

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
COURBEVOIE

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

3 142 200

②1 N° d'enregistrement national : 22 12156

⑤1 Int Cl<sup>8</sup> : C 14 C 11/00 (2023.01), D 06 P 1/673

⑫

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

⑫② Date de dépôt : 22.11.22.

⑫③ Priorité :

⑫④ Date de mise à la disposition du public de la demande : 24.05.24 Bulletin 24/21.

⑫⑤ Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule*

⑫⑥ Références à d'autres documents nationaux apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : CTC Comité Professionnel de Développement Economique régi par la loi 78-654 du 22 juin 1978. — FR, CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE Etablissement public à caractère scientifique et technologique — FR, Université de Montpellier Etablissement public — FR et ENSCM - ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DE CHIMIE Etablissement public — FR.

⑦② Inventeur(s) : MONTHEIL Titouan, CASSENTI Thomas, SUBRA Gilles, MEHDI Ahmad et PONCET Thierry.

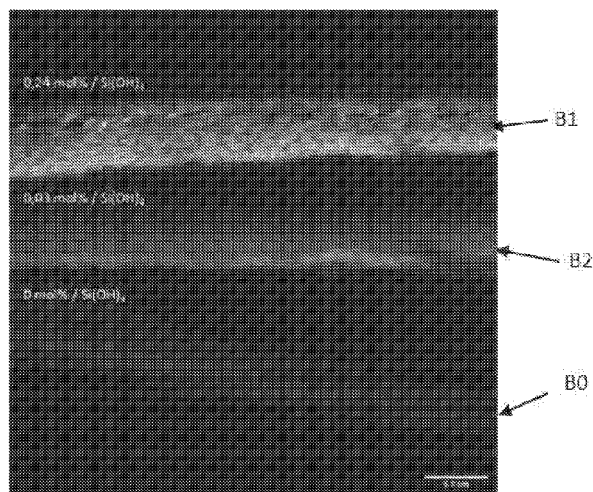
⑦③ Titulaire(s) : CTC Comité Professionnel de Développement Economique régi par la loi 78-654 du 22 juin 1978., CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE Etablissement public à caractère scientifique et technologique, Université de Montpellier Etablissement public, ENSCM - ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DE CHIMIE Etablissement public.

⑦④ Mandataire(s) : CABINET GERMAIN ET MAUREAU.

⑤④ Procédé de préparation de cuir comprenant l'utilisation d'un composé silylé et cuir obtenu par ce procédé.

⑤⑦ La présente invention se rapporte à un cuir fini possédant au moins une propriété d'ennoblissement apportée par au moins un agent de traitement silylé et aux procédés de préparation d'un tel cuir fini, comprenant l'utilisation d'un composé silylé lors de l'étape de tannage et/ou lors d'une étape d'ennoblissement postérieure au tannage.

Figure 1



FR 3 142 200 - A1



## Description

### **Titre de l'invention : Procédé de préparation de cuir comprenant l'utilisation d'un composé silylé et cuir obtenu par ce procédé**

- [0001] La présente invention concerne un cuir fini possédant au moins une propriété d'ennoblissement apportée par un agent de traitement silylé ainsi que des procédés de préparation d'un tel cuir fini, comprenant l'utilisation d'un composé silylé lors de l'étape de tannage et/ou lors d'une étape d'ennoblissement postérieure au tannage.
- [0002] La transformation d'une peau en cuir fini comporte de nombreuses étapes. On peut classer l'ensemble de ces étapes en trois grands groupes que l'on peut définir ainsi : A) les étapes de préparation des peaux, B) les étapes d'opérations de tannage, et C) les étapes d'ennoblissement.
- [0003] Lors des étapes de préparation des peaux, les peaux brutes des animaux sont réceptionnées. Ces peaux peuvent être triées en fonction de la présence de défauts, de leur qualité, leur taille, leur poids etc... Lors de ces étapes de préparation, les parties des peaux que l'on ne souhaite pas conserver, comme par exemple les pattes, sont découpées et éliminées. Les peaux sont ensuite nettoyées. Pour cela, les peaux sont mises en trempe dans un volume d'eau important, par exemple dans un foulon (tonneau rotatif) ou dans une coudreuse (cuve immobile avec des pales mobiles). Un antiseptique peut être ajouté. Une fois nettoyées, les peaux sont épilées pour en éliminer les poils, par exemple par voie chimique. Les peaux subissent également une étape d'écharnage qui consiste à éliminer les tissus sous-cutanés. Ces étapes sont appelées étapes de rivière.
- [0004] A l'issue des étapes de préparation des peaux, on obtient des peaux qui peuvent être des peaux dites « picklées » ou des peaux dites « déchaulées ». Les peaux « picklées » sont des peaux présentant une forte salinité et un pH bas, généralement inférieur à 3,0. Les peaux « déchaulées » sont des peaux sortant des étapes de rivière présentant un pH généralement compris entre 7,5 et 9,0.
- [0005] Lors des opérations de tannage, les peaux préparées comme indiqué ci-dessus, par exemple les peaux « picklées » et les peaux « déchaulées », sont dégraissées. Si besoin, ces peaux sont réhydratées. A ce stade, les peaux sont putrescibles et prêtes à être tannées. L'étape de tannage proprement dite consiste en un traitement chimique permettant de transformer ces peaux putrescibles en cuirs imputrescibles et résistants. Le traitement chimique met en œuvre des agents tannants. En effet, les peaux sont constituées de fibres de collagène. Lors du tannage, les agents tannants forment des liaisons entre les fibres de collagène des peaux, permettant de stabiliser ces peaux et les transformant en cuir résistant et imputrescible.

- [0006] Différents agents tannants peuvent être utilisés pour tanner des peaux.
- [0007] Dans l'industrie du cuir, l'agent tannant le plus utilisé est le chrome au degré d'oxydation 3 ( $\text{Cr}^{3+}$ ). En effet, le procédé de tannage au chrome  $\text{Cr}^{3+}$  est facile à mettre en œuvre, efficace et permet d'obtenir des cuirs présentant des propriétés répondant aux attentes du marché.
- [0008] D'autres métaux peuvent être utilisés comme agents tannants, comme par exemple l'aluminium, le fer, le titane ou le zirconium. L'acide silicique ( $\text{Si}(\text{OH})_4$ ) peut également être utilisé comme agent tannant.
- [0009] Il est également possible d'utiliser le glutaraldéhyde comme agent tannant, ou encore des tannins végétaux ou des composés organiques de synthèse.
- [0010] A l'issue de l'étape de tannage, les cuirs obtenus peuvent être égouttés, rincés et éventuellement essorés.
- [0011] Les étapes d'ennoblissement sont les étapes qui permettent de rendre les cuirs obtenus à l'issue des opérations de tannage utilisables pour la fabrication des objets en cuir, autrement dit, ce sont les étapes qui permettent d'obtenir un cuir fini. Les étapes d'ennoblissement comprennent les étapes de corroyage et les étapes de finissage.
- [0012] Les étapes de corroyage peuvent se faire en milieu humide ou en milieu sec. Ces étapes peuvent notamment comprendre des étapes de retannage, de teinture, de nourriture, d'essorage, de palissonage, de mise à l'épaisseur. Le retannage consiste à apporter au cuir une certaine dureté. Dans le domaine de l'industrie du cuir, on parle également de « garnir » le cuir, ou encore d'apporter de la « rondeur » au cuir. Ce retannage se fait généralement au moyen d'agents de traitement, qui peuvent être des composés chimiques, tels que des polyphénols, des résines ou encore des métaux, que l'on apporte au cuir, par exemple en mélangeant ces agents de traitement avec le cuir dans une solution aqueuse dans un foulon dans des conditions de température, d'agitation, de durée et de pH que l'homme du métier détermine en fonction du résultat qu'il souhaite obtenir. La teinture consiste à apporter de la couleur au cuir. Cette étape se fait également au moyen d'agents de traitement, qui dans le cas de la teinture peuvent être en particulier des agents colorants. Comme pour le retannage, l'étape de teinture se fait en milieu aqueux dans un foulon, en mélangeant le cuir et le ou les agents colorants selon une procédure et des conditions de température, d'agitation, de durée et de pH déterminées par l'homme du métier. L'étape de nourriture consiste à nourrir le cuir afin de lui apporter de la souplesse. L'étape de nourriture se fait au moyen d'agents de traitement, comme des agents nourrissants qui peuvent par exemple être des composés chimiques comprenant dans leur formule une ou plusieurs chaînes grasses, autrement dit un ou plusieurs acides gras. L'étape de nourriture se fait également généralement en milieu aqueux, par exemple dans un foulon, dans lequel le cuir et les composés chimiques à chaînes grasses sont mélangés selon une procédure

définie par l'homme du métier en fonction du résultat qu'il souhaite obtenir. Le palissonage consiste à étirer les peaux tannées, par exemple pour les rendre plus souples. Le palissonage se fait de façon mécanique. La mise à l'épaisseur consiste à régler l'épaisseur des peaux tannées selon l'épaisseur souhaitée pour le cuir fini. Cette mise à l'épaisseur se fait de façon mécanique au moyen d'une machine prévue à cet effet.

[0013] Les étapes de finissage se font généralement hors foulon, autrement dit plutôt en milieu ambiant, et consistent à conférer au cuir un apprêt de surface. Les étapes de finissage se font généralement en combinant une action mécanique (par exemple lissage, impression, etc...) avec un agent de traitement, qui peut par exemple être un composé chimique filmogène, qui va aider à obtenir l'effet souhaité. Les étapes de finissage peuvent ainsi par exemple conférer aux cuirs des propriétés esthétiques : ces propriétés esthétiques peuvent par exemple être une couleur, que l'on réalise alors par impression d'un agent colorant sur le cuir. Ces propriétés esthétiques peuvent également être un aspect brillant, velouté, mat, satiné ou grainé, etc... que l'on obtient au moyen d'un travail mécanique du cuir, par exemple au moyen d'une plaque lisse (lissage), une rotopresse, une satineuse, une graineuse, etc... avec des agents chimiques filmogènes aptes à conférer de la brillance, du velouté, de la matité, etc... Les étapes de finissage peuvent également conférer aux cuirs des propriétés protectrices afin de conférer au cuir une durée de vie plus longue : ces propriétés protectrices peuvent par exemple être une résistance aux tâches, à l'abrasion, à l'eau, en particulier à l'eau salée, une résistance à la lumière, en particulier au soleil, etc... Là aussi, ces propriétés protectrices sont obtenues par un travail mécanique du cuir comme vu ci-dessus avec des agents de traitement, qui peuvent par exemple être des composés chimiques filmogènes, aptes à conférer au cuir de la résistance aux tâches, à l'abrasion, à l'eau, à la lumière, etc...

[0014] Ainsi, les étapes d'ennoblissement, comme par exemple les étapes de corroyage et de finissage, servent à apporter au cuir une ou plusieurs propriétés, généralement à l'aide d'agents de traitement qui, comme décrit ci-dessus mais sans exhaustivité, peuvent être des agents de retannage, comme par exemple les polyphénols et les métaux, des agents de teinture, comme les agents colorants, des agents de nourriture, comme les composés chimiques comprenant dans leur formule un ou plusieurs acides gras, des agents d'esthétisation, comme les agents chimiques aptes à conférer de la brillance, du velouté, de la matité, du satin, du grain, les agents de protection, comme agents chimiques aptes à conférer au cuir de la résistance aux tâches, à l'abrasion, à l'eau, à la lumière, etc.

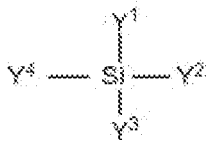
[0015] Or il a été constaté dans les procédés de préparation de cuir fini existants que les objets en cuir fabriqués à partir de ces cuirs finis pouvaient voir certaines de leurs propriétés, apportées lors des étapes d'ennoblissement, dégradées à l'usage, pendant la

durée de vie des objets, ou lors de l'utilisation de ces objets dans certaines circonstances particulières. On a ainsi pu constater des phénomènes de dégorge- ment de la couleur : un tel dégorge- ment peut se produire en milieu humide ou à sec et a pour conséquence qu'une partie de l'agent colorant utilisé pour donner une couleur au cuir déteint sur une autre surface, par exemple la peau d'un utilisateur. On constate également des phénomènes de migration, appelés dans l'industrie du cuir « migration PVC (polychlorure de vinyle) » : lorsqu'un cuir fini coloré est utilisé dans un produit en combinaison avec un autre matériau, une partie de l'agent colorant utilisé pour colorer le cuir peut migrer vers cet autre matériau, détériorant ainsi l'aspect esthétique initial du produit. On a également pu constater une faible tenue à la lumière de certains agents colorants. On constate également parfois un jaunissement non désiré du cuir fini lorsque ce dernier a été nourri avec des agents contenant des acides gras : la destruction de ces acides gras dans le temps provoque ce jaunissement dommageable à l'aspect esthétique initial du produit.

