

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 543 974

(21) N° d'enregistrement national :

84 05571

(51) Int Cl³ : C 14 C 1/08.

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 9 avril 1984.

(71) Demandeur(s) : Société dite : ROHM GmbH. — DE.

(30) Priorité : DE, 9 avril 1983, n° P 33 12 840.5.

(72) Inventeur(s) : Ernst Pfleiderer, Tilman Taeger et Gertrud Wick.

(43) Date de la mise à disposition du public de la demande : BOPI « Brevets » n° 41 du 12 octobre 1984.

(73) Titulaire(s) :

(60) Références à d'autres documents nationaux appartenus :

(74) Mandataire(s) : Blétry.

(54) Procédé pour le dégraissage au mouillé de peaux par attaque enzymatique.

(57) L'invention concerne un procédé pour le dégraissage au pouillé de cuirs verts, de cuirets, de peaux en poils et de cuirs bleus, mouillés dans les conditions de l'attaque enzymatique, l'attaque enzymatique des peaux étant effectuée avec des enzymes protéolytiques en présence de substances tensio-actives synthétiques.

FR 2 543 974 - A1

D

L'invention concerne un procédé pour le dégraissage au mouillé de peaux, et notamment de cuirs verts, de cuirets, de peaux en poils et de cuirs bleu-mouillés, au cours du traitement des cuirs.

Alors que dans le cas des peaux en poils de veau, des peaux 5 de boeuf et des peaux de chèvre, la teneur normale en graisses naturelles se situe en règle générale au-dessous de 1 % en poids, par rapport à la substance sèche de la peau, et qu'elle est encore réduite le plus souvent lors des opérations ultérieures du travail de rivière, ce qui fait qu'on ne rencontre pratiquement aucune difficulté au tannage et au corroyage, les conditions sont bien différentes avec des peaux en poils dont la teneur en graisses naturelles est plus élevée, en particulier les peaux de mouton. La forte teneur résiduelle en graisses de ces cuirs et peaux, même après qu'ils ont subi le travail à la 10 rivière, donne lieu, lors des opérations consécutives de tannage, à un dépôt inégal des matières tannantes sur la peau et, en conséquence, à des taches de graisse, à une coloration inégale et à des difficultés de corroyage.

Dans le cas des peaux et cuirs en poils à forte teneur en 20 graisses (par exemple les peaux de mouton, les peaux de chèvre, les peaux de boeuf), la graisse naturelle à éliminer est accumulée principalement dans le derme, à la limite entre les couches papillaire et réticulaire, ainsi que dans le tissu conjonctif sous-cutané, et cela à l'intérieur de cellules graisseuses qui sont engainées de tissu conjonctif collagène. La possibilité d'élimination de ces graisses naturelles incluses dépend par exemple de la possibilité de rendre suffisamment perméables ou de détruire les membranes cellulaires des cellules graisseuses et de la possibilité de désagréger suffisamment le 25 tissu collagène qui engaine ces cellules (cf. F. Stather, Gerbereichemie & Gerbereitechnologie, Akademie-Verlag, Berlin 30

1967).

Pour le dégraissage des peaux et cuirs en poils, on utilise depuis longtemps des émulsionnants qui agissent sur les graisses. Le traitement s'effectue fréquemment avec des solutions aqueuses qui contiennent des solvants des graisses à l'état émulsionné (F. Stather, op. cit., p. 208). En tant qu'agents d'émulsion, on utilise les agents mouillants et émulsionnants les plus divers, surtout des sulfates d'alcools gras et des savons, et, en tant que solvants émulsionnés des graisses, le benzène ou des hydrocarbures chlorés. Convient par exemple, d'après le brevet des Etats-Unis n° 2 343 929, une émulsion de trichloréthylène, d'eau et d'alcool d'oléine sulfoné pour le dégraissage de peaux et de cuirs en poils.

Il est conseillé, dans le brevet allemand n° 913 094, d'utiliser simultanément comme émulsionnants des hydrocarbures chlorés et les produits de saponification d'hydrocarbures saturés sulfochlorés ayant une longueur de chaîne comprise entre C₁₂ et C₂₄.

Différents types d'émulsionnants à utiliser simultanément sont conseillés dans le brevet allemand n° 759 631, la tendance de sels d'acides alcoylsulfoniques à la décomposition des protéines s'étant révélée préjudiciable.

Par ailleurs, on utilise souvent aussi, dans l'état actuel de la technique, des lipases pour le dégraissage de peaux en poils (cf. Chem. Abstr. 97, 57467, 89, 199097c, 90, 205 804v, 82, 74484a). D'après Chem. Abstr. 88, 171809, l'activité lipolytique d'un enzyme est fortement abaissée par l'agent tensioactif utilisé. D'après la référence Chem. Abstr. 82, 113205g, aucune des méthodes usuelles (ultrasons, action de lipases ou extraction liquide-liquide) n'élimine plus de 50 % des graisses dans le cas de peaux de porc. Le dédoublement des graisses avec des lipases exige, d'après cette publication, un contrôle rigoureux, car l'enzyme serait en mesure de décomposer le collagène. Dans la mesure où une dégradation enzymatique des graisses est prise en considération, elle est effectuée - en fonction de la nature chimique des substrats - au moyen de lipases et/ou de préparation d'enzymes contenant des lipases; en règle générale dans une gamme de pH au-dessous de 8, de

préférence dans la gamme des pH modérément acides.

Il existe de multiples références faisant état de l'influence nuisible d'émulsionnants, en particulier d'émulsionnants ioniques et d'autres agents tensioactifs, sur les enzymes.

5 Le dégraissage au mouillé de cuirs, de peaux, de cuirets et de bleu-mouillés pose de plus en plus de problèmes, le poids des préoccupations écologiques n'étant pas le moindre à cet égard. C'est ainsi, entre autres, que des considérations de poids, du domaine de l'écologie, des techniques de sécurité 10 et/ou de l'hygiène industrielle, vont à l'encontre de l'utilisation d'hydrocarbures halogénés et de certains solvants des graisses facilement volatils pour le dégraissage de peaux.

