

①2

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 19.12.90.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la demande : 26.06.92 Bulletin 92/26.

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

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : GACHES CHIMIE (S.A.) Société Anonyme — FR.

⑦2 Inventeur(s) : Kerneïs Mireille, Gaches Louis, Delmas Michel, Gaset Antoine et Vigouroux Jacques.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire : Cabinet Barré-Gatti-Laforgue.

⑤4 Procédé de traitement de peaux ou cuirs, agents de tannage et procédé de fabrication.

⑤7 L'invention concerne un procédé de traitement d'articles de mégisserie ou tannerie tels que peaux et cuirs en vue d'en améliorer les qualités de surface et la souplesse.

Ce procédé consiste à mettre les peaux ou cuirs, au cours de la fabrication, au contact d'ions alcane mono ou disulfonates, notamment d'ions méthanesulfonates CH_3SO_3^- . Cette mise au contact peut notamment être effectuée, lors des opérations de picklage, et/ou lors des opérations de tannage, et/ou lors des opérations de teinture, en particulier en utilisant un acide alcanesulfonique, éventuellement combiné à un autre acide.

Le procédé de l'invention permet d'améliorer de façon considérable les qualités de surface et la souplesse des produits; il permet en particulier de valoriser des peaux de qualité inférieure dans de bonnes conditions de rentabilité.

FR 2 670 800 - A1



PROCEDE DE TRAITEMENT DE PEAUX OU CUIRS,
AGENTS DE TANNAGE ET PROCEDE DE FABRICATION

5 L'invention concerne un procédé de traitement d'articles de mégisserie ou tannerie constitués de tissus collagéniques tels que peaux ou cuirs, en vue d'en améliorer les qualités de surface (toucher, aspect, régularité, unisson...) et la souplesse.

10 De nombreuses études ont été menées pour tenter d'améliorer les procédés de fabrication du cuir, généralement dans le but de limiter les rejets d'effluents polluants ; ces études ont visé à améliorer certaines étapes de fabrication telles que picklage, tannage, teinture ou
15 opérations de finissage. Certains procédés existants peuvent conduire à une certaine amélioration des cuirs obtenus mais ne permettent pas l'amélioration significative des qualités de surface (toucher, aspect, unisson), surtout lorsque les peaux de départ sont des peaux de qualité dite inférieure ou ayant
20 souffert (par exemple parce qu'ayant subi un délainage à l'échauffe...).

Actuellement, la fabrication de cuirs de qualité satisfaisante à partir de certaines peaux de qualité inférieure impose un surcoût très important (dû à l'addition
25 de produits, à la durée du cycle accrue et à la multiplicité des opérations) qui limite l'intérêt des traitements supplémentaires de sorte que ces peaux demeurent généralement cantonnées à la fabrication de produits bas de gamme.

De plus, les agents de traitement existants
30 qui conduisent à une certaine amélioration des cuirs sont en général spécifiques à telle ou telle opération (par exemple acide acétique et adjuvant pour le picklage des peaux, produits cationique/anionique pour la nourriture des cuirs...) et ne peuvent être utilisés à un autre stade de la
35 fabrication.

Le problème de l'amélioration des qualités de surface et de souplesse du cuir est donc mal résolu à l'heure actuelle, ce qui s'explique par la nature très spécifique des peaux qui sont constituées de tissus collagéniques très
40 sensibles à l'hydrolyse et aux agents bactériens : la plupart

des agents entraîne une dégradation de ces tissus et le nombre de produits chimiques compatibles est très limité.

La présente invention se propose de fournir
5 un nouveau procédé de traitement de peaux ou cuirs constitués de tissus collagéniques en vue d'en améliorer les qualités de surface (toucher, aspect, unisson) et la souplesse.

Un objectif de l'invention est en particulier d'obtenir des améliorations de qualité beaucoup plus
10 prononcées que dans les procédés connus.