- [0016] Ainsi, il apparaît qu'avec les procédés de préparation de cuir conventionnels, au moins une partie des agents de traitement apportés au cuir lors des étapes d'ennoblissement peut être amenée à être séparée du cuir fini au cours de la durée de vie d'un objet en cuir fabriqué avec un tel cuir fini. Ce phénomène n'est pas souhaitable.
- [0017] Il subsiste donc le besoin d'un procédé de préparation d'un cuir fini qui permettrait d'apporter au cuir une ou plusieurs propriétés d'ennoblissement au moyen d'un ou plusieurs agents de traitement, de telle sorte que ce ou ces agents de traitement resterai(en)t fixé(s) au cuir de façon optimale pendant la durée de vie du cuir fini et indépendamment des circonstances dans lesquelles ce cuir fini est utilisé.
- [0018] La demanderesse a mis au point un nouveau procédé de préparation d'un cuir fini permettant de fixer sur le cuir un ou plusieurs agents de traitement de façon optimale et de façon durable. Pour cela, le procédé de préparation selon l'invention comprend l'utilisation d'au moins un agent de traitement silylé lors de l'étape de tannage et/ou lors d'une étape ultérieure d'ennoblissement, l'étape de tannage comprenant l'utilisation d'un précurseur d'acide silicique ( $\text{Si(OH)}_4$ ).
- [0019] Un objet de la présente invention se rapporte à un cuir fini comprenant au moins une propriété d'ennoblissement apportée par au moins un agent de traitement silylé, ledit agent de traitement silylé étant fixé à un réseau tridimensionnel Si-O-Si par une liaison covalente, ledit réseau tridimensionnel Si-O-Si étant lié par liaisons hydrogènes, ioniques ou covalentes au collagène constitutif du cuir fini.
- [0020] Un autre objet de la présente invention se rapporte à un procédé de préparation d'un cuir fini selon l'invention, à partir de peaux brutes, ledit procédé comprenant au moins les étapes suivantes :

- i) préparation de peaux brutes afin d'obtenir des peaux prêtes à être tannées,
- ii) tannage des peaux issues de l'étape i) au moyen d'une composition tannante comprenant au moins un agent tannant de formule (I):

[0021] [Chem.1]



[0022] (I)

[0023] dans laquelle  $Y^1$ ,  $Y^2$ ,  $Y^3$  et  $Y^4$ , identiques ou différents, sont choisis indépendamment les uns des autres comme étant un atome d'halogène, un groupe  $-[OSiO_uR^{1-3-u}]_v$  ou un groupe  $-OR^2$ , deux ou plus des groupes  $-[OSiO_uR^{1-3-u}]_v$  et  $-OR^2$  pouvant être connectés entre eux par une liaison covalente, dans lesquels :

[0024] -  $u$  est un nombre entier allant de 0 à 3,  $v$  est un nombre entier supérieur ou égal à un, et  $R^1$  est choisi comme étant un atome d'hydrogène, un groupe  $C_1-C_{10}$  alkyle, un groupe aryle, un groupe  $C_2-C_{10}$  alcényle, un groupe  $C_2-C_{10}$  alcynyle, un groupe polyoxyde d'alkylène ou ses dérivés,  $R^1$  comportant éventuellement un ou plusieurs groupes amines, ammonium, amides, cétones, esters, aldéhydes, thiols ou thioéthers,

[0025] -  $R^2$  est choisi comme étant un atome d'hydrogène, un groupe  $C_1-C_{10}$  alkyle, un groupe aryle, un groupe  $C_2-C_{10}$  alcényle, un groupe  $C_2-C_{10}$  alcynyle, un groupe polyoxyde d'alkylène ou ses dérivés,  $R^2$  comportant éventuellement un ou plusieurs groupes amines, ammonium, amides, cétones, esters, aldéhydes, thiols ou thioéthers,

[0026] ledit procédé étant caractérisé en ce que ledit au moins un agent de traitement silylé est mis en œuvre lors de l'étape ii) de tannage et/ou lors d'une étape iii) d'ennoblissement postérieure à l'étape ii) de tannage.

[0027] Un autre objet de la présente invention se rapporte à un procédé de préparation d'un cuir fini selon l'invention, à partir de peaux brutes, ledit procédé comprenant au moins les étapes suivantes :

[0028] - a) préparation des peaux brutes afin d'obtenir des peaux prêtes à être tannées,

[0029] - b) tannage et ennoblissement des peaux issues de l'étape a) au moyen d'une composition traitante comprenant au moins ledit agent de traitement silylé.

[0030] La présente invention porte également sur un cuir fini possédant au moins une propriété d'ennoblissement, susceptible d'être obtenu par ces procédés.

[0031] La présente invention porte également sur une méthode de désennoblissement d'un cuir fini obtenu par les procédés selon l'invention comprenant au moins une étape au cours de laquelle ledit cuir fini est mis à tremper dans une solution basique afin de

porter le pH du cuir à une valeur supérieure ou égale à 10,5, de préférence à une valeur allant de 11,5 à 13,0.

[0032] Les procédés selon l'invention permettent d'obtenir des cuirs finis ayant des propriétés d'ennoblissement particulièrement stables dans le temps et à l'usage. En effet, les peaux prêtes à être tannées comprennent des fibres de collagène. Les composés utilisés lors de l'étape ii) ou l'étape a) de tannage des procédés selon l'invention sont des précurseurs de  $\text{Si}(\text{OH})_4$ . La polymérisation du  $\text{Si}(\text{OH})_4$  lors de l'étape de tannage va créer un réseau tridimensionnel Si-O-Si lié au collagène constitutif des peaux. Ce réseau tridimensionnel va permettre de stabiliser les peaux et ainsi de les tanner. L'avantage de ces procédés est que lors de l'étape du tannage, une partie du silicium du  $\text{Si}(\text{OH})_4$  ne réagit pas et reste présente dans ce réseau tridimensionnel. Le réseau tridimensionnel ainsi formé présente un résidu de groupements, sous la forme de fonctions silanols (Si-OH) à la surface. Ces groupements permettront une modification du cuir de manière covalente et contrôlée.

[0033] Ainsi, l'utilisation d'un agent de traitement silylé lors de l'étape de tannage et/ou lors d'une étape ultérieure d'ennoblissement va permettre de fixer le groupe silyle de l'agent de traitement au réseau tridimensionnel Si-O-Si créé lors de l'étape de tannage, en créant une nouvelle liaison Si-O-Si résultant de la réaction de condensation d'au moins un groupe silanol de ce réseau tridimensionnel et d'au moins un groupe silanol de l'agent de traitement silylé. Cette liaison siloxane Si-O-Si, de nature covalente, est particulièrement stable et durable dans le temps. Ainsi le groupe silyle de l'agent de traitement va se retrouver imbriqué au sein du réseau tridimensionnel Si-O-Si formé lors de l'étape de tannage et ainsi fortement fixé au collagène de la peau, et donc au cuir fini. Du fait de l'imbrication du groupe silyle de l'agent de traitement silylé au sein du réseau tridimensionnel Si-O-Si lié au collagène des peaux, la propriété apportée au cuir fini par l'agent de traitement silylé est particulièrement stable : en effet, selon les procédés selon l'invention, l'agent de traitement silylé est lié au réseau tridimensionnel Si-O-Si par le biais de son groupe fonctionnel silyle qui est lié de manière covalente au réseau tridimensionnel Si-O-Si, lui-même lié par liaisons hydrogènes, ioniques ou covalents au collagène constitutif des peaux et donc du cuir fini.

### **Définitions**

[0034] Dans la présente demande, on entend par :

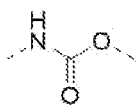
[0035] - « peaux brutes », des peaux d'origine animale ou de synthèse contenant du collagène, mais n'ayant pas encore subi les étapes de préparation des peaux telles que décrites ci-dessus, rendant ces peaux prêtes à être tannées ;

[0036] - « peaux prêtes à être tannées », des peaux issues des opérations de préparation des peaux tel que décrit ci-dessus, par exemple des peaux picklées ou déchaulées, qui ont en outre été dégraissées ;

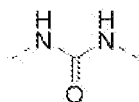
- [0037] - « peaux tannées » ou « cuir », des peaux ayant subi au moins une étape de tannage ;
- [0038] - « cuir fini », des peaux tannées ayant subi au moins une étape d'ennoblissement ;
- [0039] - « groupe alcoxysilane » : le groupe Si-OR<sup>5</sup>, dans lequel R<sup>5</sup> est choisi comme étant un atome d'hydrogène, un groupe C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> alkyle, un groupe aryle, un groupe C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> alcényle, un groupe C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> alcynyle, un groupe polyoxyde d'alkylène ou ses dérivés, R<sup>5</sup> pouvant éventuellement comporter un ou plusieurs groupes amines, ammonium, amides, cétones, esters, aldéhydes, thiols ou thioéthers,
- [0040] - « groupe silanol » : le groupe Si-OH, pouvant résulter de l'hydrolyse de groupements alcoxysilane,
- [0041] - « groupe silyle » : un groupe choisi parmi le groupe alcoxysilane, le groupe silanol, un halogénosilane, un polymère de silicium, où :
- [0042] - l'halogénosilane est Si-X, où X est un atome d'halogène, et
- [0043] - le polymère de silicium est Si-K, où K est un groupe  $-\text{OSiO}_s\text{R}^{6-s}_t$  où s est un nombre entier allant de 0 à 3, t est un nombre entier supérieur ou égal à un, et R<sup>6</sup> est choisi comme étant un atome d'hydrogène, un groupe C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> alkyle, un groupe aryle, un groupe C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> alcényle, un groupe C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> alcynyle, un groupe polyoxyde d'alkylène ou ses dérivés, R<sup>6</sup> comportant éventuellement un ou plusieurs groupes amines, ammonium, amides, cétones, esters, aldéhydes, thiols ou thioéthers,
- [0044] - « silylation » : une réaction de greffage entre une molécule silylante, c'est-à-dire comportant d'un côté un groupe alcoxysilane et de l'autre côté un groupe organique réactif tel que par exemple un groupe isocyanate, un groupe epoxy, un groupe amine, et une molécule silylable, c'est-à-dire une molécule ou un polymère possédant un groupe silylable, autrement dit un groupe réactif à la molécule silylante. Comme molécule silylante, on peut citer le 3-isocyanatopropyl triéthoxysilane (ICPTES), le 3-glycidoxypropyl triméthoxysilane (GPTMS), le 3-aminopropyl triéthoxysilane (APTES), le triéthoxysilane, le 3-mercaptopropyl triméthoxysilane (MPTES). Comme groupe silylable, on peut citer le groupe amine (-NH<sub>2</sub>), le groupe hydroxyle (-OH), le groupe carboxyle (-COOH), le groupe isocyanate (NCO) et le groupe vinyle (-CH=CH<sub>2</sub>).
- [0045] - « agent de traitement silylé » : tout agent de traitement présentant au moins un groupe silyle;
- [0046] - « agent de traitement » : tout composé capable d'apporter une ou plusieurs propriétés d'ennoblissement à une peau tannée ou à une peau prête à être tannée. De manière avantageuse, le composé peut être sous toute forme apte à recevoir par silylation une molécule silylante comportant un ou plusieurs groupes silyle, par exemple une molécule, un polymère, un matériau, et comprend de préférence au moins un groupe silylable. De manière avantageuse, l'agent de traitement peut être ainsi défini comme un composé comprenant deux parties complémentaires, une partie T d'une part

et une partie A d'autre part, formant ensemble un composé de formule T-A, où la partie T correspond au composé apportant la fonctionnalité de traitement (par exemple molécule, polymère, matériau, nanoparticule) sans son groupe silylable et qu'on appellera groupe traitant de l'agent de traitement, et où la partie A correspond au groupe silylable de l'agent de traitement (par exemple groupe amine, hydroxyle, carboxyle, vinyle). Une fois que l'agent de traitement a subi la silylation, le groupe A est transformé en groupe de liaison W entre le groupe traitant T et le groupe silyle de l'agent de traitement silylé. Le groupe de liaison W peut par exemple être choisi parmi:

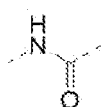
[0047] [Chem.2]



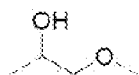
[0048] [Chem.3]



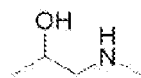
[0049] [Chem.4]



[0050] [Chem.5]



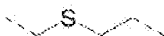
[0051] [Chem.6]



[0052] [Chem.7]



[0053] [Chem.8]



[0054] - « propriété d'ennoblissement » : toute propriété que l'on peut souhaiter apporter à une peau tannée ou prête à être tannée afin d'obtenir un cuir fini utilisable dans les applications possibles des cuirs. Comme propriétés d'ennoblissement, on peut citer de façon non exhaustive les propriétés procurant les effets suivants : compostable, absorbant de gaz (Ex CO<sub>2</sub>), dégradable, cuir éphémère, comestible, antibactérien, auto

hydratant, antiseptique, anti ondes, anti sudation, à mémoire de forme, fongicide, effet refroidissant, thermorégulable, effet mousse (moelleux), anti-salissures, résistant au gras (fatty proof), résistant à l'eau douce, résistant à l'eau salée, ignifuge, résistant à l'abrasion, protection contre les produits chimiques, protection contre les Hv, souplesse, élasticité, nourrissant, durcisseurs, garnissant, anti frottements, antistatique, anti ondes, anti infrarouge, anti dérapant, modificateur de toucher, photochrome, thermochrome, odorant, luminescent, phosphorescent, couleurs, fluorescent, réfléchissant, effet mouillé, effet mat, effet brillant, effet métallisé, chimioChrome, cuir transparent, effet ardoise, indicateurs médicaux, relarguage de principe actif, effet rebondissant, isolant phonique, stockage et inertie thermique, caractère thixotrope, isolant thermique, stockage électrique, grainage automatique, perte de surface, effet Nubuck sans ponçage, quantum dot (particules semi-conductrices, émettant une couleur fonction de la taille et de la fréquence reçue), marqueur de traçabilité, extensible, mycosable, reconstituable, effet collant, thermoformable, capteur d'humidité, magnétique, tactile, précurseur de polymérisation, cuir ayant un goût, autocicatrisant, effet sonore, stockage de données, localisation GPS (Global Positioning System), conducteur électrique.