De façon générale, une réduction de la teneur en graisses naturelles à 2 % environ (sur la base du poids à l'état sec 15 des peaux) satisfait aux exigences de la technique en ce qui concerne l'aptitude à la transformation ultérieure et finalement la qualité des produits de cuir.

Le but de l'invention est donc le dégraissage de peaux, de cuirs en poils, de cuirets et de bleu-mouillés qui sont caractérisés par une teneur en graisses de plus de 2 % en poids de 20 graisses naturelles, sur la base du poids de la matière première. Dans cette catégorie se rangent en particulier des peaux de gros bétail de certaines provenances, par exemple des peaux produites aux Etats-Unis, au Queensland, des boeufs anglais, 25 des produits scandinaves, ainsi que les peaux de porc de presque toutes les provenances, les peaux de mouton, les peaux d'agneau, les cuirs salés, en particulier d'origine néo-zélandaise et les peaux de chèvre. La teneur en graisses naturelles des peaux de presque toutes les provenances a manifesté une tendance à la forte augmentation au cours de la dernière décennie, en raison 30 du nouveau mode d'alimentation au piquet. A l'heure actuelle, elle dépasse souvent les valeurs acceptables et donne lieu aux difficultés évoquées ci-dessus dans la fabrication des cuirs.

Les difficultés sont aggravées par le fait que les accumulations de graisse ne sont pas réparties uniformément sur toute la surface de la peau, mais qu'il se forme des zones à forte proportion de graisses et d'autres où la part des graisses est moins importante. Aux endroits où les inclusions de graisses

naturelles sont plus importantes, la diffusion des adjuvants et des produits chimiques usuels est rendue difficile et on ne parvient souvent pas à une action homogène sur la section des peaux et cuirs en poils. Ces problèmes sont d'autant plus marqués que la section de la peau est plus épaisse.

Les concentrations de graisses aboutissent à un effet de reverdissage insuffisant, d'où il résulte également un traitement insuffisant par le pelain. Les zones des peaux insufficientement traitées dans le pelain ne se laissent pas tanner complètement et il en résulte une répartition inégale des matières tannantes dans l'épaisseur de la peau. L'incorporation inégale des matières tannantes se traduit aussi par une réaction inégale lors des opérations ultérieures usuelles, telles par exemple que la neutralisation, le retannage, la teinture et le graissage. Des teneurs plus élevées en graisses naturelles dans la fleur du cuir donnent toujours lieu à des colorations inégales, ce qui a un effet particulièrement fâcheux sur des cuirs plein-grain colorés à l'aniline. Les fortes teneurs en graisses naturelles nuisent aussi à l'adhérence de l'apprêt et sont à l'origine de résultats physiques médiocres (solidité à la déchirure).

Avec la solution du problème posé, il faut que puisse être conservée dans l'essentiel la technologie qui a fait ses preuves en soi, en commençant par le travail de rivière, de même que les phases ultérieures du tannage, du retannage, du graissage, de la teinture, etc.

Il est proposé d'après l'invention, pour atteindre ce but, un procédé caractérisé par le fait qu'on effectue l'attaque enzymatique de la peau avec des enzymes protéolytiques en présence de substances tensio-actives synthétiques.

Entrent par exemple en ligne de compte, en tant que substances tensio-actives synthétiques, des émulsionnants usuels, en particulier ceux qui conviennent pour l'émulsionnement de graisse dans l'eau (cf. brevet GB 586 540, DE 894 142, FR 35 899 983, FR 918 523). Convient en premier lieu des émulsionnants non ionogènes, en particulier les types suivants :

A. Dérivés de polyglycols (produits du commerce cités à titre d'exemples entre parenthèses)

- α) Polyglycols d'acides gras (EMUIPHOR \textcircled{R})
- β) Ethers polyglycoliques d'alcools gras (FORYL D \textcircled{R})
- j) Ethers polyglycoliques d'alcoylphénols (EUMULGIN 286 \textcircled{R} , FLUIDOL W100 \textcircled{R} , IGEPALC \textcircled{R})
- 5 g) Ethers polyglycoliques d'éthanalamide d'acides gras (C \textcircled{R} , FORYL KW \textcircled{R} , EUMULGIN)
- B. Dérivés de la glycérine
 - α) Monoglycérides d'acides gras (TEGOMOLS \textcircled{R})
 - β) Esters polyglycériniques d'acides gras;
- 10 mais aussi des émulsionnants anioniques, par exemple des types suivants :
- C. Sulfates $\text{R-OSO}_3\text{Na}$
 - α) Sulfates d'alcools gras, primaires et secondaires (EPOLL DL conc. \textcircled{R} , PERAMIT ML \textcircled{R} , TEEPOL \textcircled{R})
 - 15 β) Sulfates éthoxylés d'alcools gras (TEXAPON Q \textcircled{R} ,
 - j) Sulfates de monoglycérides (VEL \textcircled{R})
 - g) Produits de sulfatation d'huiles et d'acides gras insaturés (LEDEROLINOR DKMS \textcircled{R})
- D. Sulfonates $\text{R-SO}_3\text{Na}$
 - 20 α) Sulfonates d'alcoylbenzènes (ABS, TPS) (MARLOPON \textcircled{R} , MARLON \textcircled{R})
 - β) Sulfonates d'alcoyles (MERSOLAT \textcircled{R})
 - j) Produits de condensation d'acides gras (IGEPONA \textcircled{R} , IGEPOINT \textcircled{R})
 - g) Sulfonates de pétrole (contenus dans : GRASSAN D \textcircled{R})
 - 25 ε) Produits de sulfitation d'huiles grasses et d'acides gras insaturés (CUTISAN BS \textcircled{R})
 - g) Sulfonates d'alcoylbenzènes à courte chaîne, par exemple du cumène, du toluène ou du xylénol.