Un autre objectif est de fournir un procédé de coût compatible avec une valorisation des peaux de qualité inférieure dans de bonnes conditions de rentabilité.

Un autre objectif est de fournir un procédé
15 susceptible d'être mis en oeuvre à différents stades de la fabrication du cuir (notamment aux stades qui impliquent un abaissement du pH).

A cet effet, le procédé de traitement conforme à l'invention pour améliorer les qualités de surface
20 et la souplesse d'articles de mégisserie et tannerie constitués de tissus collagéniques tels que peaux et cuir, consiste, au cours de la fabrication, à mettre les peaux ou cuirs au contact d'ions alcanesulfonates $R\ SO_3^-$ ou alcanedisulfonates $R'(SO_3)_2^-$ où R ou R' est un radical
25 aliphatique contenant de 1 à 4 carbones. Les meilleures performances sont fournies par les ions méthanesulfonates $CH_3\ SO_3^-$. Ces ions sont en particulier mis au contact des peaux ou cuirs sous forme d'acide alcane mono ou disulfonique ou sous forme de sel métallique de cet acide en milieu aqueux
30 ou milieu mixte eau/solvant organique. (Par la suite, on désignera par "milieu mixte" un milieu contenant un ou des solvants organiques et de l'eau, même si cette dernière reste en proportion très minoritaire). D'après les expérimentations effectuées, la quantité minimale d'ions méthanesulfonates
35 nécessaire pour conduire à une amélioration sensible est de l'ordre de 0,05 mole par kg de peaux ou cuirs secs. (Par un poids de "peaux sèches", l'on vise le poids des peaux au début du traitement, déduction faite du poids d'eau liée).

L'invention est née de l'observation fortuite
40 d'un phénomène inattendu et remarquable : lorsque des peaux ou

cuir sont mis en contact avec les ions précités, quel que soit le stade de la fabrication où cette mise en contact est pratiquée, l'on constate une amélioration reproductible, très
5 significative de leur état de surface et de leur souplesse et ce, sans affecter leurs autres caractéristiques physico-chimiques qui demeurent au moins équivalentes. Ce résultat est obtenu sans nécessité d'adjuvants ou de dopants, les ions alcanesulfonates produisant seuls l'effet sus-évoqué. Aucune
10 explication réellement convaincante ne peut actuellement être avancée ; tout se passe comme si l'ion alcanesulfonate modifiait les interactions entre le collagène et les agents de texture de la peau, cette modification se traduisant par l'effet d'amélioration précité et non pas une dégradation ou
15 une hydrolyse comme c'est le cas pour la plupart des agents chimiques. De plus, tous les méthanesulfonates métalliques étant très solubles dans l'eau, le procédé de l'invention évite tout risque de précipitation de sels insolubles (sulfate de calcium par exemple) susceptibles de se déposer sur ou dans
20 les peaux et de provoquer une dégradation de ses qualités de surface ou de souplesse.

Dans le cas préférentiel des ions méthanesulfonates, l'acide méthanesulfonique qui conduit en milieu aqueux à ces ions est un acide organique fort, connu en
25 soi. Le brevet US-2 297 722 en décrit un procédé de fabrication. Il est actuellement utilisé essentiellement comme substituant de l'acide fluoroborique dans les bains de galvanoplastie, comme agent de piégeage des métaux lourds dans les dérivés pétroliers, comme inhibiteur de corrosion à
30 l'égard des alliages de magnésium, ou comme catalyseur de certaines réactions (estérification, alkylation, polymérisation d'oléfines...).

Il est à noter que des composés de familles proches (sulfates métalliques) sont utilisés depuis longtemps
35 dans les opérations de tannage des peaux et cuirs sans conduire aux qualités de surface et de souplesse fournies par les ions visés par l'invention.

De plus, on a pu constater que l'amélioration sus-visée fournie par les ions alcane mono ou disulfonates et
40 notamment méthanesulfonates se produisait quel que soit le

stade de fabrication où ils étaient introduits.