[0055] De manière avantageuse, l'agent de traitement contribuant à apporter souplesse, élasticité, un effet nourrissant, peut être choisi parmi les composés suivants :

- les acides gras comme les acides carboxyliques aliphatiques ou ramifiés, faits de chaînes d'au moins 4 carbones, plus ou moins insaturées, c'est-à-dire présentant une ou plusieurs doubles liaisons, de préférence de 4 à 36 atomes de carbone ; à titre d'exemple, on peut citer l'acide butyrique, l'acide palmitique, l'acide arachidique ;
- les polyéthylène glycol dont la masse molaire varie de 62 à 20 000 g/mol.

[0056] De manière avantageuse, l'agent de traitement contribuant à apporter un effet esthétique tel que la couleur, la luminescence, la phosphorescence, la fluorescence, un effet mat, un effet brillant, un effet métallisé, un effet ardoise, un effet transparent, peut être choisi parmi les composés suivants :

- agents colorants ;
- la fluorescéine.

[0057] De manière avantageuse, l'agent de traitement contribuant à apporter un effet durcisseur et/ou garnissant peut être choisi parmi les composés suivants :

- les métaux ;
- les polyphénols ;
- les dérivés de la cellulose, comme l'hydroxypropyl méthyl cellulose.

### **Description détaillée**

[0058] Les peaux concernées par les procédés selon l'invention peuvent être toutes peaux

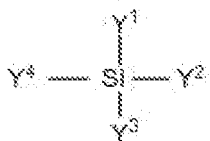
contenant du collagène, que ces peaux soient de synthèse ou d'origine animale. Ces peaux peuvent par exemple être issues des animaux dont la peau contient du collagène, comme par exemple les bovins, les ovins, les caprins, les reptiles (serpents, lézards, crocodiliens, alligatoridae), les poissons, les oiseaux, les batraciens, les porcins.

[0059] Dans une première étape des procédés selon l'invention, étape i) ou étape a), on prépare des peaux brutes afin d'obtenir des peaux prêtes à être tannées.

[0060] Les opérations de réhydratation et de dégraissage sont bien connues de l'homme du métier. Par exemple, pour réhydrater et dégraisser des peaux picklées, on peut placer les peaux dans un foulon, ajouter de l'eau, du sel et un dégraissant. Le foulon est un tambour tournant bien connu de l'homme du métier. Le dégraissant peut de manière connue être choisi parmi les tensioactifs, par exemples les tensioactifs non ioniques et anioniques. On peut par exemple faire tourner le foulon sans chaleur pendant une durée pouvant aller de 15 min à 10h, vidanger le foulon puis rincer les peaux avec de l'eau salée à température ambiante. On obtient ainsi des peaux prêtes à être tannées.

[0061] Dans un premier procédé selon l'invention, selon une étape ii), on procède au tannage des peaux prêtes à être tannées par une composition tannante comprenant au moins un agent tannant de formule (I) suivante :

[0062] [Chem.1]



[0063] (I)

[0064] dans laquelle  $Y^1$ ,  $Y^2$ ,  $Y^3$  et  $Y^4$ , identiques ou différents, sont choisis indépendamment les uns des autres comme étant un atome d'halogène, un groupe  $-[OSiO_uR^{1-3-u}]_v$  ou un groupe  $-OR^2$ , deux ou plus des groupes  $-[OSiO_uR^{1-3-u}]_v$  et  $-OR^2$  pouvant être connectés entre eux par une liaison covalente, dans lesquels :

[0065] -  $u$  est un nombre entier allant de 0 à 3,  $v$  est un nombre entier supérieur ou égal à un, et  $R^1$  est choisi comme étant un atome d'hydrogène, un groupe  $C_1-C_{10}$  alkyle, un groupe aryle, un groupe  $C_2-C_{10}$  alcényle, un groupe  $C_2-C_{10}$  alcynyle, un groupe polyoxyde d'alkylène ou ses dérivés,  $R^1$  comportant éventuellement un ou plusieurs groupes amines, ammonium, amides, cétones, esters, aldéhydes, thiols ou thioéthers,

[0066] -  $R^2$  est choisi comme étant un atome d'hydrogène, un groupe  $C_1-C_{10}$  alkyle, un groupe aryle, un groupe  $C_2-C_{10}$  alcényle, un groupe  $C_2-C_{10}$  alcynyle, un groupe polyoxyde d'alkylène ou ses dérivés,  $R^2$  comportant éventuellement un ou plusieurs groupes amines, ammonium, amides, cétones, esters, aldéhydes, thiols ou thioéthers.

[0067] Au sens de la présente invention, on entend :

- Par groupe « C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> alkyle », une chaîne hydrocarbonée saturée, linéaire ou ramifiée, comportant de 1 à 10 atomes de carbone, comme par exemple un groupe méthyle, éthyle, isopropyle, tertio-butyle, pentyle, etc...
- Par groupe aryle, un groupe aromatique, comportant de préférence de 5 à 10 atomes de carbone, comprenant un ou plusieurs cycles et comprenant éventuellement un hétéroatome, en particulier un oxygène, un azote ou un soufre, comme par exemple un groupe phényle, furane, indole, pyridine, naphtalène, etc...
- Par groupe « C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> alcényle », une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, comportant au moins une insaturation et comportant de 2 à 10 atomes de carbone, comme par exemple un groupe éthényle (vinyle), propényle, 2,4-hexafiényle, etc...
- Par groupe « C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> alcynyle », une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, comportant au moins une double insaturation et comportant de 2 à 10 atomes de carbone, comme par exemple un groupe acétylène, propyne, butyne, etc...
- Par groupe « polyoxyde d'alkylène », des polymères d'unités d'oxyde d'éthylène, le nombre d'unités d'oxyde d'éthylène est un nombre entier supérieur ou égal à 1,
- Par dérivés des polyoxyde d'alkylène, on entend un ou plusieurs polymères de synthèse choisis parmi les copolymères d'acides carboxyliques et d'ester carboxyliques de poly(alkylène glycol), les copolymères d'acides carboxylique et d'amide de poly(alkylène glycol), les copolymères d'acides carboxyliques et d'imide de poly(alkylène glycol), les copolymères d'acides carboxyliques et d'ethers vinyliques de poly(alkylène glycol), neutralisés ou non neutralisé, et leurs mélanges.

[0068] Dans une forme de réalisation, Y<sup>1</sup>, Y<sup>2</sup>, Y<sup>3</sup> et Y<sup>4</sup> sont choisis indépendamment les uns des autres comme étant un atome de chlore, un groupe –OH ou un groupe –OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>.

[0069] Le composé de formule (I) peut être un précurseur de Si(OH)<sub>4</sub> ou directement du Si(OH)<sub>4</sub>. Ainsi, dans une forme de réalisation, le composé de formule (I) est le Si(OH)<sub>4</sub>. Dans une autre forme de réalisation, le composé de formule (I) est Si(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>.

[0070] Lors de l'étape de tannage, un réseau tridimensionnel Si-O-Si est créé par polymérisation de Si(OH)<sub>4</sub>. Ce réseau tridimensionnel se lie au collagène constitutif des peaux et stabilise ces dernières. On obtient des peaux tannées.

[0071] Outre le composé de formule (I), la composition tannante comprend généralement au moins de l'eau.

[0072] La composition tannante peut également comprendre un sel, comme par exemple le

chlorure de sodium.

- [0073] Le sel éventuellement présent dans la composition tannante a pour fonction d'éviter le gonflement des peaux dans l'eau. Par sel, on entend au sens de la présente demande un composé ionique de cations et d'anions formant un produit neutre et sans charge électrique nette. Le sel peut par exemple être choisi parmi le chlorure de potassium, le chlorure de sodium et leurs mélanges. La nécessité de la présence d'un sel dans la composition tannante est déterminée par l'homme du métier. Cette nécessité dépendra généralement du pH choisi pour la composition tannante. Par exemple, si le pH de la solution aqueuse est inférieur à 5,0 la composition tannante comprendra de préférence un sel. La préparation d'une telle solution salée est à la portée de l'homme du métier. La détermination de la quantité de sel, par exemple de chlorure de sodium, nécessaire pour éviter le gonflement des peaux est à la portée de l'homme du métier.
- [0074] La composition tannante peut également comprendre tout agent tannant autre que le composé de formule (I). Par exemple, la composition tannante peut comprendre un agent tannant additionnel choisi parmi les composés suivants : le chrome, le glutalraldéhyde, les triazines, des tannins végétaux comme par exemple le mimosa, le châtaignier, le quebracho, et leurs mélanges.
- [0075] De manière avantageuse, le composé de formule (I) est présent dans la composition tannante, en masse par rapport à la masse des peaux prêtes à être tannées, dans une teneur allant de 0,1 à 100%, de préférence allant de 5% à 60%, de préférence encore allant de 5% à 30 %.
- [0076] La mise en contact des peaux prêtes à être tannées et de la composition tannante se fait généralement dans un foulon. Le pH de la composition tannante est porté à la valeur désirée, par exemple à une valeur allant de 1,5 à 10,5, au moyen d'ajout d'acide ou de base dans la composition.
- [0077] Le foulon est ensuite laissé à tourner pendant une durée permettant à l'acide silicique de pénétrer les peaux. Cette durée peut ainsi varier en fonction de l'épaisseur des peaux et de la nature des peaux. La durée de cette étape est déterminable aisément par l'homme du métier en fonction de la peau à tanner. La rotation du foulon se fait de préférence à température ambiante, autrement dit une température inférieure ou égale à 30°C, de préférence une température allant de 20 à 25°C. Une fois que l'acide silicique a pénétré les peaux, on peut réaliser une étape de neutralisation de la composition, par exemple en portant le pH de la composition tannante et des peaux à une valeur allant de 2,1 à 10,5, de préférence à une valeur allant de 4,0 à 8,0.
- [0078] A l'issue de l'étape de tannage, on obtient des peaux stabilisées, qui sont des peaux tannées, aussi appelées cuirs.
- [0079] Le procédé comprend l'utilisation d'au moins un agent de traitement silylé afin d'apporter au cuir une ou plusieurs propriétés d'ennoblissement.

