par rapport au poids de la peau mise en oeuvre. 20
15. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisée par le fait qu'elle est combinée avec un prétannage avec un acide aldéhydique ou l'un de ses sels hydrosolubles. 25
16. Procédé d'obtention d'un blanc picklé stabilisé ou blanc stabilisé à partir d'une peau picklée ou non, épilée ou non, écharnée ou non, caractérisé par le fait que l'on traite la peau à un pH compris entre 1 et 9, à la température ambiante, dans un bain aqueux ou de saumure de densité comprise entre 1.014 et 1.09, avec un sol aqueux de silice contenant pondéralement de 10 à 50 % de silice à l'état de particules discrètes, non liées entre elles par des liaisons siloxane et présentant un diamètre moyen compris entre 3 et 100 nm. 30
17. Procédé selon la revendication 16, caractérisé par le fait que les particules de silice du sol aqueux de silice ont un diamètre moyen compris entre 7 et 50 nm. 35
18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 16 et 17, caractérisé par le fait que l'on utilise pondéralement de 0,3 à 3 % de silice par rapport au poids des peaux en tripes mises en oeuvre. 40
19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 16 à 18, caractérisé par le fait qu'il est mis en oeuvre à un pH compris entre 1 et 8. 45
20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 16 à 19, caractérisé par le fait qu'il est 50

combiné avec un prétannage avec un acide
aldéhydique ou l'un de ses sels hydrosolubles.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

8



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 92 40 3588

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)
X	EP-A-0 437 997 (SOC. FR. HOECHST) * page 2, colonne 1, ligne 32 - ligne 33 * * revendications 1,2,4 * * exemple 1 * ---	1,3, 9-14, 16-19	C14C1/08 C14C1/00
A	EP-A-0 339 437 (HOECHST) * revendications 1-3 *	15,20	
D	& US-A-4 978 361 -----		
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			C14C
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 06 AVRIL 1993	Examinateur 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			