Le cycle de fabrication du cuir à partir de peaux brutes comprend généralement une opération de picklage
5 consistant à acidifier ces peaux. La mise en contact des peaux brutes ou en tripes avec les ions alcanesulfonates peut être effectuée lors de cette opération de picklage en utilisant un acide alcanesulfonique éventuellement combiné à un autre acide (notamment acide sulfurique).

10 Le cycle de fabrication comprend également une opération de tannage. La mise au contact peut être effectuée lors de cette opération en introduisant les ions alcanesulfonates dans le bain de tannage. L'agent de tannage de ce bain peut être de tout type connu, minéral, végétal
15 et/ou synthétique et le bain contient alors un mélange de cet agent et d'un acide alcanesulfonique ou de sel de cet acide.

Il est également possible d'effectuer un tannage au chrome avec un agent spécifique constitué par du méthanesulfonate de chrome en milieu aqueux ou mixte. Ce
20 composé libère à la fois les ions métalliques assurant le tannage et les ions méthanesulfonates améliorant les qualités de surface et la souplesse des peaux ou cuirs.

Le cycle de fabrication des cuirs comprend également une opération de teinture, la mise au contact du
25 colorant étant généralement assurée à pH proche de la neutralité et la fixation de celui-ci à pH inférieur. La mise au contact des ions alcanesulfonates peut être effectuée lors de cette opération en utilisant un acide alcanesulfonique éventuellement combiné à un autre acide organique (notamment
30 acide formique ou acide acétique).

Le cas échéant, les peaux peuvent être mises au contact avec les ions alcanesulfonates à plusieurs reprises et notamment aux trois stades de fabrication précités : picklage, tannage et teinture. Ce mode de mise en oeuvre
35 conduit notamment à l'avantage pratique suivant : pour obtenir une qualité donnée, la concentration en ions alcanesulfonates est plus faible à chaque opération (par rapport à une mise en contact unique), ce qui évite une trop forte diminution du pH, qui pourrait être préjudiciable à la qualité des peaux.

40 D'après les essais effectués, la quantité

optimale totale des ions méthanesulfonates, qu'il y a lieu de mettre au contact des peaux en une ou plusieurs fois au cours du cycle de fabrication pour obtenir une amélioration 5 prononcée de leurs qualités sans gaspillage de produit, semble devoir être comprise entre 0,1 et 2,0 moles par kg de peaux ou cuirs secs.

L'invention s'étend, en tant que tels, aux produits utilisés pour la mise en oeuvre du procédé défini 10 précédemment : agent de tannage des peaux ou cuirs contenant des ions alcane mono ou disulfonates, notamment ions méthanesulfonates, agent de tannage à base de méthanesulfonate de chrome.

Il est à noter que la fabrication d'un 15 méthanesulfonate métallique est connue en soi. La publication "R.C. PAUL et al, Indian Journ. of Chem., vol. 12, Août 74, pages 825-826" décrit en particulier un procédé de fabrication à partir d'acide méthanesulfonique qui consiste à faire réagir cet acide sur un chlorure métallique à 170° C et sous vide 20 poussé. Toutefois, ces conditions sévères obèrent le prix du produit obtenu, d'autant que celui-ci est ensuite difficile à isoler.

La présente invention vise également un nouveau procédé de fabrication de méthanesulfonate de chrome 25 permettant d'obtenir ce composé à un coût considérablement réduit.

Ce procédé consiste à faire réagir l'acide méthanesulfonique sur un sel de baryum, puis à faire réagir le méthanesulfonate de baryum obtenu avec du sulfate de chrome et 30 à éliminer par filtration le précipité afin d'isoler le méthanesulfonate de chrome en solution. Ce procédé peut être mis en oeuvre à température ambiante et à la pression atmosphérique. En précipitant, le sulfate de baryum déplace l'équilibre et conduit au méthanesulfonate de chrome sans 35 précaution particulière.