- [0080] Selon ce premier procédé selon l'invention, l'agent de traitement silylé peut être mis en œuvre lors de l'étape ii) de tannage et/ou lors d'une étape iii) d'ennoblissement postérieure à l'étape ii) de tannage.
- [0081] Dans une forme de réalisation, l'agent de traitement silylé est au moins mis en œuvre lors de l'étape ii) de tannage. Dans un tel cas, l'agent de traitement silylé est généralement ajouté à la composition tannante.
- [0082] De manière avantageuse, la composition tannante comprend en outre ledit au moins un agent de traitement silylé, ledit agent de traitement silylé étant présent dans la composition tannante dans une teneur allant de 0,1 à 50%, de préférence de 0,1 à 35%, de préférence de 0,1 à 25%, de préférence encore de 0,1 à 10%, en masse par rapport à la masse du composé de formule (I).
- [0083] Lors de l'étape de tannage, le groupe silyle de l'agent de traitement silylé va se lier au réseau tridimensionnel Si-O-Si créé par la polymérisation du  $\text{Si(OH)}_4$ , par réaction de condensation d'au moins un groupe silanol de ce réseau tridimensionnel et d'au moins un groupe silanol de l'agent de traitement silylé. L'agent de traitement silylé va ainsi se trouver fortement lié à ce réseau tridimensionnel. Il est à noter que dans ce premier procédé selon l'invention, lors de cette étape ii) de tannage, l'agent de traitement silylé de préférence ne constitue pas une aide au tannage, le tannage étant effectué principalement par la polymérisation de l'acide silicique  $\text{Si(OH)}_4$ .
- [0084] Lors de l'étape de tannage, plusieurs agents de traitement silylés différents peuvent être utilisés afin d'apporter au cuir une ou plusieurs propriétés d'ennoblissement.
- [0085] Alternativement ou en combinaison, l'agent de traitement silylé peut au moins être mis en œuvre lors d'une étape d'ennoblissement, étape iii), postérieure à l'étape ii) de tannage.
- [0086] Lors de l'étape d'ennoblissement, le groupe silyle de l'agent de traitement silylé va se lier au réseau tridimensionnel Si-O-Si créé lors du tannage au  $\text{Si(OH)}_4$ , par réaction de condensation d'au moins un groupe silanol de ce réseau tridimensionnel et d'au moins un groupe silanol de l'agent de traitement silylé. L'agent de traitement silylé va ainsi se trouver fortement lié à ce réseau tridimensionnel, assurant ainsi une fixation particulièrement forte du groupe silyle à l'intérieur ou à la surface des peaux tannées. La ou les propriétés apportées au cuir fini par l'agent de traitement silylé sera ainsi particulièrement stable.
- [0087] L'étape d'ennoblissement peut se faire en milieu sec, ambient ou humide. Par exemple, une solution aqueuse de l'agent de traitement silylé peut être préparée. Les peaux tannées peuvent être placées dans une solution aqueuse acide ou basique, de préférence acide, par exemple présentant un pH allant de 1,5 à 2,0, dans un foulon, auquel on ajoute la solution aqueuse de l'agent de traitement silylé. Le foulon peut être mis en rotation dans des conditions d'agitation et de durée déterminées par l'homme

du métier. Le pH de la solution comprenant les peaux et l'agent de traitement silylé est ensuite ajusté à une valeur allant de 3,0 à 10,5, préférentiellement allant de 3,5 à 7,0, préférentiellement encore allant de 4,0 à 5,0. A l'issue de ce traitement, le foulon est vidé et les peaux traitées peuvent être rincées.

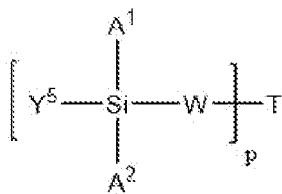
[0088] Alternativement, cette solution aqueuse de l'agent de traitement silylé peut être déposée sur la surface des peaux tannées. La polymérisation de l'agent de traitement silylé peut par exemple se faire par simple séchage des peaux tannées ainsi traitées.

[0089] Lors de l'étape d'ennoblissement, plusieurs agents de traitement silylés différents peuvent être utilisés simultanément ou successivement afin d'apporter au cuir une ou plusieurs propriétés d'ennoblissement.

[0090] Le procédé selon l'invention peut ainsi comprendre plusieurs étapes d'ennoblissement.

[0091] De manière avantageuse, l'agent de traitement silylé est choisi parmi les composés de formule (II) suivante :

[0092] [Chem.9]



[0093] (II)

[0094] dans laquelle

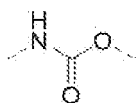
- A<sup>1</sup> et A<sup>2</sup>, identiques ou différents, sont choisis indépendamment l'un de l'autre comme étant Y<sup>5</sup> ou W-T,
- Y<sup>5</sup> est choisi comme étant un atome d'halogène, un groupe  $-\text{OSiO}_q\text{R}^{3-q}$  ou un groupe  $-\text{OR}^4$ , deux ou plus des groupes  $-\text{OSiO}_q\text{R}^{3-q}$  et  $-\text{OR}^4$  pouvant être connectés entre eux par une liaison covalente, dans lesquels :

[0095] - q est un nombre entier allant de 0 à 3, r est un nombre entier supérieur ou égal à un, et R<sup>3</sup> est choisi comme étant un atome d'hydrogène, un groupe C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> alkyle, un groupe aryle, un groupe C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> alcényle, un groupe C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> alcynyle, un groupe polyoxyde d'alkylène ou ses dérivés, R<sup>3</sup> étant éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes amines, ammonium, amides, cétones, esters, aldéhydes, thiols ou thioéthers,

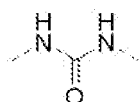
[0096] - R<sup>4</sup> est choisi comme étant un atome d'hydrogène, un groupe C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> alkyle, un groupe aryle, un groupe C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> alcényle, un groupe C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> alcynyle, un groupe polyoxyde d'alkylène ou ses dérivés, R<sup>4</sup> étant éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes amines, ammonium, amides, cétones, esters, aldéhydes, thiols ou thioéthers,

- p est un nombre entier supérieur ou égal à 1,
- W est choisi comme étant un groupe de liaison choisi parmi :

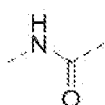
[0097] [Chem.2]



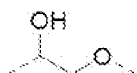
[0098] [Chem.3]



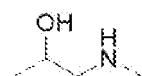
[0099] [Chem.4]



[0100] [Chem.5]



[0101] [Chem.6]



[0102] [Chem.7]



[0103] [Chem.8]

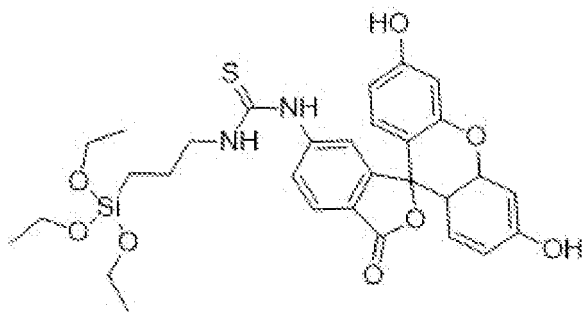


- T est le groupe traitant d'un agent de traitement.

[0104] De manière avantageuse, l'agent de traitement silylé est choisi parmi :

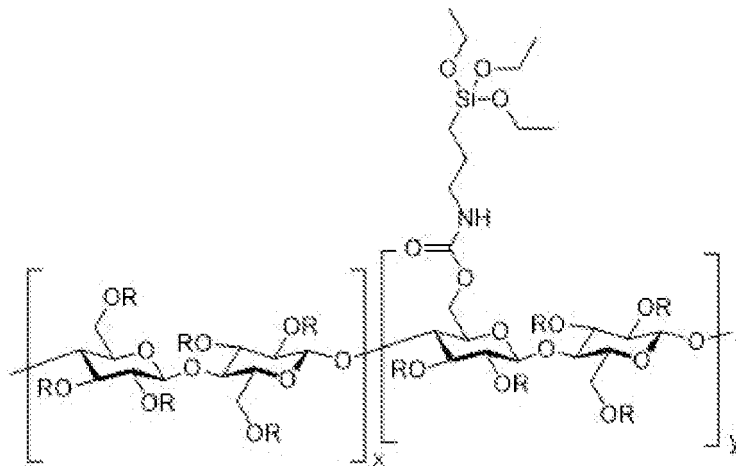
- la fluorescéine silylée de formule suivante :

[0105] [Chem.10]



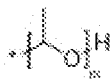
– l'hydroxy propyl méthylcellulose silylée de formule suivante :

[0106] [Chem.11]



[0107] dans laquelle  $x$  est un nombre entier supérieur ou égal à 1,  $y$  est égal à  $(1-x)$ , et  $R$  est choisi parmi  $-H$ ,  $-CH_3$  ou la formule suivante :

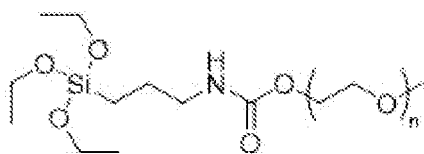
[0108] [Chem.12]



[0109] dans laquelle  $m$  est un nombre entier supérieur ou égal à 1,

– le polyéthylène glycol silylé de formule suivante :

[0110] [Chem.13]



[0111] dans laquelle  $n$  est un nombre entier supérieur ou égal à 1,

[0112] et leurs mélanges.

[0113] Dans un deuxième procédé selon l'invention, selon l'étape a), on réalise un tannage et un ennoblement des peaux prêtes à être tannées au moyen d'une composition traitante comprenant au moins ledit agent de traitement silylé. Par composition traitante, on entend au sens de la présente demande une composition apte à tanner et ennobler des peaux en une seule étape. Ainsi, selon ce deuxième procédé, le tannage et l'ennoblissement peuvent être réalisés en une seule étape au moyen d'un seul composé, l'agent de traitement silylé. Ainsi, la composition traitante peut être exempte de composé de formule (I).

[0114] Lors de l'étape b) de tannage et d'ennoblissement, un réseau tridimensionnel Si-O-Si est créé par polymérisation de l'agent de traitement silylé. Ce réseau tridimensionnel se lie au collagène constitutif des peaux et stabilise ces dernières. Par ailleurs, le groupe traitant de l'agent de traitement silylé est également lié de façon covalente à ce réseau tridimensionnel Si-O-Si. On obtient ainsi des peaux tannées et ennoblies, autrement dit des cuirs finis.

[0115] Outre l'agent de traitement silylé, la composition traitante comprend généralement au moins de l'eau.

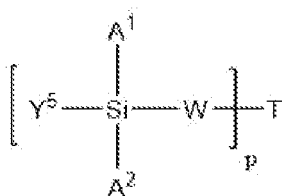
[0116] La composition traitante peut également comprendre un sel pour éviter le gonflement des peaux dans l'eau, comme vu précédemment. La composition traitante peut également comprendre tout agent tannant, comme par exemple un agent tannant choisi parmi les composés suivants : le chrome, le glutaraldéhyde, les triazines, des tannins végétaux comme par exemple le mimosa, le châtaignier, le quebracho, et leurs mélanges.

[0117] De manière avantageuse, la composition traitante est portée à un pH allant de 1,0 à 10, préférentiellement allant de 1,5 à 4,0, préférentiellement allant de 1,6 à 2,0.

[0118] De manière avantageuse, l'agent de traitement silylé est présent dans la composition traitante, en masse par rapport à la masse des peaux prêtes à être tannées, dans une teneur allant de 1 à 100%, préférentiellement allant de 1 à 50%, préférentiellement allant de 1 à 20%.

[0119] De manière avantageuse, l'agent de traitement silylé est choisi parmi les composés de formule (II) suivante :

[0120] [Chem.9]



[0121] (II)

[0122] dans laquelle

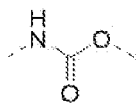
- $A^1$  et  $A^2$ , identiques ou différents, sont choisis indépendamment l'un de l'autre comme étant  $Y^5$  ou W-T,
- $Y^5$  est choisi comme étant un atome d'halogène, un groupe  $-\text{OSiO}_q\text{R}^{3-3-q}$  ou un groupe  $-\text{OR}^4$ , deux ou plus des groupes  $-\text{OSiO}_q\text{R}^{3-3-q}$  et  $-\text{OR}^4$  pouvant être connectés entre eux par une liaison covalente, dans lesquels :

[0123] -  $q$  est un nombre entier allant de 0 à 3,  $r$  est un nombre entier supérieur ou égal à un, et  $R^3$  est choisi comme étant un atome d'hydrogène, un groupe  $C_1$ - $C_{10}$  alkyle, un groupe aryle, un groupe  $C_2$ - $C_{10}$  alcényle, un groupe  $C_2$ - $C_{10}$  alcynyle, un groupe polyoxyde d'alkylène ou ses dérivés,  $R^3$  étant éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes amines, ammonium, amides, cétones, esters, aldéhydes, thiols ou thioéthers,

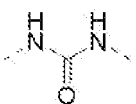
[0124] -  $R^4$  est choisi comme étant un atome d'hydrogène, un groupe  $C_1$ - $C_{10}$  alkyle, un groupe aryle, un groupe  $C_2$ - $C_{10}$  alcényle, un groupe  $C_2$ - $C_{10}$  alcynyle, un groupe polyoxyde d'alkylène ou ses dérivés,  $R^4$  étant éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes amines, ammonium, amides, cétones, esters, aldéhydes, thiols ou thioéthers,

- $p$  est un nombre entier supérieur ou égal à 1,
- W est choisi comme étant un groupe de liaison choisi parmi :

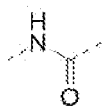
[0125] [Chem.2]



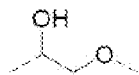
[0126] [Chem.3]



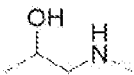
[0127] [Chem.4]



[0128] [Chem.5]



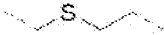
[0129] [Chem.6]



[0130] [Chem.7]



[0131] [Chem.8]



– T est le groupe traitant d'un agent de traitement.

