



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

<p>(51) Classification internationale des brevets ⁵ :</p> <p>C14C 1/08, 3/00, 9/00 D06P 3/32, 5/20</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Numéro de publication internationale: WO 94/08054</p> <p>(43) Date de publication internationale: 14 avril 1994 (14.04.94)</p>
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR93/00960</p> <p>(22) Date de dépôt international: 1er octobre 1993 (01.10.93)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 92/11703 2 octobre 1992 (02.10.92) FR</p> <p>(71) Déposants (pour tous les Etats désignés sauf US): COMMIS-SARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE [FR/FR]; 31-33, rue de la Fédération, F-75752 Paris Cédex 15 (FR). CENTRE TECHNIQUE CUIR-CHAUSSURE-MAROQUINERIE [FR/FR]; 4, rue Hermann-Frenkel, F-69367 Lyon Cédex 07 (FR).</p> <p>(72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): GAVEND, Gérard [FR/FR]; 5, rue Largefer, F-69008 Lyon (FR). VULLIERMET, Bernard [FR/FR]; 25A, rue Montriblod, F-69009 Lyon (FR). PERRE, Christian [FR/FR]; Lot "Les Symphorines", 7, allée Honoré-Daumier, F-26700 Pierrelatte (FR). CARLES, Maurice [FR/FR]; 2, boulevard Laennec, F-26700 Pierrelatte (FR).</p>		<p>(74) Mandataire: BREVATOME; 25, rue de Ponthieu, F-75008 Paris (FR).</p> <p>(81) Etats désignés: CA, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Publiée Avec rapport de recherche internationale.</p>
<p>(54) Title: PROCESS FOR THE TREATMENT OF SKINS, LEATHERS OR COLLAGEN-CONTAINING SHEET MATERIALS USING A PRESSURIZED DENSE FLUID</p>		
<p>(54) Titre: PROCEDE DE TRAITEMENT DE PEAUX, DE CUIRS, OU DE MATERIAUX EN FEUILLES CONTENANT DU COLLAGENE, PAR UN FLUIDE DENSE SOUS PRESSION</p>		
<p>(57) Abstract</p> <p>Process for the treatment of tanned or non-tanned products comprising skins, leathers or other collagen-containing sheet materials, at different stages in their transformation. According to the process, the products are placed in contact at (1) with a pressurized dense fluid, for example pressurized CO₂ in a supercritical or liquid state, which optionally contains one or more active substances and is brought to a pressure P_i at (5) and to a temperature T_i at (7), either for the removal of grease from said products if pure fluid is used, or for their impregnation with active substances such as tanning, reinforcing, dyeing or water-repellent agents. After impregnation or degreasing, the products are brought to ambient pressure for removal of the dense fluid. The process can be carried out at several stages in the transformation of skins into leathers or other sheet materials, fluid pressure and temperature characteristics being adapted to the purpose of the invention.</p>		
<p>(57) Abrégé</p> <p>L'invention concerne un procédé de traitement de produits constitués par des peaux, des cuirs ou d'autres matériaux en feuilles contenant du collagène, tannés ou non, à différents stades de leur transformation. Selon ce procédé, on met en contact en (1) les produits avec un fluide dense sous pression, par exemple du CO₂ à l'état supercritique ou liquide sous pression, qui contient éventuellement une ou plusieurs substances actives et qui est porté à une pression P_i en (5) et à une température T_i en (7), soit pour dégraisser ces produits lorsqu'on utilise du fluide pur, soit pour les imprégner de substances actives telles que des agents de tannage, de renforcement, de coloration ou d'hydrofugation. Après cette imprégnation ou ce dégraissage, on ramène les produits à la pression atmosphérique pour éliminer de ceux-ci, le fluide dense. Le procédé peut être mis en œuvre dans plusieurs stades d'une chaîne de transformation des peaux en cuirs ou autres matériaux en feuilles, les caractéristiques de pression et de température de fluide étant adaptées à l'objectif visé.</p>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	FR	France	MR	Mauritanie
AU	Australie	GA	Gabon	MW	Malawi
BB	Barbade	GB	Royaume-Uni	NE	Niger
BE	Belgique	GN	Guinée	NL	Pays-Bas
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	NO	Norvège
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	NZ	Nouvelle-Zélande
BJ	Bénin	IE	Irlande	PL	Pologne
BR	Brésil	IT	Italie	PT	Portugal
BY	Bélarus	JP	Japon	RO	Roumanie
CA	Canada	KP	République populaire démocratique de Corée	RU	Fédération de Russie
CF	République Centrafricaine	KR	République de Corée	SD	Soudan
CG	Congo	KZ	Kazakhstan	SE	Suède
CH	Suisse	LI	Liechtenstein	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SK	République slovaque
CM	Cameroun	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
CN	Chine	LV	Lettonie	TD	Tchad
CS	Tchécoslovaquie	MC	Monaco	TC	Togo
CZ	République tchèque	MG	Madagascar	UA	Ukraine
DE	Allemagne	ML	Mali	US	Etats-Unis d'Amérique
DK	Danemark	MN	Mongolie	UZ	Ouzbékistan
ES	Espagne			VN	Viet Nam
FI	Finlande				