L'invention est illustrée dans les exemples de mise en oeuvre qui suivent.

Exemple 1 : Utilisation de méthanesulfonate de chrome pour le tannage de peaux

a) Fabrication du méthanesulfonate de chrome

5 Le procédé de fabrication nécessite deux étapes :

- préparation de méthanesulfonate de baryum :

A une solution de 200 g d'hydroxyde de baryum octohydraté dissous dans 280 ml d'eau permutée, on additionne
10 170 ml d'acide méthanesulfonique à 70 %, goutte à goutte.

Après 1 h 30 d'agitation à 55° C, l'eau est évaporée sous vide jusqu'à précipitation du méthanesulfonate de baryum, qui est isolé sous forme de cristaux blancs par une succession de filtrations et de lavages à l'alcool éthylique.

15 - fabrication du méthanesulfonate de chrome :

A une solution de 110 g de sulfate de chrome dissous dans 350 ml d'eau permutée, on additionne 176 g de méthanesulfonate de baryum, obtenu lors de la première étape.

Après 30 minutes d'agitation à température
20 ambiante, le précipité de sulfate de baryum formé est éliminé par centrifugation (1 h à 4000 tr/min.)

La teneur en chrome de la solution de méthanesulfonate de chrome ainsi préparée est déterminée par absorption atomique : 35 g Cr/l.

25 Cette solution peut être utilisée directement en tannage ou bien le sel de chrome peut être isolé sous forme cristallisée par précipitation à l'acétone.

b) Tannage

Les quantités de produits ajoutés sont
30 exprimées en pourcentage pondéral du poids des peaux picklées.

Quatre peaux (2800 g) d'agneaux de Nouvelle-Zélande humides, dégraissées et picklées sont placées dans
250 % de bain de saumure à 8° Baumé (soit 88,24 g/l de NaCl) pendant 15 minutes.

1728 ml de solution de méthanesulfonate de
35 chrome obtenue précédemment, soit 60,5 g de Cr, est introduite en une fois (quantité d'ions $\text{CH}_3 \text{SO}_3^-$ égale à 3,56 moles rapportée à 1 kg de peaux sèches). Après une heure d'agitation, on basifie progressivement en ajoutant 1 % de formiate de sodium, puis 4 % d'hydrogénocarbonate de sodium
40 toutes les heures pendant 4 heures. Le pH de fin de tannage

est de 3,9.

On retire les peaux du bain de tannage et on les laisse au repos pendant 48 heures (peaux étendues empilées 5 les unes sur les autres).

Les peaux tannées obtenues font l'objet d'une analyse visuelle : le chrome est uniformément réparti et fixé ; les peaux ont une température de rétraction supérieure à 100° C, ce qui caractérise une bonne qualité de tannage.

10 Ces peaux subissent ensuite une procédure traditionnelle de nourriture, teinture et séchage.

Ces cuirs finis ont été appréciés par un panel de professionnels du cuir et caractérisés ainsi : très bon tannage, très bonne souplesse, excellent toucher soyeux 15 légèrement cireux. Ces qualités étaient significativement meilleures que celles de peaux analogues traitées dans les mêmes conditions, mais avec du sulfate de chrome.

Exemple 2 : Utilisation de l'acide méthanesulfonique pour le 20 picklage de peaux

Les quantités de produits ajoutés sont données en pourcentage pondéral du poids des peaux en tripes.

6 peaux d'agneaux de Nouvelle-Zélande (qualité inférieure) dégraissées, humides, sont divisées en 25 deux parties de façon longitudinale afin de mieux apprécier les améliorations de qualité apportées par l'invention.

a) 6 demi-peaux sont picklées de façon traditionnelle (50 % de bain de saumure à 8° Baumé (soit 88,24 g/l de ^{NaCl} 2 % d'acide formique) et tannées de façon classique, après une 30 nuit d'agitation dans le bain de picklage.

b) 6 demi-peaux sont picklées selon l'invention, c'est-à-dire par addition de 1 % d'acide méthanesulfonique à 70 % en deux fois pendant une heure, puis de 1,5 % d'acide formique en trois fois durant 1 heure 30 35 (quantité d'ions $\text{CH}_3 \text{SO}_3^-$ égale à 0,36 mole rapportée à 1 kg de peaux sèches).