[0132] Selon ce deuxième procédé selon l'invention, le cuir fini obtenu à l'issue de l'étape b) de tannage et d'ennoblissement peut être soumis à d'autres étapes d'ennoblissement postérieures à l'étape b). Ces étapes d'ennoblissement postérieures peuvent mettre en œuvre un agent de traitement silylé, qui peut être celui utilisé lors de l'étape b) de tannage et d'ennoblissement, ou un autre agent de traitement silylé.

[0133] Les procédés selon l'invention sont particulièrement simples à mettre en œuvre et permettent d'apporter une ou plusieurs propriétés d'ennoblissement à des peaux tannées de façon durable. Par ailleurs, selon les procédés selon l'invention, il est possible d'apporter au cuir plusieurs propriétés d'ennoblissement en une seule étape d'ennoblissement et/ou en une seule étape tannage/ennoblissement.

[0134] La présente invention porte également sur une méthode de désennoblissement d'un cuir fini selon l'invention, comprenant au moins une étape au cours de laquelle ledit cuir fini est mis à tremper dans une solution basique afin de porter le pH du cuir à une valeur supérieure ou égale à 10,5, de préférence à une valeur allant de 11,5 à 13,0.

[0135] Par exemple, pour procéder au désennoblissement, les cuirs finis peuvent être mis à tremper dans une solution aqueuse, par exemple dans un foulon. La solution aqueuse peut comprendre un dégraissant. Le dégraissant peut être choisi parmi les tensioactifs, par exemple parmi les tensioactifs non ioniques et anioniques. Une telle étape a pour but de dégraisser et réhydrater les cuirs. Le foulon peut ensuite être vidangé et les cuirs peuvent être rincés dans le foulon à température ambiante.

[0136] Les cuirs sont mis à tremper dans une solution aqueuse comprenant un agent basifiant afin de porter le pH des peaux et/ou cuirs à une valeur supérieure ou égale à 10,5, de préférence à une valeur allant de 11,5 à 13,0.

[0137] L'agent basifiant peut par exemple être choisi parmi le bicarbonate de sodium, le carbonate de sodium, l'ammoniaque, l'hydroxyde de sodium et leurs mélanges.

[0138] Porter les cuirs finis à un pH supérieur ou égal à 10,5, de préférence allant de 11,5 à 13,0, a pour conséquence que le réseau tridimensionnel Si-O-Si lié au collagène de la peau se défait. L'agent de traitement silylé est donc détaché des cuirs qui ne comportent donc plus la propriété préalablement apportée par l'agent de traitement silylé.

[0139] L'invention sera mieux comprise au vu de la partie expérimentale ci-dessous et des

figures ci-jointes dans lesquelles :

- [Fig.1] est la photo au microscope fluorescent des échantillons des essais B0, B1 et B2 de l'Exemple 1,
- [Fig.2] est un graphe montrant le relargage de la fluorescéine en fonction du temps pour l'Exemple 1 (selon l'invention et comparatif),
- [Fig.3] est une photo prise sous lampe UV des échantillons E1 et E0 de l'Exemple 2,
- [Fig.4] est une photo montrant la tenue de la fluorescéine en fonction du temps pour l'Exemple 2 (selon l'invention et comparatif).

## **PARTIE EXPERIMENTALE**

### **Exemple 1**

[0140] Préparation d'un cuir fini possédant la propriété d'être fluorescent par mise en œuvre d'un agent de traitement silylé lors de l'étape de tannage

[0141] a) Préparation de  $\text{Si}(\text{OH})_4$  à partir de  $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$

[0142] On procède au mélange de 1L de  $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$  et de 1L d'eau.

[0143] On ajuste le pH de ce mélange à une valeur allant de 1,5 à 2,0 au moyen d'un acide fort, comme par exemple l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique, cette liste n'étant pas exhaustive.

[0144] La réaction d'hydrolyse du  $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$  en  $\text{Si}(\text{OH})_4$  est exothermique. Ainsi, de préférence, on maintient le mélange à la température souhaitée, par exemple autour de 30°C au moyen d'un bain refroidissant. De préférence, le mélange est placé sous forte agitation pendant 15 min à 120 min. La durée de la réaction d'hydrolyse peut aller de 20 min à 2h. Au terme de cette réaction, obtient une solution limpide d'acide silicique, de formule chimique  $\text{Si}(\text{OH})_4$ . 10% en masse de chlorure de sodium est ajouté, par rapport à la masse totale de la solution d'acide silicique préalablement préparée.

[0145] b) Préparation du cuir fini

[0146] Essai B1 : Ajout de 0,25% en mole de fluorescéine silylée par rapport au nombre de mole de  $\text{Si}(\text{OH})_4$

[0147] *i) Préparation des peaux prêtes à être tannées*

[0148] On dispose de peaux d'agneaux qui sont des peaux picklées issues d'un pickle de stockage ou des peaux déchaulées. Ces peaux sont dégraissées et réhydratées selon le savoir-faire de l'homme du métier pour obtenir des peaux prêtes à être tannées. Les peaux sont pesées.

[0149] *ii) Tannage*

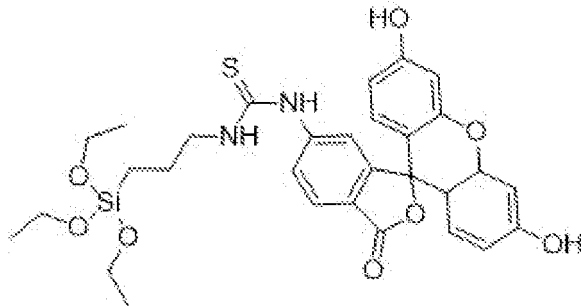
[0150] Les peaux sont placées dans un foulon dans une solution salée. Le pH des peaux et de la solution salée est porté à une valeur allant de 1,5 à 2,0.

[0151] Une solution de fluorescéine silylée est préparée en dissolvant de la poudre de fluo-

roescéine silylée (préparée en laboratoire) dans une solution d'eau acide (pH compris entre 1,5 et 2,0) afin d'obtenir une concentration massique de 25 g/L.

[0152] La fluorescéine silylée utilisée présente la formule suivante :

[0153] [Chem.10]



[0154] On ajoute dans le foulon, en masse par rapport à la masse des peaux :

[0155] - 50% d'eau froide, à 25°C,

[0156] - 5% de chlorure de sodium,

[0157] - 13% de  $\text{Si(OH)}_4$  hydrolysé à partir du  $\text{Si(OCH}_2\text{CH}_3)_4$  comme décrit au point a).

[0158] On ajoute également 1,56% de fluorescéine silylée, en masse par rapport à la masse du  $\text{Si(OH)}_4$ . Cette quantité représente 0,25% en mole par rapport au nombre de mole de  $\text{Si(OH)}_4$  ; ou encore 0,20% en masse par rapport à la masse des peaux.

[0159] Le foulon est mis en rotation pendant 4h à température ambiante soit 25°C.

[0160] Puis, on rajoute dans le foulon, 5% en masse par rapport à la masse des peaux de formiate de sodium à 25°C. Le foulon est mis en rotation pendant 1 heure. Le pH final de la solution est d'environ 3.8-4.0.

[0161] On rajoute alors dans le foulon, 5% en masse par rapport à la masse des peaux de formiate de sodium à 25°C. Le foulon est mis en rotation pendant 1 nuit. Le pH final de la solution est d'environ 4.0-4.5.

[0162] Le foulon est ensuite vidangé et les peaux sont rincées. On obtient des peaux tannées présentant la propriété d'être fluorescentes.

[0163] Essai B2 : Ajout de 0,03% en mole de fluorescéine silylée par rapport au nombre de mole de  $\text{Si(OH)}_4$

[0164] Cet essai est réalisé selon le même mode opératoire que celui utilisé pour l'essai B1 mais en remplaçant les 0,25% molaire par rapport au  $\text{Si(OH)}_4$  de fluorescéine silylée par 0,03% molaire par rapport au  $\text{Si(OH)}_4$  de fluorescéine silylée.

[0165] Essai B0 : Pas d'ajout de fluorescéine silylée

[0166] Cet essai est réalisé selon le même mode opératoire que celui utilisé pour l'essai B1 mais sans ajout de fluorescéine silylée.

[0167] Essai B1bis : Ajout de 0,25% en mole de fluorescéine non silylée par rapport au

- nombre de mole de  $\text{Si}(\text{OH})_4$  : le présent essai constitue un contrôle négatif dans le but de montrer que la fluorescéine silylée se fixe de manière covalente au réseau Si-O-Si.
- [0168] Cet essai est réalisé selon le même mode opératoire que celui utilisé pour l'essai B1 mais en remplaçant les 0,25% molaire par rapport au  $\text{Si}(\text{OH})_4$  de fluorescéine silylée par 0,25% molaire par rapport au  $\text{Si}(\text{OH})_4$  de fluorescéine non silylée.
- [0169] c) Contrôle de la propriété fluorescente du cuir fini obtenu au point b)
- [0170] Pour chaque essai B0, B1 et B2, on découpe, une fois les peaux tannées, rincées et encore humides, un échantillon de peau tannée de 2cm par 1cm environ, au niveau du collet.
- [0171] On analyse les échantillons au microscope fluorescent thunder imager (model organism) Leica.
- [0172] Les résultats obtenus sont montrés sur la [Fig.1] : la trace référencée B1 montre la fluorescence obtenue pour l'Essai B1. La trace référencée B2 montre la fluorescence obtenue pour l'Essai B2. La trace référencée B0 montre la fluorescence obtenue pour l'Essai B0.
- [0173] d) Mise en évidence de la stabilité de la propriété apportée
- [0174] Pour chaque essai B1, B1bis, on découpe, une fois les peaux tannées, rincées et encore humides, un échantillon de peau tannée (1.76 g) de 2cm par 0.5cm environ, au niveau du collet. Les échantillons sont placés dans deux tubes séparés et on ajoute 10 mL d'une solution saumurée (10% de NaCl en poids par rapport à l'eau), puis les tubes sont placés sous agitation circulaire. A différents temps, on récupère la solution de 10 mL pour analyse au spectromètre UV (Agilent Technologies Carry 60 UV-Vis) à une longueur d'onde de 495 nm, et on place l'échantillon de cuir dans un nouveau bain de saumure. On répète la manipulation jusqu'à ce que le relargage de fluorescéine se stabilise.
- [0175] Les résultats obtenus sont montrés sur la [Fig.2] : Grâce à une courbe de calibration reliant la concentration molaire en fluorescéine à son absorbance UV à 495 nm, on peut calculer les quantités de fluorescéine silylée (B1) et de fluorescéine non silylée (B1bis) présentes dans les échantillons prélevés. Autrement dit, on peut suivre le relargage des cuirs en fluorescéine dans le temps. Les courbes montrent qu'une grande quantité de fluorescéine non silylée (B1bis), qui n'est pas liée au réseau Si-O-Si tannant, est relarguée au cours du temps. Au contraire, très peu de fluorescéine silylée (B1), qui est liée de manière covalente au réseau Si-O-Si, est relarguée pour une même durée.
- [0176] Ainsi, dans le présent exemple, on a pu obtenir un cuir fini possédant la propriété d'être fluorescent au moyen de l'utilisation d'un agent de traitement silylé lors de l'étape de tannage. Dans le présent exemple, le composé de formule (I) est le  $\text{Si}(\text{OH})_4$  et le composé de formule (II) est la fluorescéine silylée. Les composés de formule (I) et

(II) sont ainsi ajoutés lors de l'étape de tannage. Le tannage et l'ennoblissement sont donc réalisés en même temps. Le procédé est ainsi rapide et simple à mettre en œuvre.

### **Exemple 2**

[0177] Préparation d'un cuir fini possédant la propriété d'être fluorescent par mise en œuvre d'un agent de traitement silylé lors d'une étape d'ennoblissement postérieure au tannage

[0178] a) Préparation du cuir fini

[0179] Dans le présent exemple, on prépare du  $\text{Si}(\text{OH})_4$  de la même façon qu'au point a) de l'Exemple 1.

[0180] i) *Préparation des peaux prêtes à être tannées*

[0181] On dispose de peaux d'agneaux qui sont des peaux picklées issues d'un pickle de stockage ou des peaux déchaulées. Ces peaux sont dégraissées et réhydratées selon le savoir-faire de l'homme du métier pour obtenir des peaux prêtes à être tannées. Les peaux sont pesées.