Moins avantageux sont les émulsionnants cationiques, par exemple des types :
- 30 E. Sels d'amines $\text{R-NR}_2 \text{Hx}$ (SAPAMIN \textcircled{R} , SOROMIN \textcircled{R})
- F. Sels d'ammonium quaternaire $\text{RN}'\text{R}_2\text{X}^{\text{R}}$ (REPELLAT \textcircled{R})
 - α) Sels d'ammonium
 - β) Sels de pyridinium.

le radical R étant un radical alcoyle à longue chaîne contenant 8 à 24 atomes de carbone, les radicaux R_1 , R_2 ou R_3 étant en règle générale des radicaux alcoyle à courte chaîne contenant jusqu'à 6 atomes de C.

Les émulsionnants utilisables d'après l'invention ont une valeur HLB (émulsion huile-dans-eau) de 8 à 18, de préférence de 9 à 15 et en particulier de 12 à 15 (cf. Ullmanns Encyklopädie der Techn. Chemie, 4ème édition, vol. 10). On peut aussi utiliser avec avantage des combinaisons d'émulsionnants, et notamment d'émulsionnants non ioniques et anioniques. On mentionnera en particulier des alcoylphénols éthoxylés (polyglycols d'alcoylphénols) ayant un degré d'éthoxylation (E.O.) de 4 à 40, avec de préférence 6,5 mol d'E0 et/ou avec 12 EO par nonylphénol, le cas échéant en combinaison avec des émulsionnants anioniques.

L'utilisation simultanée d'enzymes protéolytiques dans quelques opérations partielles du travail de rivière est en soi connue. On connaît, d'après le brevet DE 974 813, un procédé d'attaque enzymatique dans lequel des enzymes formés par des micro-organismes et des huiles végétales, animales, minérales ou synthétiques agissent simultanément ou successivement sur les cuirets. D'après le brevet DE 1 120 066, on peut utiliser, dans le traitement d'attaque, des préparations d'enzymes avec addition d'huiles qui peuvent être émulsionnées le cas échéant.

Dans le choix des protéases qui sont utilisées d'après l'invention dans le procédé du dégraissage au mouillé dans les conditions de l'attaque, on prend en considération les conditions de pH du processus d'attaque. C'est-à-dire qu'on peut utiliser aussi bien des protéases alcalines à neutres que des protéases acides. Par protéases alcalines, on entend celles qui possèdent leur activité (ordinairement à l'égard de la caséine) dans la gamme alcaline du pH ($\text{pH} \geq 8$ par exemple). Dans ce groupe se rangent par exemple les protéases pancréatiques, les protéases bactériennes alcalines [E.C.3.4.21.14] et les protéases de champignons alcalines. On mentionnera en particulier celles qui sont obtenues à partir d'espèces de bacillus, telles que *B. subtilis*, *B. alcalophilus*, *B. licheniformis*, *B. coreus*, *B. mycoides*, en particulier celles qui sont appelées subtilisines.

Les protéases neutres (activité dans la gamme 6-9 du pH), actives à l'égard de la caséine et de l'hémoglobine, sont par ailleurs intéressantes. On citera des protéases bactériennes neutres (E.C.3.4.24.4), ainsi que des protéases de champignons

neutres, provenant notamment d'espèces d'*Aspergillus*, comme par exemple de *A. oryzae*. On pourra en outre utiliser des protéases acides, par exemple des protéases d'origine animale comme par exemple la pepsine et la trypsine, des protéases végétales comme 5 la papaïne, ainsi que des protéases d'origine microbiologique comme les protéases de champignons, en particulier celles d'espèces d'*Aspergillus*, notamment de *A. saitoi*, de *A. oryzae*, de *A. niger*, d'espèces de *Penicillium* comme *P. roqueforte*, de *Rhiz. chimensis* ou de *Mucor pusillus*. Leur gamme d'activité (à l'égard 10 de l'hémoglobine) se situe entre un pH de 2 et de 7. On a obtenu des résultats particulièrement favorables en exécutant le procédé de dégraissage suivant l'invention au cours du procédé d'attaque décrit dans le brevet US 4 273 876, c'est-à-dire en cas d'utilisation simultanée de protéases et d'amylases lors de l'attaque 15 par acide.

En général, la proportion des enzymes dans la charge enzymatique est de l'ordre de 0,01 à 0,2 % en poids (par rapport au poids des peaux) avec des produits enzymatiques de 300 à 10 000, de préférence 1000 à 5000 unités Löhlein-Volhard/g, la quantité 20 étant calculée d'après l'activité existante. Dans une forme de réalisation particulièrement préférée, on peut encore ajouter simultanément, à la charge de dégraissage, des huiles minérales ayant une teneur en carbures aromatiques comprise entre 45 et 50 % en poids (par exemple GRAVEX OIL 917, produit de la Shell), 25 dans des proportions de 0,1 à 5,0 % en poids sur la base du poids des peaux.

L'addition d'adjuvants tels que des hydrotropiques, par exemple d'urée et/ou l'addition de sulfonate de cumène, se sont également révélées avantageuses. Leur proportion se situe entre 30 0,01 mol et 1 mol/l, de préférence entre 0,02 et 0,2 mol/l.

Les explications données ci-dessus au sujet du but de l'invention montrent pourquoi on doit opportunément effectuer le dégraissage en plusieurs temps dans différentes opérations du travail de rivière. Il s'est révélé que les opérations du 35 reverdissage et de l'attaque convenaient particulièrement bien pour le dégraissage au mouillé. De façon surprenante, on constate, en cas d'utilisation concomitante d'enzymes protéolytiques et de substances tensio-actives synthétiques (émulsion-

nants), le cas échéant en présence de solvants des graisses, un effet synergique qui multiplie l'action des constituants individuels (enzymes et émulsionnants).