Procédé de traitement de peaux, de cuirs, ou de matériaux en feuilles contenant du collagène, par un fluide dense sous pression.

5 La présente invention a pour objet un procédé de traitement de peaux, de cuirs ou de matériaux en feuilles contenant du collagène, à différents stades de la transformation des peaux en cuirs, et à différents stades de finition de
10 ces produits.

 Les différents stades de transformation des peaux en cuir sont en particulier le dégraissage qui consiste à enlever une partie des graisses de la peau pour faciliter sa transformation en
15 cuir, et le tannage qui transforme la peau brute putrescible en cuir résistant et imputrescible ; cette dernière opération est considérée comme étant la plus importante dans la chaîne de transformation des peaux en cuirs.

20 Les différents stades de finition peuvent être le retannage qui est une opération de renforcement de la tenue mécanique des cuirs, la teinture et l'hydrofugation pour imperméabilisation.

 Dans les procédés de traitement actuels
25 des cuirs et des peaux, ces différents stades de traitement utilisent des solvants liquides ou des solutions aqueuses chargées de principes actifs, ce qui conduit à une quantité importante d'effluents préjudiciables à l'environnement. Par ailleurs,
30 les normes d'utilisation des solvants liquides se font de plus en plus contraignantes, et certains d'entre eux seront interdits à court terme.

 A titre d'exemple, la quantité d'effluents principalement aqueux rejetée actuellement par
35 l'industrie du cuir dans le monde est d'environ

400 à 500 millions de m³ par an, soit près de 40 millions d'équivalents "habitant journalier".

La présente invention a précisément pour objet un procédé de traitement des peaux, des cuirs
5 ou de matériaux en feuilles contenant du collagène, qui permet d'éviter l'emploi de solvants nocifs, pénalisants pour l'environnement, et de limiter de façon importante les volumes d'effluent produits lors de ces traitements.

10 Le procédé de l'invention s'applique en particulier au dégraissage et au tannage des peaux et aux traitements de finition (retannage, renforcement de la structure, teinture et hydrofugation) des peaux, des cuirs et d'autres
15 matériaux en feuilles contenant du collagène.

Aussi, l'invention a pour objet un procédé de dégraissage des peaux en vue de leur transformation en cuirs, qui comprend les étapes suivantes :

20 a) mettre en contact les peaux avec un fluide dense capable de dissoudre les graisses, sous une pression P_i et une température T_i , la pression P_i étant au moins égale à la pression critique P_c du fluide et la température T_i étant
25 telle que le fluide a une densité suffisante pour assurer la solubilisation partielle des graisses, et

b) ramener les peaux à la pression atmosphérique pour éliminer le fluide dense sous
30 forme de gaz.

Avantageusement, dans l'étape a) de ce procédé, on fait circuler en continu le fluide dense à la pression P_i et à la température T_i dans une enceinte de traitement contenant les peaux,

35

on purifie le fluide dense à la sortie de l'enceinte de traitement pour séparer de celui-ci les graisses dissoutes et on recycle le fluide dense purifié à l'entrée de l'enceinte.