[0182] ii) *Tannage*

[0183] Les peaux sont placées dans un foulon dans une solution salée. Le pH des peaux et de la solution salée est porté à une valeur allant de 1,5 à 2,0.

[0184] On ajoute dans le foulon, en masse par rapport à la masse des peaux :

[0185] - 50% d'eau froide, à 25°C,

[0186] - 5% de chlorure de sodium,

[0187] - 13% de  $\text{Si}(\text{OH})_4$  hydrolysé à partir du  $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$  comme décrit au point a) de l'Exemple 1.

[0188] Le foulon est mis en rotation pendant 4h à température ambiante soit 25°C.

[0189] Puis, on rajoute dans le foulon, 5% en masse par rapport à la masse des peaux de formiate de sodium à 25°C. Le foulon est mis en rotation pendant 1 heure. Le pH final de la solution est d'environ 3.8-4.0.

[0190] On rajoute alors dans le foulon, 5% en masse par rapport à la masse des peaux de formiate de sodium à 25°C. Le foulon est mis en rotation pendant 1 nuit. Le pH final de la solution est d'environ 4.0-4.5.

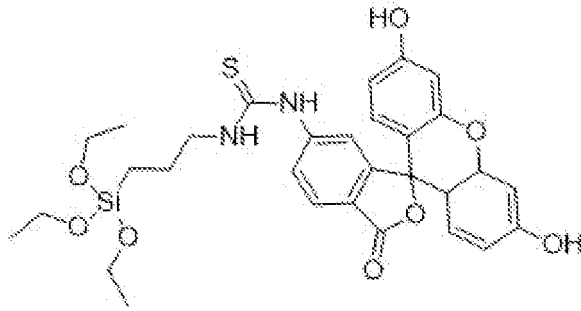
[0191] Le foulon est ensuite vidangé et les peaux tannées sont rincées, puis séchées.

[0192] iii) *Etape d'ennoblissement*

[0193] Une solution de fluorescéine silylée est préparée en dissolvant de la poudre de fluorescéine silylée (préparée en laboratoire) dans une solution d'eau acide (pH compris entre 1,5 et 2,0) afin d'obtenir une concentration massique de 1,5 g/L.

[0194] La fluorescéine silylée utilisée présente la formule suivante :

[0195] [Chem.10]



[0196] La solution de fluorescéine silylée est prélevée à la seringue et déposée à la surface des peaux tannées issues de l'étape ii) sous forme de gouttes. La réaction de greffage de la fluorescéine silylée au réseau tridimensionnel Si-O-Si créé à l'étape ii) de tannage par le  $\text{Si}(\text{OH})_4$  s'effectue par séchage.

[0197] Le cuir ainsi ennoblé est laissé à sécher à l'air libre pendant 2h. On obtient ainsi un cuir fini, possédant la propriété d'être fluorescent.

[0198] b) Contrôle de la résistance au lavage à l'eau de la propriété conférée au cuir

[0199] Les endroits où les gouttes de solution de fluorescéine silylée ont été déposées sont identifiables sur le cuir fini par des marques jaunes.

[0200] Afin de montrer la stabilité de la propriété de fluorescence apportée, on prépare deux échantillons de cuir fini, à partir du cuir ennoblé de l'étape iii), un échantillon qui sera testé, ci-après appelé E1, et un échantillon de témoin, ci-après appelé E0.

[0201] L'échantillon E1 est placé dans une solution d'eau (pH 7) pendant 2 semaines. L'échantillon témoin E0 est conservé comme contrôle, non immergé.

[0202] Au bout de deux semaines, les échantillons E1 et E0 sont analysés sous lampe à ultraviolet (UV) à 366 nm. La [Fig.3] est une photo de ce que l'on observe sous cette lampe. La partie référencée E1 correspond à l'échantillon E1 testé, et la partie référencée E0 correspond à l'échantillon témoin E0. On ne constate pas de différence entre l'échantillon E1 qui a été immergé et l'échantillon E0 qui n'a pas été immergé. Ce test montre que la propriété apportée par l'ennoblissement du cuir, à savoir la fluorescence, résiste à un lavage à l'eau d'au moins deux semaines. La propriété d'ennoblissement apportée au cuir au moyen de la fluorescéine silylée est ainsi stable dans le temps.

[0203] c) Mise en évidence de la stabilité de la propriété conférée

[0204] Essai E1bis: Ennoblissement avec de la fluorescéine non silylée

[0205] L'essai E1bis est un contrôle négatif dans le but de montrer que la fluorescéine silylée se fixe de manière covalente au réseau Si-O-Si.

[0206] L'essai E1bis est réalisé selon le même mode opératoire que celui utilisé pour l'essai

E1 ci-dessus, mais en remplaçant la fluorescéine silylée par la fluorescéine non silylée lors de l'étape d'ennoblissement.

- [0207] Plus précisément, à l'issue de l'étape ii) de tannage ci-dessus, on choisit un échantillon de peau tannée P.
- [0208] Lors de l'étape d'ennoblissement, les solutions de fluorescéine silylée et de fluorescéine non silylée sont successivement prélevées à la seringue et déposées à la surface de l'échantillon de peau tannée P sous forme de gouttes : on forme par dépôt la lettre C, où la moitié supérieure de la lettre C est réalisée avec la fluorescéine non silylée (Essai E1bis), et la moitié inférieure de la lettre C est réalisée avec la fluorescéine silylée (Essai E1). La réaction de greffage de la fluorescéine silylée au réseau tridimensionnel Si-O-Si créé à l'étape ii) de tannage par le  $\text{Si(OH)}_4$  s'effectue par séchage. Il n'y a pas de réaction de greffage de la fluorescéine non silylée, qui sèche seulement à la surface des cuirs.
- [0209] Le cuir ennobli par la fluorescéine non silylée (Essai E1bis) et le cuir ennobli par la fluorescéine silylée (Essai E1) sont laissés à sécher à l'air libre pendant 2h.
- [0210] Les endroits où les gouttes de solution de fluorescéine silylée et fluorescéine non silylée ont été déposées sont identifiables sur le cuir fini par des marques jaunes.
- [0211] Afin de montrer le greffage covalent de la fluorescéine silylée, et au contraire le non greffage de la fluorescéine non silylée, l'échantillon de peau tannée P est immergé dans une solution d'eau saumurée (10% de NaCl en poids par rapport à l'eau). A différents temps, on analyse sous lampe à ultraviolet (UV) à 366 nm l'échantillon de peau tannée P.
- [0212] La [Fig.4] représente les photos de ce que l'on observe sous cette lampe aux différents temps, autrement dit à  $t=0\text{h}$ ,  $t=7\text{h}$  ;  $t=24\text{h}$  et  $t=120\text{h}$ . La partie référencée E1 correspond à la fluorescéine silylée, et la partie référencée E1bis correspond à la fluorescéine non silylée. On constate que la trace correspondant à la fluorescéine non silylée disparaît au cours du temps, pour n'être plus visible au bout de 120h. Au contraire, la trace correspondant à la fluorescéine silylée ne s'atténue pas et est stable dans le temps.
- [0213] Ce test montre l'intérêt de travailler avec de la fluorescéine silylée, qui se greffe de manière covalente au cuir. Ce greffage covalent permet de conserver les propriétés d'ennoblissement, à savoir la fluorescence, beaucoup plus longtemps que de la fluorescéine non silylée qui n'est pas greffée de manière covalente au cuir. La propriété d'ennoblissement apportée au cuir au moyen de la fluorescéine silylée est ainsi stable dans le temps.

### **Exemple 3**

- [0214] Préparation d'un cuir fini nourri par mise en œuvre de l'agent de traitement silylé lors de l'étape de tannage

[0215] Dans le présent exemple, on prépare du  $\text{Si(OH)}_4$  de la même façon qu'au point a) de l'Exemple 1.

[0216] *i) Préparation des peaux prêtes à être tannées*

[0217] On dispose de peaux d'agneaux qui sont des peaux picklées issues d'un pickle de stockage ou des peaux déchaulées. Ces peaux sont dégraissées et réhydratées selon le savoir-faire de l'homme du métier pour obtenir des peaux prêtes à être tannées. Les peaux sont pesées.

[0218] *ii) Tannage*

[0219] Les peaux sont placées dans un foulon dans une solution salée. Le pH des peaux et de la solution salée est porté à une valeur allant de 1,5 à 2,0.

[0220] Une solution de PEG monosilylé est préparée en dissolvant de la poudre de PEG monosilylé (préparée en laboratoire) dans une solution d'eau acide (pH compris entre 1,5 et 2,0) afin d'obtenir une concentration massique de 25 g/L.

[0221] On ajoute dans le foulon, en masse par rapport à la masse des peaux :

[0222] - 50% d'eau froide, à 25°C,

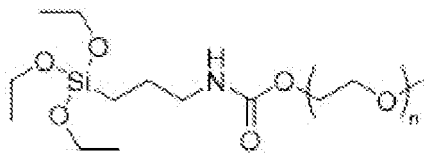
[0223] - 5% de chlorure de sodium,

[0224] - 13% de  $\text{Si(OH)}_4$  hydrolysé à partir du  $\text{Si(OCH}_2\text{CH}_3)_4$  comme décrit au point a) de l'Exemple 1.

[0225] On ajoute également 10% de Poly(éthylèneglycol) (PEG) monosilylé, en masse par rapport à la masse du  $\text{Si(OH)}_4$ . Cette quantité représente 0.18% en mole par rapport au nombre de mole de  $\text{Si(OH)}_4$  ; ou encore 1.3% en masse par rapport à la masse des peaux.

[0226] Le PEG monosilylé utilisé présente la formule suivante :

[0227] [Chem.13]



[0228] dans laquelle n est un nombre entier supérieur ou égal à 1.

[0229] Le foulon est mis en rotation pendant 4h à température ambiante soit 25°C.

[0230] Puis, on rajoute dans le foulon, 5% en masse par rapport à la masse des peaux de formiate de sodium à 25°C. Le foulon est mis en rotation pendant 1 heure. Le pH final de la solution est d'environ 3.8-4.0.

[0231] On rajoute alors dans le foulon, 5% en masse par rapport à la masse des peaux de formiate de sodium à 25°C. Le foulon est mis en rotation pendant 1 nuit. Le pH final de la solution est d'environ 4.0-4.5.

[0232] Le foulon est ensuite vidangé et les peaux sont rincées.

[0233] On obtient un cuir fini nourri.

#### **Exemple 4**

[0234] Préparation d'un cuir fini garni par mise en œuvre d'un agent de traitement silylé lors d'une étape d'ennoblissement postérieure au tannage

[0235] Dans le présent exemple, on prépare du  $\text{Si}(\text{OH})_4$  de la même façon qu'au point a) de l'Exemple 1.

[0236] *i) Préparation des peaux prêtes à être tannées*

[0237] On dispose de peaux d'agneaux qui sont des peaux picklées issues d'un pickle de stockage ou des peaux déchaulées. Ces peaux sont dégraissées et réhydratées selon le savoir-faire de l'homme du métier pour obtenir des peaux prêtes à être tannées. Les peaux sont pesées.

[0238] *ii) Tannage des peaux*

[0239] Les peaux sont placées dans un foulon dans une solution salée. Le pH des peaux et de la solution salée est porté à une valeur allant de 1,5 à 2,0.

[0240] On ajoute dans le foulon, en masse par rapport à la masse des peaux :

[0241] - 50% d'eau froide, à 25°C,

[0242] - 5% de chlorure de sodium,

[0243] - 13% de  $\text{Si}(\text{OH})_4$  hydrolysé à partir du  $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$  comme décrit au point a) de l'Exemple 1.

[0244] Le foulon est mis en rotation pendant 4h à température ambiante soit 25°C.

[0245] Puis, on rajoute dans le foulon, 5% en masse par rapport à la masse des peaux de formiate de sodium à 25°C. Le foulon est mis en rotation pendant 1 heure. Le pH final de la solution est d'environ 3.8-4.0.

[0246] On rajoute alors dans le foulon, 5% en masse par rapport à la masse des peaux de formiate de sodium à 25°C. Le foulon est mis en rotation pendant 1 nuit. Le pH final de la solution est d'environ 4.0-4.5.

[0247] Le foulon est ensuite vidangé et les peaux tannées sont rincées.

[0248] *iii) Etape d'ennoblissement*

[0249] Les peaux tannées issues de l'étape ii) sont placées dans un foulon. 500% d'eau, en masse par rapport à la masse des peaux, sont ajoutés. 2% de bicarbonate de sodium, en masse par rapport à la masse des peaux, sont ajoutés afin d'homogénéiser le pH des peaux à une valeur allant de 5,0 à 8,0, de préférence de 6,0 à 7,5.