Par contre, dans l'opération de pelanage, on n'obtient pas 5 d'amélioration appréciable du dégraissage au mouillé en appliquant les concentrations habituelles de substances tensio-actives synthétiques, autant qu'on puisse en juger d'après les expériences actuelles.

Pour appliquer le procédé suivant l'invention, on peut 10 opérer de la manière suivante :

a) Les produits verts salés sont soumis de préférence à une trempe de décrassage en cuve, au foulon ou au mélangeur avec 1 à 400 % environ de bain, à 25 - 28°C, pendant une durée de 2 heures environ.

15 Dans ce bain déjà, on peut opérer avec une faible addition de substances tensio-actives (0,2 à 0,5 % par rapport au poids du produit salé). Toutefois, les quantités de graisses émulsionnées dans ces conditions ne prêtent guère à conséquence en général.

20 b) Après remplacement du bain, on en vient au reverdissage.

Celui-ci est effectué également avec 1 à 400 % d'eau pour donner une grandeur de référence, et à une température de 26 à 28°C. On ajoute au bain de reverdissage des enzymes protéolytiques du genre défini ci-dessus (0,1 à 1 % en poids en général, 25 par rapport au poids du produit salé, d'un enzyme ayant une activité de 1000 à 5000 unités Löhlein-Volhard par g d'enzyme).

Une préférence particulière est donnée aux protéases qui ont un optimum d'activité dans la gamme du pH comprise entre 9 et 11, car on peut obtenir, en utilisant celles-ci, des cuirs 30 de meilleure qualité que dans d'autres gammes du pH.

En même temps que l'enzyme, on ajoute de préférence au bain une ou plusieurs substances tensio-actives synthétiques (émulsionnants). En général, l'addition des substances tensio-actives se situe dans la plage de 0,1 à 5 % en poids, de préférence 35 0,2 à 1,5 % en poids et notamment 0,5 ± 0,2 % en poids, sur la base du poids des peaux.

La durée du traitement de reverdissage est de 4 à 6 heures. Pour déterminer l'effet de dégraissage, on prélèvera des

échantillons dans le bain avant l'achèvement du reverdissage et on analysera la teneur en graisses, en procédant de préférence suivant la méthode "Seesand" et avec le dichlorométhane servant de solvant des graisses, d'après la DIN 53 345, partie 7.

5 A titre de résultats des opérations précédant le traitement suivant l'invention, on peut parvenir, dans le cas par exemple de peaux de gros bétail ou de peaux de porc, après l'achèvement du reverdissage, à un degré de dégraissage pouvant atteindre 30 % en poids des graisses naturelles susceptibles d'être extraites 10 au total. On procède ensuite au pelanage de la manière habituelle. A celui-ci font suite les opérations mécaniques de l'écharnage et, dans le cas de peaux de gros bétail, du refendage.

On procède ensuite au déchaulage et, en tant que traitement suivant l'invention, à l'attaque. Déchaulage et attaque sont 15 opportunément effectués en une opération continue dans la cuve. On commence avec une longueur de bain d'environ 50 % en poids d'eau à 30°C environ, puis on ajoute des sels acides, tels que le sulfate d'ammonium, le bisulfite de sodium ou des agents de déchaulage du commerce, dans des proportions de 1 à 3 % en poids 20 et on remue pendant 30 minutes environ. Dans ces conditions, la section du cuiret est débarrassée dans une large mesure de la chaux au bout de cette période (contrôle avec une solution de phénolphthaléine).

L'attaque est effectuée immédiatement après. On ajoute, au 25 bain de déchaulage, environ 50 à 70 % d'eau, de préférence à 30°C, et on y introduit les enzymes protéolytiques (correspondant aux enzymes définis ci-dessus) sous la forme d'un agent d'attaque et, le cas échéant, simultanément ou immédiatement après, une huile minérale ayant une teneur en carbures aromatiques comprise 30 entre 45 et 50 % en poids.

Par rapport au poids des peaux ou des cuirets, on utilise entre 0,01 et 3 % d'agent d'attaque enzymatique, ayant une activité protéolytique de 500 à 10 000 unités Löhlein-Volhard par gramme d'agent d'attaque. La quantité à utiliser se juge entre 35 autres d'après la provenance des produits verts et le genre de cuir que l'on doit fabriquer. Avec l'agent d'attaque, on ajoute les substances tensio-actives synthétiques ou les émulsionnantes et on agite.

La quantité utilisée des substances tensio-actives synthétiques est comprise entre 0,05 et 5 % en poids, de préférence entre 0,1 et 1,5 % en poids et notamment entre 0,3 et 0,5 % en poids. L'effet dégraissant peut être renforcé par addition de 5 l'huile minérale ayant une teneur en carbures aromatiques de 45 à 50 % en poids (par exemple GRAVEX OIL 917 de la Shell). La durée moyenne de l'attaque est de 1 heure environ, à 30°C environ. Au bout de ce temps, on prélève des échantillons pour déterminer la teneur en graisses. Le dosage des graisses peut 10 être effectué suivant la DIN 53 345, partie 7.

Avec le procédé d'attaque de l'état antérieur de la technique, on trouve normalement dans le bouillon, dans le cas de peaux de gros bovins, des teneurs en graisses de 1 à 1,5 g/l. En cas d'application du procédé de l'invention, on relève des 15 teneurs en graisses de 2 à 3 g/l de bouillon.

Le traitement suivant l'invention peut être effectué, de manière particulièrement avantageuse, sous forme d'attaque acide.