Après une nuit d'agitation dans le bain de picklage, ces peaux sont tannées de façon classique.

Après 48 heures de repos, les deux lots de 40 peaux a) et b) sont nourris, puis teints de façon classique.

Les cuirs ainsi finis ont été appréciés par un panel de professionnels qui les a classés en deux catégories :

- 5 - la première (a) correspondant au lot picklé à l'acide formique présente les caractéristiques habituelles de peaux tannées au chrome : bonne résistance thermique et à la déchirure, bonne souplesse, mais qualités de surface très moyennes.
- 10 - la seconde (b) correspondant au lot traité à l'acide méthanesulfonique présente ces mêmes caractéristiques de résistance thermique et à la déchirure, accompagnées d'une souplesse accrue, d'une sensation de "plein" et d'un toucher particulièrement soyeux du côté fleur
- 15 comme du côté chair.

Exemple 3 : Addition d'acide méthanesulfonique lors du tannage

Les quantités de produits ajoutés sont exprimées en pourcentage pondéral du poids des peaux picklées.

- 20 2 peaux d'agneaux de pays (très bonne qualité) et 2 peaux de Nouvelle-Zélande (qualité moyenne) dégraissées et picklées (3600 g) sont placées dans 100 % de bain de saumure à 8° Baumé (soit 88,24 g/l de NaCl), auquel on ajoute ^{d'acide} 2,5 %/ méthanesulfonique à 70 % en cinq fois en une heure (quantité
- 25 d'ions $\text{CH}_3 \text{SO}_3^-$ égale à 0,52 mole rapportée à 1 kg de peaux sèches).

- On ajoute ensuite au bain 8 % de sulfate de chrome (basicité 33°, teneur en chrome : 26 %) opération qui est suivie de l'addition, après une heure, de 1 % de formiate
- 30 de sodium, puis de 4 % d'hydrogénocarbonate de sodium en quatre fois en trois heures ; le pH de fin de tannage est de 4,1. Toujours dans le bain de tannage, les peaux sont chauffées pendant une heure à 50° C.

- Après 48 heures de repos, elles sont
- 35 nourries, teintées et séchées. Les cuirs obtenus font l'objet d'une analyse visuelle : le colorant est uniformément réparti, de même que le chrome comme en témoigne une température de rétraction supérieure à 100° C.

- Leurs qualités sont alors évaluées par un
- 40 panel de professionnels : très bonne souplesse, beaucoup de

plein et excellent toucher soyeux, légèrement cireux.

Il est à noter qu'après traitement avec ce procédé, on ne fait quasiment plus la différence (souplesse, 5 toucher) entre des peaux de qualités initiales très différentes, ce qui est un résultat remarquable et met en lumière l'intérêt considérable du procédé de l'invention pour traiter et valoriser des peaux bas de gamme.

10 Exemple 4 : Utilisation d'acide méthanesulfonique lors de la teinture de peaux tannées

Les quantités de produits ajoutés sont données en pourcentage pondéral du poids des peaux tannées sèches.

15 A 2 peaux tannées, nourries et séchées, placées dans 100 % d'eau à 55° C, sont additionnés 4 % de nourriture anionique-cationique.

Après une heure d'agitation, 6 % de colorant acide brun sont introduits. La fixation du colorant se fait, 20 une heure plus tard, par acidification par 2 % d'acide formique et 2 % d'acide méthanesulfonique à 70 % en 2 fois en 2 heures (0,14 mole par kg de peaux tannées sèches).