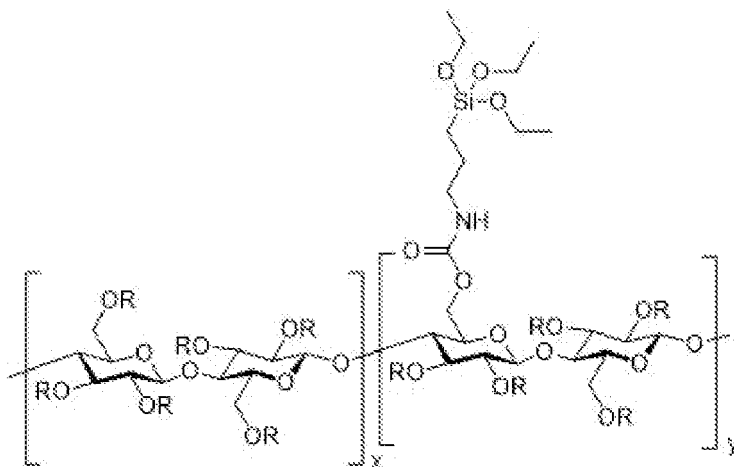
[0250] Le foulon est mis en rotation pour une durée de 40 minutes environ. Le foulon est ensuite vidé.

[0251] Une solution d'hydroxypropyl méthyl cellulose (HPMC) silylée est préparée en dissolvant de la poudre d'HPMC silylée (préparée en laboratoire) dans une solution d'eau (pH compris entre 6,0 et 8,0) afin d'obtenir une concentration massique de 12.5

g/L.

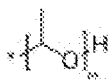
[0252] L'hydroxypropyl méthyl cellulose silylée présente la formule chimique suivante :

[0253] [Chem.11]



[0254] dans laquelle x est un nombre entier supérieur ou égal à 1, y est égal à (1-x), et R est choisi parmi -H, -CH<sub>3</sub> ou la formule suivante :

[0255] [Chem.12]



[0256] dans laquelle m est un nombre entier supérieur ou égal à 1.

[0257] Après dissolution, le mélange est ajouté dans le foulon contenant les peaux tannées. Le foulon est mis en rotation, et la température est fixée à 50°C. L'agitation s'effectue pendant 2h, puis on ajoute de l'acide formique (3% en masse par rapport à la masse des peaux) afin de fixer l'HPMC (hydrolyse et condensation du groupement siloxane à pH acide). On obtient un pH compris entre 3.0 et 4.5. Le foulon est agité durant 1h, puis vidé et les peaux tannées et nourries sont rincées.

[0258] On obtient ainsi un cuir fini garni.

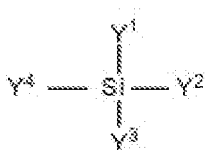
## Revendications

[Revendication 1] Cuir fini comprenant au moins une propriété d'ennoblissement apportée par au moins un agent de traitement silylé, ledit agent de traitement silylé étant fixé à un réseau tridimensionnel Si-O-Si par une liaison covalente, ledit réseau tridimensionnel Si-O-Si étant lié par liaisons hydrogènes, ioniques ou covalentes au collagène constitutif du cuir fini.

[Revendication 2] Procédé de préparation d'un cuir fini selon la revendication 1, à partir de peaux brutes, ledit procédé comprenant au moins les étapes suivantes :

- i) préparation de peaux brutes afin d'obtenir des peaux prêtes à être tannées,
- ii) tannage des peaux issues de l'étape i) au moyen d'une composition tannante comprenant au moins un agent tannant de formule (I):

[Chem.1]



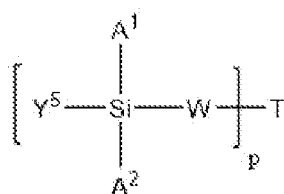
(I)

dans laquelle  $Y^1$ ,  $Y^2$ ,  $Y^3$  et  $Y^4$ , identiques ou différents, sont choisis indépendamment les uns des autres comme étant un atome d'halogène, un groupe  $-[OSiO_uR^1_{3-u}]_v$  ou un groupe  $-OR^2$ , deux ou plus des groupes  $-[OSiO_uR^1_{3-u}]_v$  et  $-OR^2$  pouvant être connectés entre eux par une liaison covalente, dans lesquels :

- $u$  est un nombre entier allant de 0 à 3,  $v$  est un nombre entier supérieur ou égal à un, et  $R^1$  est choisi comme étant un atome d'hydrogène, un groupe  $C_1-C_{10}$  alkyle, un groupe aryle, un groupe  $C_2-C_{10}$  alcényle, un groupe  $C_2-C_{10}$  alcynyle, un groupe polyoxyde d'alkylène ou ses dérivés,  $R^1$  comportant éventuellement un ou plusieurs groupes amines, ammonium, amides, cétones, esters, aldéhydes, thiols ou thioéthers,
- $R^2$  est choisi comme étant un atome d'hydrogène, un groupe  $C_1-C_{10}$  alkyle, un groupe aryle, un groupe  $C_2-C_{10}$  alcényle, un groupe  $C_2-C_{10}$  alcynyle, un groupe polyoxyde d'alkylène ou ses dérivés,  $R^2$  comportant éventuellement un ou plusieurs groupes amines, ammonium, amides,

- cétones, esters, aldéhydes, thiols ou thioéthers,  
 ledit procédé étant caractérisé en ce que, ledit au moins un agent de traitement silylé est mis en œuvre lors de l'étape ii) de tannage et/ou lors d'une étape iii) d'ennoblissement postérieure à l'étape ii) de tannage.
- [Revendication 3] Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que ledit au moins un agent de traitement silylé est au moins mis en œuvre lors de l'étape ii) de tannage.
- [Revendication 4] Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que la composition tannante comprend en outre ledit au moins un agent de traitement silylé, ledit agent de traitement silylé étant présent dans la composition tannante dans une teneur allant de 0,1 à 50%, de préférence de 0,1 à 35%, de préférence de 0,1 à 25%, de préférence encore de 0,1 à 10%, en masse par rapport à la masse du composé de formule (I).
- [Revendication 5] Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 4, caractérisé en ce que ledit au moins un agent de traitement silylé est au moins mis en œuvre lors d'une étape iii) d'ennoblissement postérieure au tannage.
- [Revendication 6] Procédé de préparation d'un cuir fini selon l'une quelconque des revendications 2 à 5, caractérisé en ce que  $Y^1$ ,  $Y^2$ ,  $Y^3$  et  $Y^4$  sont choisis indépendamment les uns des autres comme étant un atome de chlore, un groupe  $-OH$  ou un groupe  $-OCH_2CH_3$ .
- [Revendication 7] Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que le composé de formule (I) est  $Si(OH)_4$ .
- [Revendication 8] Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que le composé de formule (I) est  $Si(OCH_2CH_3)_4$ .
- [Revendication 9] Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 8, caractérisé en ce que le composé de formule (I) est présent dans la composition tannante, en masse par rapport à la masse des peaux prêtes à être tannées, dans une teneur allant de 0,1 à 100%, de préférence allant de 5% à 60%, de préférence encore allant de 5% à 30 %.
- [Revendication 10] Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 9, caractérisé en ce que ledit au moins un agent de traitement silylé est choisi parmi les composés de formule (II) suivante :

[Chem.9]



(II)

dans laquelle

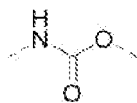
- $A^1$  et  $A^2$ , identiques ou différents, sont choisis indépendamment l'un de l'autre comme étant  $Y^5$  ou W-T,
- $Y^5$  est choisi comme étant un atome d'halogène, un groupe  $-\text{OSiO}_q\text{R}^{3-q}$  ou un groupe  $-\text{OR}^4$ , deux ou plus des groupes  $-\text{OSiO}_q\text{R}^{3-q}$  et  $-\text{OR}^4$  pouvant être connectés entre eux par une liaison covalente, dans lesquels :

-  $q$  est un nombre entier allant de 0 à 3,  $r$  est un nombre entier supérieur ou égal à un, et  $\text{R}^3$  est choisi comme étant un atome d'hydrogène, un groupe  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$  alkyle, un groupe aryle, un groupe  $\text{C}_2\text{-C}_{10}$  alcényle, un groupe  $\text{C}_2\text{-C}_{10}$  alcynyle, un groupe polyoxyde d'alkylène ou ses dérivés,  $\text{R}^3$  étant éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes amines, ammonium, amides, cétones, esters, aldéhydes, thiols ou thioéthers,

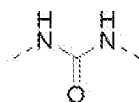
-  $\text{R}^4$  est choisi comme étant un atome d'hydrogène, un groupe  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$  alkyle, un groupe aryle, un groupe  $\text{C}_2\text{-C}_{10}$  alcényle, un groupe  $\text{C}_2\text{-C}_{10}$  alcynyle, un groupe polyoxyde d'alkylène ou ses dérivés,  $\text{R}^4$  étant éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes amines, ammonium, amides, cétones, esters, aldéhydes, thiols ou thioéthers,

- $p$  est un nombre entier allant de 0 à 2, et B est choisi comme étant un hétéroatome ou  $\text{R}^5$  supérieur ou égal à 1,
- W est choisi comme étant un groupe de liaison choisi parmi :

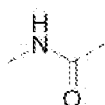
[Chem.2]



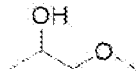
[Chem.3]



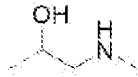
[Chem.4]



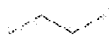
[Chem.5]



[Chem.6]



[Chem.7]



[Chem.8]

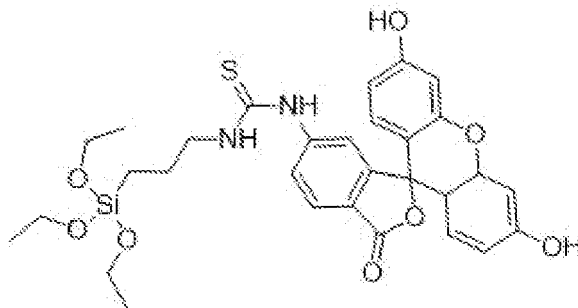


– T est le groupe traitant d'un agent de traitement.

[Revendication 11] Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 9, caractérisé en ce que l'agent de traitement silylé est choisi parmi :

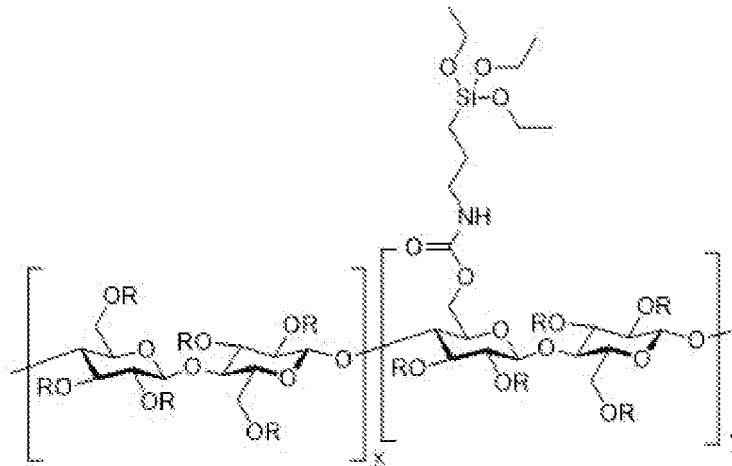
- la fluorescéine silylée de formule suivante :

[Chem.10]



– l'hydroxy propyl méthylcellulose silylée de formule suivante :

[Chem.11]



dans laquelle  $x$  est un nombre entier supérieur ou égal à 1,  $y$  est égal à  $(1-x)$ , et  $R$  est choisi parmi  $-H$ ,  $-CH_3$  ou la formule suivante :

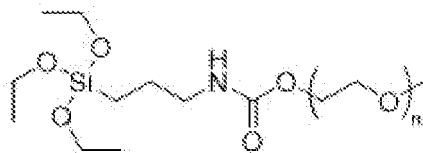
[Chem.12]



dans laquelle  $m$  est un nombre entier supérieur ou égal à 1.

– le polyéthylène glycol silylé de formule suivante :

[Chem.13]



dans laquelle  $n$  est un nombre entier supérieur ou égal à 1.  
et leurs mélanges.

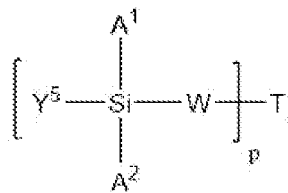
[Revendication 12] Procédé de préparation d'un cuir fini selon la revendication 1, à partir de peaux brutes, ledit procédé comprenant au moins les étapes suivantes :

- a) préparation des peaux brutes afin d'obtenir des peaux prêtes à être tannées,
- b) tannage et ennoblissement des peaux issues de l'étape a) au moyen d'une composition traitante comprenant au moins ledit agent de traitement silylé.