Avec des produits verts de multiples provenances, tels par 20 exemple que les peaux de porc, les cuirs en poils de mouton, de chèvre, les cuirets salés, les cuirs de mauvaise qualité, les bleu-mouillés, il apparaît nécessaire, pour l'amélioration de la qualité du cuir fini, d'effectuer une attaque acide en plus de l'attaque alcaline. L'attaque acide peut même être effectuée 25 sans attaque pratiquée dans la gamme neutre ou faiblement alcaline du pH. Alors qu'avec une attaque pratiquée dans la gamme neutre ou alcaline du pH, il est effectué un relâchement, un nettoyage et un dégraissage de la fleur, il est produit, dans la gamme acide du pH, un relâchement et un dégraissage de ce 30 qu'on nomme le côté chair. Ainsi, les deux traitements se complètent. Pour y procéder, on commence par fouler les cuirets dans la cuve, pendant 20 minutes, avec une solution de sel de cuisine à 5 % environ. Puis on ajoute l'agent d'attaque acide, contenant des protéases dont l'optimum de pH se situe dans la 35 gamme acide (pH de 4 à 6). En règle générale, les produits ont une activité enzymatique de 30 à 60 U_{Hb} unités Anson et ils sont utilisés à raison de 0,5 à 5 % en poids par rapport au poids des cuirets. Le réglage du pH optimal pour les enzymes

d'attaque est effectué avantagusement par addition de 0,2 à 0,5 % d'acide formique à 85 %, par rapport au poids des cuirrets, dilué à l'eau à 1 : 10. Au début, on agite en général tout d'abord pendant 90 mn environ à 30°C environ. Le traitement total dure une nuit, en agitant pendant 3 mn environ toutes les trois heures à 30°C.

Après la période de traitement, le bain est jeté. A la suite d'un lavage intermédiaire, on procède dans un nouveau bain au dégraissage avec des substances tensio-actives synthétiques, de préférence une combinaison d'émulsionnants. Pour ce faire, on ajoute au bain 2 % en poids de la combinaison d'émulsionnants et on agite pendant 120 minutes environ. En comparaison d'un dégraissage effectué uniquement avec la combinaison d'émulsionnants, la quantité de graisses émulsionnables après l'exécution de l'attaque acide s'élève par exemple de 20 à 25 % environ.

La combinaison d'émulsionnants utilisée de préférence à cet effet se compose d'un alcoylphénol éthoxylé et d'un alcoyl-benzène-sulfonate d'alcali ou d'ammonium, par exemple dans le rapport 2 : 1.

Par un traitement d'attaque acide analogue, on peut aussi traiter et dégraisser au mouillé des wet-blues.

Au sujet de la valeur HLB, on se référera au Römpps Chemie. Lexikon, 7ème édition, Franck'sche Verlagbuchhandlung 1973.

L'activité protéolytique des enzymes est opportunément déterminée suivant la méthode dite de Löhlein-Volhard ("Die Löhlein-Volhard'sche Methode zur Bestimmung der proteolytischen Aktivität", Gerbereitechnisches Taschenbuch, Dresden-Leipzig, 1955) et exprimée en "ULV" (unités Löhlein-Volhard). Par unité ULV, on entend la quantité d'enzyme qui digère 1,725 mg de caséine dans les conditions particulières de la méthode. Pour la détermination d'activité des enzymes agissant dans la gamme acide, on utilise une méthode dérivés de celle d'Anson (M.L. Anson, J. Gen. Physiol. 22, 79 (1939)) : les unités sont appelées "unités-protéinase (hémoglobine)" = U_{Hb}. Une U_{Hb} correspond à la quantité d'enzyme qui catalyse la libération de fragments solubles dans l'acide trichloracétique à partir d'hémoglobine, équivalant à 1 mol de tyrosine par minute à 37°C (mesure effec-

tuée à 280 nm). $1 \text{ mU}_{\text{Hb}} = 10^{-3} \text{ U}_{\text{Hb}}$.

Dans les exemples qui suivent, l'indication "alcoylphénol à 12 EO" est mise pour "alcoylphénol en C₈/C₉ éthoxylé avec 12 unités oxyde d'éthylène", par exemple le produit MARLOPHEN' 1028 5 ou 812 de Chemischen Werke Hüls. L'alcoylbenzène-sulfonate de sodium utilisé représente le produit MARLON A 350 de Hüls avec 10 à 14 atomes de C dans le radical alcoyle.

En tant qu'"agent d'attaque acide", on a utilisé un produit à base de protéinases de champignons, provenant de *A. parasiticus* 10 ou de *A. oryzae*, par exemple les produits EROPIC de la firme Röhm GmbH.

En tant qu'agent d'attaque enzymatique alcalin, on a utilisé une combinaison d'enzyme pancréatique avec un enzyme de *B. subtilis*, par exemple le produit OROPON OR de la firme Röhm GmbH.

15 Exemple 1

Dégraissage comparatif de fleurs de moutons refendues salées parchemins avant et après l'attaque acide.

Matière première : 8 skivers néo-zélandais.

Les fleurs de montons refendues sont divisées en moitié gauches et droites.

20 Poids salé : moitiés gauches : 3,2 kg
moitiés droites : 3,8 kg.

Dégraissage des moitiés gauches avant l'attaque acide :

Dessalage (en cuve) : 80,0 % d'eau, 30°C

5,0 % de sel de cuisine

Agiter 20 minutes

1,5 % de bicarbonate de sodium

Agiter 30 minutes, densité 9,5°Bé,
pH 6,5

1,32 % de nonylphénol + 12 EO

30 0,68 % d'alcoylbenzène-sulfonate de Na

Agiter 120 minutes.

Prélèvement d'échantillons du bain pour l'analyse des graisses.

Quantité trouvée de graisses des cuirets extractibles par le dichlorométhane, avant le dégraissage (= 100 %) : 8,37 g/moitié
35 = 23,6 %.

Dégraissage des moitiés droites après une attaque acide :

Dessalage (en cuve) : 80,0 % d'eau, 30°C

5,0 % de sel de cuisine

Agiter 20 minutes

1,5 % de bicarbonate de sodium

Agiter 30 minutes

Densité 9,5°Bé, pH 6,4

Evacuer le bain

5 Relâchage enzymatique (en cuve) :

100,0 % d'eau, 30°C

1,5 % d'agent d'attaque acide de 30 mU Hb
unités Anson (520) provenant
d'A. oryzae.