5 La purification du fluide dense peut être effectuée par variation de sa pression et/ou de sa température afin d'éliminer sous forme liquide les produits dissous. Pour recycler le fluide dense, il est alors nécessaire de le ramener dans les
10 conditions de pression P_i et de température T_i choisies.

Dans l'étape b), on interrompt la circulation du fluide dense sous pression et on ramène l'enceinte à la pression atmosphérique.

15 Dans ce procédé, le fluide dense sous pression est utilisé comme solvant pour extraire les graisses de nature lipidique, mais on opère de façon telle que l'extraction des graisses ne soit pas totale pour conserver à la peau un aspect
20 souple.

L'utilisation d'un fluide dense sous pression permet d'obtenir cette extraction partielle des graisses car les propriétés solvantes et déshydratantes du fluide dense peuvent être modulées
25 judicieusement en réglant la pression P_i et la température T_i de façon à ajuster la densité du fluide dense et obtenir le taux de délipidation des peaux souhaité.

30 Le procédé de l'invention permet donc de réaliser le dégraissage des peaux dans de bonnes conditions.

L'invention a également pour objet un procédé de traitement de produits constitués par des peaux, des cuirs ou des matériaux en feuilles

contenant du collagène en vue de leur transformation en cuirs ou de leur finition qui comprend les étapes suivantes

5 a) mettre en contact les peaux, les cuirs ou les matériaux en feuilles avec un fluide dense contenant au moins une substance active pour la transformation ou la finition des peaux, des cuirs ou des matériaux en feuilles, sous une pression P_i au moins égale à la pression critique P_c du fluide et à une température T_i telle que le fluide
10 a une densité suffisante pour imprégner les peaux, les cuirs ou les matériaux en feuilles de la (des) substance(s) active(s), et

15 b) ramener les peaux, les cuirs ou les matériaux en feuilles à la pression atmosphérique pour éliminer le fluide dense sous forme de gaz.

Dans ce procédé de traitement, on réalise avantageusement l'étape a) en faisant circuler en continu le fluide dense contenant la (les)
20 substance(s) active(s) à la pression P_i et à la température T_i dans une enceinte de traitement contenant les peaux, les cuirs ou les matériaux en feuilles, en traitant le fluide dense à la sortie de l'enceinte de traitement pour réajuster à la
25 valeur voulue sa teneur en substance(s) active(s), et en recyclant le fluide dense ainsi traité dans l'enceinte de traitement.

Le traitement du fluide dense sortant de l'enceinte en vue de réajuster sa teneur en
30 substance(s) active(s) à la valeur voulue peut être effectuée dans des contacteurs gaz-liquide ou liquide-liquide tels que des colonnes d'échange à contre-courant.

35 L'étape b) peut être réalisée comme précédemment en interrompant la circulation du fluide

dense dans l'enceinte et en ramenant celle-ci à la pression atmosphérique.

Dans certains cas, il peut être intéressant d'effectuer un rinçage des produits traités dans l'enceinte par du fluide dense pur, avant de réaliser l'étape a) d'imprégnation par la substance active et/ou avant l'étape b) de décompression.

De plus, selon la nature de la substance active, l'étape a) peut être réalisée de manière statique (trempage) ou de manière dynamique, c'est-à-dire avec circulation en continu du fluide dense contenant la substance active.

Selon l'invention, on entend par fluide dense, un fluide sous une pression P supérieure à la pression critique P_c de ce fluide, qui est de préférence dans des conditions de température T_i proches de la température critique T_c du fluide, cette température et cette pression étant choisies pour conférer au fluide, soit un pouvoir d'extraction élevé vis-à-vis des graisses, soit un pouvoir de dissolution ou de transport élevé vis-à-vis de la ou des substances actives utilisées.

Avantageusement, le fluide dense utilisé est sous forme de gaz à la pression et à la température ambiante.

Ce fluide dense peut être choisi par exemple parmi le dioxyde de carbone, l'hexafluorure de soufre, l'oxyde nitreux, l'ammoniac et les alcanes légers, ayant par exemple de 2 à 5 atomes de carbone.