Les peaux teintées sont alors mises au vent et séchées.

25 L'évaluation de leurs qualités par un panel de professionnels donne les mêmes résultats que dans les exemples précédents : très bonne souplesse, excellent toucher, soyeux légèrement cireux. Un essai comparatif pratiqué en l'absence d'acide méthanesulfonique (4 % d'acide formique) 30 conduit à des qualités de souplesse et toucher inférieures.

Exemple 5 : Utilisation d'acide méthanesulfonate en fin de tannage végétal

Les quantités de produits ajoutés sont 35 données en pourcentage pondéral du poids des peaux picklées.

3 peaux (2000 g) d'agneaux dégraissées et picklées sont placées dans 200 % de bain de saumure à 8° Baumé, (soit 88,24 g/l de NaCl).

Après dépicklage, (ajustement du pH à une 40 valeur comprise entre 5,5 et 6), les peaux sont placées dans

un bain d'eau (250 %) auquel sont additionnés 30 % d'extrait de québracho en 3 fois en 2 heures. Les peaux sont laissées dans le bain sous agitation pendant une nuit, puis rincées, 5 blanchies et nourries.

Pour une peau, le blanchiment et la nourriture sont effectués de façon classique : elle est placée dans un bain de 200 % d'eau à 50° C auquel on ajoute 1 % d'acide oxalique, puis 3 % de thiosulfate de sodium, et enfin 10 3 % de nourriture.

Les deux autres peaux subissent le même traitement complété par l'addition de 1 % d'acide méthanesulfonique à 70 % en deux fois, après action de l'acide oxalique (0,21 mole d'ion $\text{CH}_3 \text{SO}_3^-$ par kg de peaux sèches). 15 Les trois peaux sèches ont une température de rétraction de 80-85° C, caractéristique d'un bon tannage végétal et sont, comme précédemment, soumises à l'appréciation de professionnels.

Les deux peaux traitées à l'acide 20 méthanesulfonique présentent une plus grande souplesse et surtout un toucher particulièrement soyeux, par rapport à la peau traitée de façon classique.

Exemple 6 : Utilisation successive d'acide méthanesulfonique 25 lors du picklage et lors de la teinture

Des peaux d'agneaux en tripes sont picklées par l'acide méthanesulfonique selon l'exemple 2, tannées au chrome de façon traditionnelle, puis teintées avec fixation du colorant par l'acide méthanesulfonique selon l'exemple 4.

30 Le panel de professionnels consulté a jugé ces peaux comme étant encore plus souples et comme ayant un toucher encore plus soyeux que les peaux traitées à l'acide méthanesulfonique lors d'une seule étape (picklage ou teinture).

35

Exemple 7 : Utilisation de méthanesulfonate de chrome en milieu mixte

Les quantités de produits ajoutés sont exprimées en pourcentage pondéral par rapport au poids des 40 peaux picklées.

Deux peaux (1000 g) d'agneaux dégraissées et picklées sont placées dans 400 % de bain de saumure à 8° Baumé (soit 88,24 g/l de NaCl) pendant une heure ; par essorage, l'humidité des 5 peaux est ramenée à 200 % d'eau par rapport au poids sec.

Ces peaux sont alors placées dans un bain de 250 % de trichloro-1,1,2 trifluoro-1,2,2 éthane auquel on additionne 308 ml de la solution de méthanesulfonate de chrome décrite dans l'exemple 1 (soit 10,8 g Cr) (quantité d'ions 10 $\text{CH}_3 \text{SO}_3^-$ égale à 1,78 mole rapportée à 1 kg de peaux sèches ; quantité globale d'eau égale à 3000 g rapportée à 1 kg de peaux sèches).

Après une heure d'agitation, on basifie progressivement en ajoutant successivement 1 % de formiate de 15 sodium, 4 % de phtalate de sodium et 3,5 % d'hydrogénocarbonate de sodium, en petites fractions sur 8 heures. Le pH de fin de tannage est de 4,3.