Agiter 90 minutes

Durée du traitement, une nuit
entière; agiter 3 minutes toutes
les heures.

5 Lavage : 200,0 % d'eau, 30°C

Agiter 20 mn, jeter le bain.

Dégraissage : 80,0 % d'eau, 30°C

1,32 % d'alcoylphénol + 12 EO

0,68 % d'alcoylbenzène-sulfonale de Na

Agiter 120 minutes.

Prélèvement d'échantillons du bain pour l'analyse des graisses.
Quantité trouvée de graisses des cuirets extractibles par le dichlorométhane, avant le dégraissage (= 100 %) : 16,83 g/moitié = 47,4 %.

La quantité de graisses émulsionnables par les agents de dégraissage s'est élevée de 23,8 % après une attaque acide.

Exemple 2

Essais comparatifs de dégraissage sur des peaux de porc des Etats-Unis.

Matière première : 10 peaux de porc salées des Etats-Unis
Poids salé : 55 kg

Les peaux sont tout d'abord divisées en moitiés gauches et droites. Dans les différentes opérations, les moitiés gauches sont traitées sans addition d'agents de dégraissage et les moitiés droites avec des agents de dégraissage.

Trempe de décrassage (en cuve) :

250,0 % d'eau, 30°C

0,18 % de nonylphénol + 6,5 EO

0,18 % d'huile minérale
 0,02 % de nonylphénol + 4,0 EO
 0,07 % de pétrole
 0,05 % de cumène-sulfonate d'ammonium

5

Agiter 60 minutes
 Echantillons prélevés pour
 l'analyse des graisses,
 bain jeté

Reverdissage (en cuve) :

- 10 200,0 % d'eau, 30°C
 0,5 % d'agent de ramollissement enzymatique à 4000 ULV (unités Löhlein-Volhard)
 0,5 % de soude calc.
- 15 1,0 % de lessive de soude à 33 %
 0,09 % de nonylphénol + 6,5 EO
 0,09 % d'huile minérale
 0,01 % de nonylphénol + 4,0 EO
 0,035 % de pétrole
- 20 0,025 de cumène-sulfonate d'ammonium
 Agiter 120 minutes, prélever des échantillons pour analyse des graisses, jeter le bain.
- 25 Pelanage (en cuve) : 50,0 % d'eau, 30°C
 1,5 % de chaux
 1,5 % d'agent auxiliaire de pelanage exempt de sulfure
 2,0 % de sulfure de sodium
- 30 1,0 % de lessive de soude à 33 %
 0,10 % de nonylphénol + 6,5 EO
 0,10 % d'huile minérale
 0,02 % de nonylphénol + 4,0 EO
 0,07 % de pétrole
- 35 0,05 % de cumène-sulfonate d'ammonium
 Agiter 60 minutes
 2,5 % de chaux
 1,0 % de lessive de soude à 33 %

70,0 % d'eau, 25°C

Agiter 120 minutes, traiter toute la nuit en agitant 5 minutes toutes les heures.

5

Prélever des échantillons du bain de pelanage pour analyse des graisses.

Jeter le bain.

Lavage (en cuve) : 200,0 % d'eau, 28°C

10

Agiter 20 minutes,

Jeter le bain,

Répéter une fois l'opération de lavage.

Déchaulage (en cuve) : 50,0 % d'eau, 28°C

15

2,0 % de sulfate d'ammonium

0,6 % de bisulfite de sodium

Agiter 30 minutes.

Attaque (en cuve) : + 100,0 % d'eau, 37°C

20

1,0 % d'agent d'attaque enzymatique à 300 ULV (unités Löhlein-Volhard)

0,18 % de nonylphénol + 6,5 % EO

0,18 % d'huile minérale

0,02 % de nonylphénol + 4,0 EO

0,07 % de pétrole

0,05 % de cumène-sulfonate d'ammonium

Agiter 120 minutes,

Prélever des échantillons pour analyse des graisses,

Jeter le bain.

25

30 Lavage (en cuve) : 200,0 % d'eau, 26°C

Agiter 20 minutes, jeter le bain.

Attaque acide :

100,0 % d'eau, 25°C

8,0 % de sel de cuisine

1,5 % d'agent d'attaque enzymatique acide à 30 mU_{Hb} d'Anson (510) provenant d'A-parasiticus

0,5 % d'acide formique à 85 % dilué à 1 : 10.

35

		Agiter 90 minutes.
		0,66 % d'alcoylphénol + 10 mol EO
		0,34 % d'alcoylbenzène-sulfonate de Na.
		Agiter 60 minutes,
5		Prélever des échantillons pour analyse des graisses.
10	Picklage (en cuve) : +	Ajouter 1,0 % d'acide sulfurique conc. dilué à 1 : 10, agiter 60 minutes, agiter 5 minutes toutes les heures pendant la nuit entière. Prélever des échantillons du bain de picklage pour analyse des graisses.
15	Tannage (en cuve) :	10,0 % de Chromosal B ^R (produit de la Bayer AG) ajoutés sans dilution, agiter 2 heures.
20	Basification (en cuve)	Ajouter 1,0 % de bicarbonate de sodium en solution à 1 : 20 en l'espace de 1 h, laisser tourner pendant 5 heures. pH final du bain de tannage, 3,8.
25	<u>Analyses des graisses</u>	
	<u>Graisses (g/l)</u>	<u>Moitiés gauches</u> <u>Moitiés droites</u>
	Trempe de décrassage	3,15 7,44
	Reverdissage	25,36 24,86
	Pelanage	12,17 15,31
30	Attaque	2,99 8,66
	Attaque acide	2,00 8,75
	Picklage	3,29 9,23
	après le tannage	1,27 7,64
		50,23 g/l 81,89 g/l
		100 % 163 %
	Teneur en graisses du bleu-mouillé	10,1 4,4 % par rapport à la matière sèche

Exemple 3

Essais comparatifs de dégraissage sur des cuirets de taureaux canadiens non refendus dans l'attaque

Poids des cuirets : 500 kg de moitiés de taureaux gauches ou 5 droites.