De préférence, on utilise le dioxyde de carbone car il est non toxique, ininflammable, peu réactif et peu onéreux.

Par ailleurs, ces conditions surcritiques sont très accessibles puisque sa pression et sa température critiques sont respectivement de 7,3 MPa et 31°C.

Selon l'invention, le fluide dense peut être à l'état subcritique ou surcritique.

On entend par fluide subcritique, un fluide à une température T inférieure à la température critique T_c du fluide, ce qui dans le procédé de l'invention, correspond à l'état liquide, puisque la pression P_i du fluide est toujours supérieure à la pression critique P_c .

On entend par fluide surcritique, un fluide dont la température T est supérieure à la température critique, ce qui, dans le procédé de l'invention, correspond à l'état supercritique puisque la pression P_i du fluide est toujours supérieure à la pression critique.

Sur la figure 1 annexée, on a représenté le diagramme d'état (en traits mixtes) pression (en MPa) - température (en °C) du dioxyde de carbone CO_2 . Ainsi, le point critique C du CO_2 correspond à une température critique T_c de 31°C et à une pression critique P_c de 7,3 MPa.

Le fluide surcritique à l'état supercritique conformément à l'invention correspond à la zone hachurée A.

Le fluide subcritique à l'état liquide conforme à l'invention correspond à la zone hachurée B.

Selon les conditions de pression et de température choisies dans les zones A et B, on peut régler la masse volumique du fluide et de ce fait son pouvoir solvant vis-à-vis des graisses à dissoudre ou sa capacité de dissolution et de transportabilité des substances actives utilisées, en optimisant de plus sa capacité de dissolution pour qu'il ne soit pas pénalisant vis-à-vis des produits à traiter.

Sur la figure 1, on a représenté (en traits pleins) les droites d'isomasse volumique

(en kg/cm^3) du CO_2 .

Ainsi, on voit que dans le cas du dioxyde de carbone, les masses volumiques obtenues sous pression sont autour de $1\text{kg}/\text{cm}^3$ pour l'état liquide et modulables de 0,2 à $1\text{kg}/\text{cm}^3$ pour l'état supercritique, soit un pouvoir solvant équivalant à celui des solvants liquides traditionnels pour les états les plus denses ; de plus, le fait que ce pouvoir solvant est modulable par la pression et/ou la température, peut être utilisé judicieusement dans les opérations d'épuration et d'imprégnation par la (les) substance(s) active(s), lors du recyclage du fluide dense.

De préférence, selon l'invention, on utilise un fluide dense à l'état supercritique. Dans cet état, le fluide dense possède en outre des viscosités dix fois plus faibles et des coefficients de diffusion 10 à 100 fois plus grands que dans l'état liquide, ce qui constitue un avantage important pour les cinétiques d'extraction et pour les opérations d'imprégnation.

Selon l'invention, la pression P_i peut être choisie, par exemple dans l'intervalle de 6 à 50MPa, et la température T_i peut être, par exemple de 10 à 300°C.

Dans certains cas, on peut de plus améliorer la diffusion du fluide dense dans les produits à traiter en faisant varier périodiquement la pression du fluide dense de ΔP autour de P_i .

La variation de pression ΔP peut représenter environ 10% de P_i , par exemple sur une période de 5 à 50s.

Lorsque le procédé de l'invention est mis en oeuvre pour réaliser des traitements de transformation des peaux en cuir ou des traitements de finition, les substances actives utilisées sont

choisies selon l'objectif à atteindre.

Généralement, ces substances actives sont des matières organiques ou des complexes organo-minéraux, et le fluide dense utilisé est choisi également en fonction de la substance active de façon à dissoudre cette substance ou à pouvoir assurer son transport sur les produits à traiter dans l'enceinte.

Dans la transformation des peaux en cuir ou dans les modifications de l'aspect des cuirs d'origine naturelle ou des matériaux en feuilles contenant du collagène, les opérations d'imprégnation les plus importantes sont le garnissage ou le renforcement par tannage et/ou retannage, la coloration et l'hydrofugation.