Il est à souligner que la teneur en chrome du bain résiduaire est nulle.

20 Après 48 heures de repos, les peaux sont nourries et séchées de façon traditionnelle.

Les peaux tannées sèches font l'objet d'une analyse visuelle : le chrome est uniformément réparti et fixé ; les peaux ont une température de rétraction supérieure 25 à 100° C, caractéristique d'un bon tannage.

Elles sont ensuite appréciées par un panel de professionnels qui a souligné une fois de plus leur grande souplesse et leur très bon toucher soyeux.

30 Exemple 8 : Utilisation d'acide éthanesulfonique lors du tannage

Les quantités de produits ajoutés sont exprimées en pourcentage pondéral du poids des peaux picklées.

2 peaux d'agneaux (1700 g), dégraissées et 35 picklées, sont placées dans 200 % de bain de saumure à 8° Baumé (soit 88,24 g/l de NaCl), auquel on ajoute 1 % d'acide éthanesulfonique $\text{CH}_3 \text{CH}_2 \text{SO}_3\text{H}$. On ajoute ensuite au bain 12 % de sulfate de chrome (basicité 33°, teneur en chrome 26 %), opération qui est suivie d'une basification progressive par additions 40 successives de 1 % de formiate de sodium et de 5 %

d'hydrogénocarbonate de sodium en 4 fois en 6 heures ; le pH de fin de tannage est de 4,5. Toujours dans le bain de tannage, les peaux sont chauffées pendant une heure à 50° C.

5 Après 48 heures de repos, elles sont nourries et séchées.

 Une analyse visuelle montre que le chrome est uniformément réparti et fixé, comme en témoigne une température de rétraction supérieure à 200° C.

10 Ces peaux ont été évaluées par un panel de professionnels, qui a jugé leurs qualités de souplesse et de toucher meilleures que des peaux tannées de façon classique, l'amélioration de ces qualités étant toutefois moins prononcée que lors de l'emploi d'acide méthanesulfonique.

REVENDECATIONS

1/ - Procédé de traitement d'articles de mégisserie ou tannerie constitués de tissus collagéniques tels
5 que peaux et cuirs, en vue d'en améliorer les qualités de surface et la souplesse, caractérisé en ce que, au cours de la fabrication, l'on met les peaux ou cuirs au contact d'ions alcanesulfonates $R\ SO_3^-$ ou alcanedisulfonates $R'(SO_3)_2^-$ où R ou R' est un radical aliphatique contenant entre 1 et
10 4 carbones, la quantité d'ions alcane mono ou disulfonates utilisée étant au moins égale à 0,05 mole par kg de peaux ou cuirs secs.

2/ - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on utilise des ions méthanesulfonates
15 $CH_3\ SO_3^-$.

3/ - Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que les ions alcane mono ou disulfonates sont mis au contact des peaux ou cuirs sous forme d'un acide alcanesulfonique en milieu aqueux ou milieu mixte
20 eau/solvant organique.

4/ - Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que les ions alcane mono ou disulfonates sont mis au contact des peaux ou cuirs sous forme de sel métallique d'un acide alcanesulfonique en milieu aqueux
25 ou milieu mixte eau/solvant organique.

5/ - Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 pour la fabrication de cuirs à partir de peaux brutes, dans lequel, au cours du cycle de fabrication, les peaux brutes sont soumises à une opération de picklage, caractérisé
30 en ce que la mise en contact des peaux avec les ions alcanesulfonates est effectuée lors de l'opération de picklage, en utilisant un acide alcanesulfonique éventuellement combiné à un autre acide.

6/ - Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 pour la fabrication de cuirs à partir de peaux, dans lequel, au cours du cycle de fabrication, les peaux sont soumises à une opération de tannage, caractérisé en ce que la mise en contact des ions alcanesulfonates est combinée à l'opération de tannage, en introduisant lesdits ions dans le
40 bain de tannage.