Les moitiés gauches ont été traitées avec des agents de dégraissage, les moitiés droites sans agents de dégraissage.

Déchaulage (en cuve) : 50,0 % d'eau, 30°C

3,5 % de sulfate d'ammonium

10 0,5 % de bisulfite

Agiter 30 minutes.

Attaque (en cuve) : + 70,0 % d'eau, 30°C

0,6 % d'agent d'attaque à 150 ULV
(unités Löhlein-Volhard)

15 0,2 % d'alcoylphénol + 12 EO

0,1 % d'alcoylbenzène-sulfonate de Na
Agiter 60 minutes.

Prélever des échantillons des bouillons d'attaque pour l'analyse des graisses. Evacuer les bouillons d'attaque. Teneur en graisses des bouillons d'attaque sans agent de dégraissage, 1,6 g/l; teneur en graisses des bouillons d'attaque avec agent de dégraissage, 2,4 g/l.

Par la combinaison d'enzymes protéolytiques dans l'agent d'attaque avec des émulsionnats à action dégraissante, on est 25 parvenu à une augmentation de 50 % de l'effet de dégraissage. A l'état de cuirs fabriqués, les cuirs traités avec des agents de dégraissage avaient plus de corps et étaient plus moelleux au toucher.

Exemple 4

30 Procédé pour le dégraissage au mouillé de peaux

Matière première : 1 peau bleu-mouillé provenant de peau de mouton canadien.

Epaisseur du produit écharné : 1,8 mm, poids écharné : 15,0 kg

Lavage (en cuve) : 200,0 % d'eau, 40°C

35 0,5 % d'acide acétique

Agiter 45 minutes

Evacuer le bain.

Neutralisation (en cuve) :

150,0 % d'eau, 40°C
 1,0 % de formiate de sodium
 Agiter 10 minutes
 Ajouter 0,7 % de bicarbonate de sodium en
 5 solution 1 : 10, agiter 30 minutes,
 pH 5,5, évacuer le bain

Diviser en 4 quarts

Essai 4a (en cuve) : 150,0 % d'eau, 50°C

Agiter 3 heures

10 Teneur en graisses du bain :
 0,12 g/l.

Essai b (en cuve) : 150,0 % d'eau, 50°C

0,35 % d'alcoylphénol + 12 EO

0,15 % d'alcoylbenzène-sulfonate de Na

15 Agiter 3 heures.

Teneur en graisses du bain :
 1,4 g/l.

Essai c (en cuve) : 150,0 % d'eau, 50°C

1,5 % d'agent d'attaque acide à 30 mU_{Hb}
 20 d'Anson (520) provenant d'Asper-
 gillus oryzae.

Agiter 3 heures.

Teneur en graisses du bain :
 0,4 g/l.

25 Essai d (en cuve) : 150,0 % d'eau, 50°C

1,5 % d'agent d'attaque acide à 30 mU_{Hb}
 d'Anson (520) provenant d'Aspergil-
 lus oryzae

0,35 % d'alcoylphénol + 12 EO

0,15 % d'alcoylbenzène-sulfonate de Na

30 Agiter 3 heures.

Teneur en graisses du bain :
 2,0 g/l.

Si l'on donne la valeur 100 % à la teneur en graisses (=
 35 1,4 g/l) du bain de l'essai b, on obtient une valeur de 142,8 %
 de la teneur en graisses. (= 2,0 g/l) du bain de l'essai d, par
 la combinaison d'agents d'attaque acide de l'essai c avec l'agent
 de dégraissage de l'essai b.

Exemple 5

Dégraissage au mouillé de cuirs en poils de mouton salés dans l'attaque

On a effectué des essais comparatifs de reverdissage avec, 5 chaque fois, 100 kg de peaux de mouton séchées. Dans l'essai a, on n'a reverdi qu'avec de l'eau à une température d'arrivée de 30°C. Le lendemain matin, on a prélevé des échantillons et on a déterminé la teneur en graisses du bain par la méthode Seesand. Dans l'essai b, effectué dans les mêmes conditions, on a ajouté 10 1 g/l de bain d'un agent de reverdissage enzymatique provenant de *Bacillus subtilis*, avec 1750 unités Löhlein-Volhard/g. Le lendemain matin, on a prélevé, de même que dans l'essai a, un échantillon et on a déterminé sa teneur en graisses. Dans l'essai c, on a utilisé, en plus des produits de l'essai b, un 15 mélange tensio-actif de 0,35 g/l de bain d'alcoylphénol + 12 EO et de 0,15 g/l de bain d'alcoylbenzène-sulfonate de sodium. Le lendemain matin, on a prélevé un échantillon du bain de reverdissage et on a analysé sa teneur en graisses.

Dans l'essai d, le reverdissage et le dégraissage au mouillé 20 ont été effectués avec addition de 0,35 g/l d'alcoylphénol + 12 EO et de 0,15 g/l d'alcoylbenzène-sulfonate de sodium. Agitation, durée du traitement et prélèvement d'échantillons ont été menés comme dans l'essai a.

Essai a :

25 Matière première : 100 kg (poids sec) de peaux de mouton allemandes séchées.

Reverdissage (en cuve) : 800 l d'eau, 28°C.

Agiter 30 mn au début, laisser reposer 60 mn.

30 Durée du traitement, 18 heures.
A intervalles de 90 mn, agiter 2 mn.
Le lendemain matin, prélever des échantillons du bain pour l'analyse des graisses. Teneur en graisses du bain : 0,4 g/l.