[Revendication 13] Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que ledit agent de

traitement silylé est choisi parmi les composés de formule (II) suivante :

[Chem.9]



(II)

dans laquelle

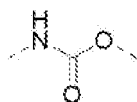
- A<sup>1</sup> et A<sup>2</sup>, identiques ou différents, sont choisis indépendamment l'un de l'autre comme étant Y<sup>5</sup> ou W-T,
- Y<sup>5</sup> est choisi comme étant un atome d'halogène, un groupe -[OSiO<sub>q</sub>R<sup>3-q</sup>]<sub>r</sub> ou un groupe -OR<sup>4</sup>, deux ou plus des groupes -[OSiO<sub>q</sub>R<sup>3-q</sup>]<sub>r</sub> et -OR<sup>4</sup> pouvant être connectés entre eux par une liaison covalente, dans lesquels :

- q est un nombre entier allant de 0 à 3, r est un nombre entier supérieur ou égal à un, et R<sup>3</sup> est choisi comme étant un atome d'hydrogène, un groupe C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> alkyle, un groupe aryle, un groupe C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> alcényle, un groupe C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> alcynyle, un groupe polyoxyde d'alkylène ou ses dérivés, R<sup>3</sup> étant éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes amines, ammonium, amides, cétones, esters, aldéhydes, thiols ou thioéthers,

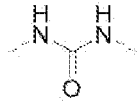
- R<sup>4</sup> est choisi comme étant un atome d'hydrogène, un groupe C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> alkyle, un groupe aryle, un groupe C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> alcényle, un groupe C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> alcynyle, un groupe polyoxyde d'alkylène ou ses dérivés, R<sup>4</sup> étant éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes amines, ammonium, amides, cétones, esters, aldéhydes, thiols ou thioéthers,

- p est un nombre entier supérieur ou égal à 1,
- W est choisi comme étant un groupe de liaison choisi parmi :

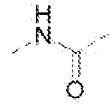
[Chem.2]



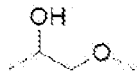
[Chem.3]



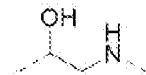
[Chem.4]



[Chem.5]



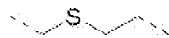
[Chem.6]



[Chem.7]



[Chem.8]

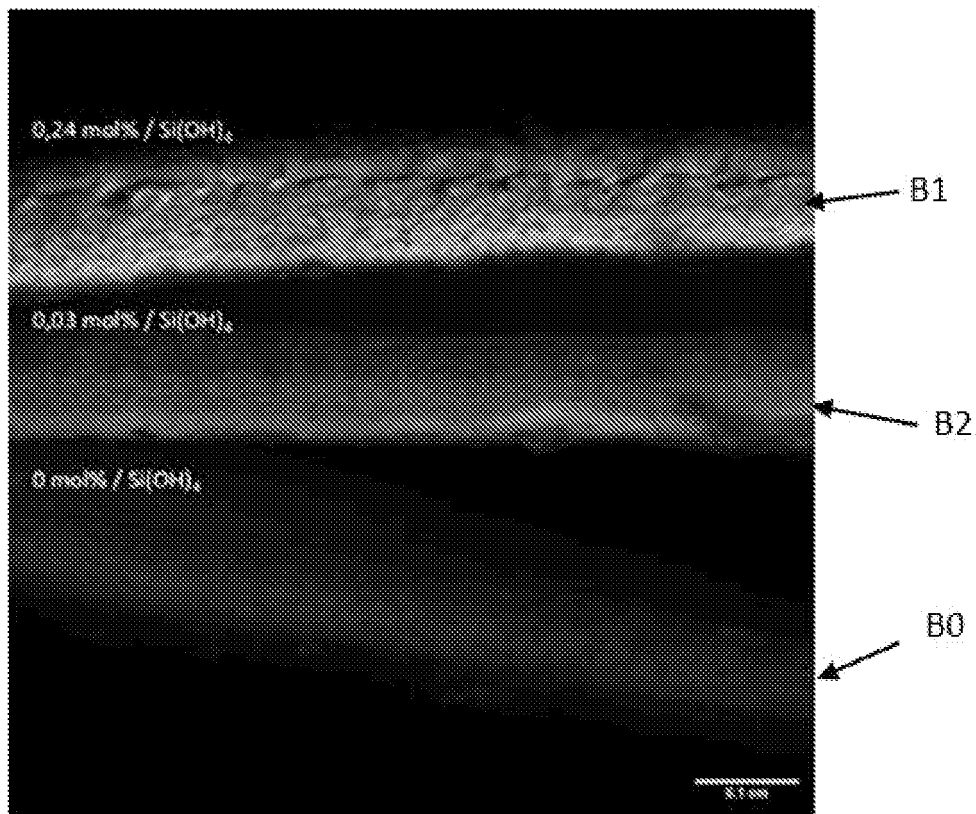


– T est le groupe traitant d'un agent de traitement.

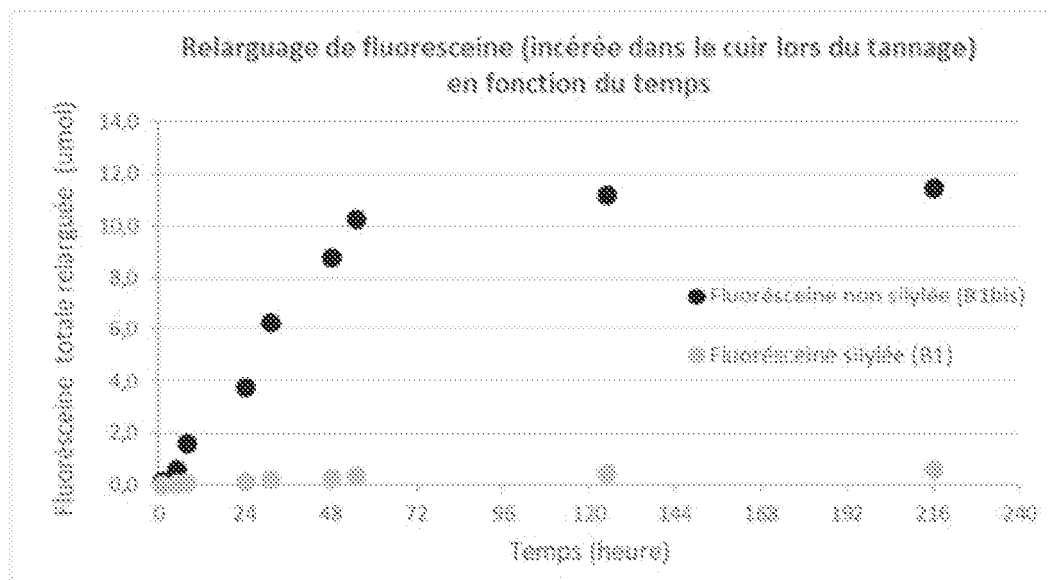
[Revendication 14] Cuir fini possédant au moins une propriété d'ennoblissement, susceptible d'être obtenu par le procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 11 ou le procédé selon l'une quelconque des revendications 12 à 13.

[Revendication 15] Méthode de désennoblissement d'un cuir fini selon la revendication 1 ou 14, ou obtenu par le procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 11 ou par le procédé selon l'une quelconque des revendications 12 à 13, comprenant au moins une étape au cours de laquelle ledit cuir fini est mis à tremper dans une solution basique afin de porter le pH du cuir à une valeur supérieure ou égale à 10,5, de préférence à une valeur allant de 11,5 à 13,0.

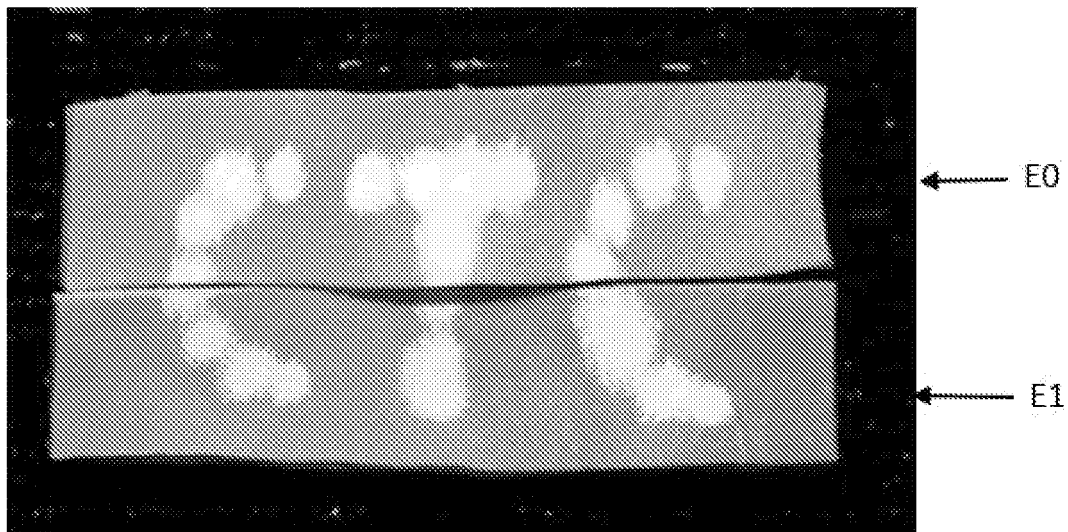
[Fig. 1]



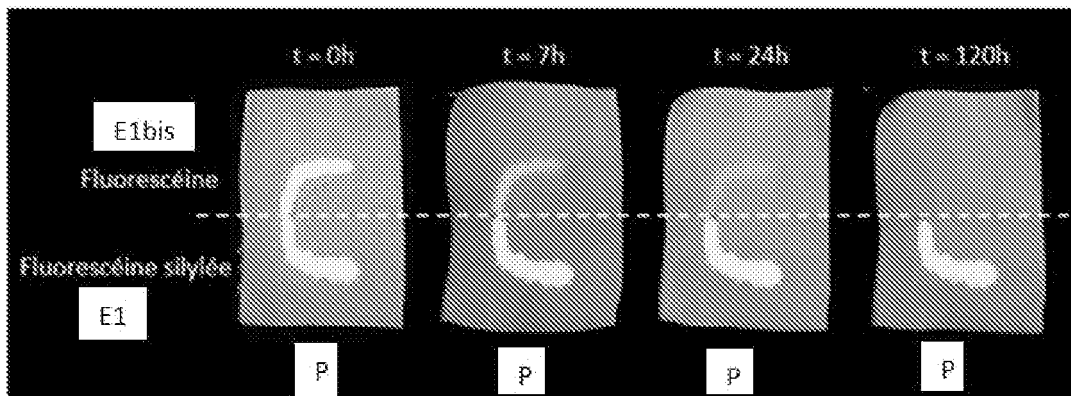
[Fig. 2]



[Fig. 3]



[Fig. 4]



**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement  
national

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

**FA 913477**  
**FR 2212156**

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X  A  A  A	CN 111 500 799 A (CHENGDU WENJIANG MINGNIDA SILICON FLUORIDE SKIN APPLICATION RES AND TE) 7 août 2020 (2020-08-07) * le document en entier *	1, 12  2-11, 13-15	C14C11/00 D06P1/673
	-----		
	CN 109 797 256 A (FUJIAN ZHANGZHOU DECHANG LEATHER IND CO LTD) 24 mai 2019 (2019-05-24) * le document en entier *	1-15	
	-----		
	FR 2 041 927 A5 (HOUGHTON PRODUITS) 5 février 1971 (1971-02-05) * page 1, ligne 21 * * page 3, ligne 5 * * page 5, ligne 32 - page 6, ligne 41 *	1-15	
	-----		
	CN 103 436 168 A (SHANDONG INST LIGHT INDUSTRY) 11 décembre 2013 (2013-12-11) * le document en entier *	1-15	
	-----		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C14C
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
8 mai 2023		Neugebauer, Ute	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
X : particulièrement pertinent à lui seul		E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un		à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date	
autre document de la même catégorie		de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
A : arrière-plan technologique		D : cité dans la demande	
O : divulgation non-écrite		L : cité pour d'autres raisons	
P : document intercalaire		.....	
		& : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2212156 FA 913477**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.  
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **08-05-2023**  
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
<b>CN 111500799</b>	<b>A</b>	<b>07-08-2020</b>	<b>AUCUN</b>	
-----				
<b>CN 109797256</b>	<b>A</b>	<b>24-05-2019</b>	<b>AUCUN</b>	
-----				
<b>FR 2041927</b>	<b>A5</b>	<b>05-02-1971</b>	<b>AUCUN</b>	
-----				
<b>CN 103436168</b>	<b>A</b>	<b>11-12-2013</b>	<b>AUCUN</b>	
-----				