7/ - Procédé de fabrication de cuirs selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'on utilise un bain de tannage contenant un mélange, d'une part, d'au moins un agent 5 de tannage minéral, végétal et/ou synthétique, d'autre part d'un acide alcanesulfonique ou de sel de cet acide.

8/ - Procédé de fabrication de cuirs selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'on utilise un bain de tannage aqueux ou mixte contenant du méthanesulfonate de 10 chrome.

9/ - Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 pour la fabrication de cuirs à partir de peaux tannées, dans lequel, au cours du cycle de fabrication, les peaux tannées sont soumises à une opération de teinture avec 15 mise en contact du colorant à pH proche de la neutralité, puis fixation de celui-ci à pH inférieur, caractérisé en ce que la mise en contact des ions alcanesulfonates est effectuée lors de l'opération de teinture, en utilisant un acide alcanesulfonique éventuellement combiné à un autre acide.

10/ - Procédé de fabrication de cuirs selon les revendications 5, 6 et 9 prises ensemble, caractérisé en ce que les peaux sont mises au contact avec les ions alcanesulfonates au moins à trois reprises : lors du picklage, lors du tannage dans le bain de tannage et lors de 25 l'opération de teinture.

11/ - Procédé de fabrication de cuirs selon l'une des revendications 5 à 10, caractérisé en ce que les peaux sont mises au contact des ions méthanesulfonates de façon que la quantité totale de ces ions soit comprise entre 30 0,1 et 2,0 moles par kg de peaux sèches.

12/ - Additif de tannage caractérisé en ce qu'il contient des ions alcanesulfonates $\bar{R} SO_3^-$ ou alcanedisulfonates $R'(SO_3)_2^-$ où R ou R' est un radical aliphatique contenant entre 1 et 4 carbones, en particulier 35 radical CH_3 .

13/ - Agent de tannage, caractérisé en ce qu'il est à base de méthanesulfonate de chrome.

14/ - Procédé de fabrication d'un agent de tannage conforme à la revendication 13, caractérisé en ce 40 qu'il consiste à faire réagir l'acide méthanesulfonique sur

un sel de baryum, puis à faire réagir le méthanesulfonate de baryum obtenu avec du sulfate de chrome et à éliminer par filtration le précipité afin d'isoler le méthanesulfonate de chrome en solution.

5

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE**RAPPORT DE RECHERCHE**
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la rechercheFR 9016520
FA 452149

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 110, no. 6, 6 février 1989, page 100, abrégé no. 40746u, Columbus, Ohio, US; N.I. ABDULLAEV et al.: "Chrome emulsion tanning using products containing water- and oil-soluble sulfonates", & IZV. VYSSH. UCHEBN. ZAVED., TEKHNOL. LEGK. PROM-STI. 1988, 31(5), 74-6 ---	1,4,6,7
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 100, no. 10, mars 1984, page 109, abrégé no. 70309g, Columbus, Ohio, US; & SU A-1 057 544 (DZHAMBUL TECHNOLOGICAL INSTITUTE OF LIGHT AND FOOD INDUSTRY) 30-11-1983 ---	1,4,6
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 93, no. 8, août 1980, pages 107-108, abrégé no. 73793r, Columbus, Ohio, US; L.V. TELENKOVA: "New synthetic tanning agent", & KOZH.-OBUVN. PROM-ST. 1980, 22(4), 34-6 ---	1,4,7
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 98, no. 14, avril 1983, page 105, abrégé no. 109257p, Columbus, Ohio, US; R. NOWAK: "Improving the lightfastness of dyed leathers by tawing agents", & REV. TECH. IND. CUIR 1982, 74(11), 376-80 ---	1,9
A	FR-A-2 249 952 (FIRMA SCHILL & SEILACHER) -----	1,7
Date d'achèvement de la recherche 10-09-1991		Examineur GIRARD Y.A.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ----- & : membre de la même famille, document correspondant		