Essai b :

Matière première : 100 kg (poids sec) de peaux de mouton allemandes séchées.

Reverdissage (en cuve) : 800 l d'eau, 28°C.

Dégraissage au mouillé : 1 g/l de bain d'agent auxiliaire de reverdissage enzymatique provenant de *Bacillus subtilis* avec 1750 unités Löhlein-Volhard/g.

5

Agitation, durée de traitement et prélèvement d'échantillons comme dans l'essai a. Teneur en graisses du bain : 0,7 g/l.

10 Essai c :

Matière première : 100 kg (poids sec) de peaux de mouton allemandes séchées.

Reverdissage (en cuve) : 800 l d'eau, 28°C

15

1,0 g/l de bain d'agent auxiliaire de reverdissage enzymatique provenant de *Bacillus subtilis* avec 1750 ULV/g.

0,35 g/l d'alcoylphénol + 12,0 EO

0,15 g/l d'alcoylbenzène-sulfonate de Na

20

Agitation, durée de traitement et prélèvement d'échantillons comme dans l'essai a. Teneur en graisses du bain :

1,94 g/l.

Essai d :

Matière première : 100 kg (poids sec) de peaux de mouton allemandes séchées.

25

Reverdissage (en cuve) : 800 l d'eau, 28°C

Dégraissage au mouillé : 0,35 g/l de bain d'alcoylphénol + 12 EO

0,15 g/l d'alcoylbenzène-sulfonate de Na.

30

Agitation, durée de traitement et prélèvement d'échantillons comme dans l'essai a. Teneur en graisses du bain :

1,67 g/l.

Si l'on donne la valeur 100 % à la teneur en graisses (= 1,67 g/l) du bain provenant du traitement avec mélange tensio-actif dans l'essai d, on obtient, par la combinaison d'enzymes et de mélange tensio-actif dans l'essai c, une teneur en graisses de 1,94 g/l, ce qui correspond en pourcentage à une teneur de 116,2 %.

Exemple 6

Dégraissage au mouillé de cuirets de taureau canadiens non refendus, pelanés, écharnés et lavés.

Division : chaque fois en 4 quarts = 8 quarts.

5 Les valeurs en pourcentage se rapportent au poids des peaux

Essai a :

Dégraissage au mouillé (en cuve) : 50,0 % d'eau, 27°C

8,0 % de chlorure de sodium

1,5 % de sulfate d'ammonium

10

Agiter 2 heures, pH 5,5.

Teneur en graisses du bain :

0,44 g/l.

Essai b :

Dégraissage au mouillé (en cuve) : 50,0 % d'eau, 27°C

15

8,0 % de chlorure de sodium

1,5 % de sulfate d'ammonium

1,5 % d'agent d'attaque enzymatique provenant d'Aspergillus oryzae avec 30 mU_{Hb} Anson (520).

20

Agiter 2 heures, pH 5,5.

Teneur en graisses du bain :

0,60 g/l.

Essai c :

25 Dégraissage au mouillé (en cuve) : 50,0 % d'eau, 27°C

8,0 % de chlorure de sodium

1,5 % de sulfate d'ammonium

0,35 % d'alcoylphénol + 12 EO

30

0,15 % d'alcoylbenzène-sulfonate de sodium.

Agiter 2 heures, pH 5,5.

Teneur en graisses du bain :

8,54 g/l.

Essai d :

35 Dégraissage au mouillé (en cuve) : 50,0 % d'eau, 27°C

8,0 % de chlorure de sodium

1,5 % de sulfate d'ammonium

1,5 % d'agent d'attaque

enzymatique provenant d'Aspergillus oryzae avec 30 mU_{Hb}
Anson (520)

0,35 % d'alcoylphénol + 12 EO

5

0,15 % d'alcoylbenzène-sulfonate de sodium

Agiter 2 heures, pH 5,5

Teneur en graisses du bain :

13,6 g/l.

- 10 Si l'on donne la valeur 100 % à la teneur en graisses (= 8,54 g/l) du bain provenant de l'essai c (dégraissage au mouillé avec mélange tensio-actif), on obtient, par la combinaison avec l'agent d'attaque enzymatique dans l'exemple d, une augmentation à 13,6 g/l, ce qui correspond en pourcentage à une teneur de
15 159,2 %.

REVENDICATIONS

1. Procédé pour le dégraissage au mouillé de cuirs verts, de cuirets, de peaux en poils et de cuirs bleu-mouillés dans les conditions de l'attaque enzymatique, caractérisé en ce qu'on effectue l'attaque enzymatique des peaux avec des enzymes protéolytiques 5 en présence de substances tensio-actives synthétiques.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on effectue l'attaque enzymatique dans la gamme acide du pH.
3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'on effectue l'attaque enzymatique avec des protéases acides, le 10 cas échéant en combinaison avec des amylases.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'on utilise des émulsionnants non ionogènes.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'on utilise des émulsionnants non ionogènes 15 en combinaison avec des émulsionnants anioniques.
6. Procédé selon la revendication 4 ou 5, caractérisé en ce que les émulsionnants possèdent (en ce qui concerne leur action émulsionnante huile-dans-eau) une valeur HLB de 8 à 18, de préférence de 9 à 15.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'addition des substances tensio-actives synthétiques se situe dans la gamme de 0,1 à 5 % en poids, de préférence 0,2 à 1,5 % en poids, par rapport aux peaux. 20
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la bain d'attaque contient entre 0,01 25 et 3 % en poids d'agent d'attaque enzymatique, par rapport aux peaux, avec une activité enzymatique de 500 à 10 000 unités Löhlein-Volhard par g d'agent d'attaque enzymatique.
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'il est encore ajouté, au bain d'attaque, 30

des huiles minérales ayant une teneur en carbures aromatiques comprise entre 45 et 50 % en poids, dans des proportions de 0,1 à 5,0 % en poids.