Aussi, la substance active est avantageusement choisie parmi les agents de tannage, les agents de renforcement, les agents de coloration, les agents d'hydrofugation et les précurseurs de ces agents.

A titre d'exemple, les agents de tannage ou de renforcement peuvent être des composés aldéhydiques tels que le formol et le glutaraldéhyde ; des produits de condensation du type acrylate-diisocyanate, méthylol-urée, ou méthylol-mélatamine, du type oligomères téléchéliques ou des précurseurs de ces produits, par exemple les polyéthylène glycols (PEG) et les polytétraéthylène glycols (PTEG) ou méthylène glycols (PTMG) modifiés dans le cas des oligomères téléchéliques ; des produits à base de phénol, de naphтол, de naphталène ou de dihydroxyphénylsulfone ; des tanins végétaux par exemple à base pyrogallique ou catéchique, ou leurs précurseurs, des tanins de chrome, d'aluminium,

de zirconium, de titane et de fer.

A titre d'exemple d'agents de coloration utilisables, on peut citer les composés nitrés et nitrosés, tels que les colorants mono et polyazoïques et à complexes métalliques ; les dérivés stilbéniques ; les dérivés de diphenyl et triphenylméthane ; les composés oxaziniques, thiaziniques et aziniques ; la pyridine, la quinoléine et l'acridine ; les composés phtalocyaniques ; les composés anthraquinoniques, les colorants au soufre ; et leurs précurseurs.

A titre d'exemple d'agents d'hydrofugation utilisables dans l'invention, on peut citer les complexes de chrome et d'acides gras fluorés, l'alkylphosphate de chrome et d'aluminium, les dérivés de l'acide imidoacétique, les esters d'acide phosphorique, les résines polysiloxanes, les composés fluorocarbonés ou leurs précurseurs.

Selon l'invention, le fluide dense peut comprendre de plus un additif pour modifier le pouvoir solvant ou déshydratant du fluide dense, ou pour faciliter la dissolution ou le transport de la (des) substance(s) active(s) dans le fluide dense.

Ainsi, lorsque la substance active n'est pas directement soluble dans le fluide dense utilisé, on peut la dissoudre dans un additif jouant le rôle de solvant auxiliaire, l'ensemble étant soluble ou transporté dans le fluide dense.

A titre d'exemple d'additifs utilisables, on peut citer l'eau et les alcools tels que l'éthanol, le méthanol, l'alcool isopropylique etc.

Lorsqu'on utilise un tel additif jouant le rôle de solvant auxiliaire, on ne peut plus parler de solubilité directe de la substance active

dans le fluide dense, mais de solubilité indirecte ou de transportabilité de la substance active et de son solvant par le fluide dense sous pression. En effet, le solvant contient la substance active et l'ensemble est dissous ou transporté par le fluide dense sous pression.

Dans ce cas, l'utilisation du fluide dense sous pression permet de diminuer sensiblement la quantité de solvant liquide en contact avec les produits traités.

L'additif utilisé peut aussi être de l'eau, ce qui permet de moduler le pouvoir asséchant du fluide dense. Cette possibilité de réguler la teneur en eau des produits traités en modulant le pouvoir asséchant du fluide dense constitue une amélioration importante dans la chaîne de transformation des peaux en cuirs.

Dans le procédé de l'invention, la (les) substance(s) active(s) peuvent être incluses dans les produits traités, soit par capillarité ou absorption directe dans ces produits lorsque ceux-ci présentent une affinité particulière pour la substance active, soit par réaction de la substance active avec des composés du produit traité, soit grâce à un traitement approprié qui transforme la substance active en une forme retenue par le produit à traiter. Dans ce cas, la substance active peut être constituée par un précurseur d'un agent de tannage, de renforcement, de coloration ou d'hydrofugation.

Les traitements capables de modifier la substance active pour qu'elle soit retenue dans le produit traité, peuvent consister en un traitement chimique, physicochimique, photochimique, en une irradiation, ou encore en un traitement thermique.

Ces traitements peuvent être réalisés pendant ou après l'opération de mise en contact des produits avec le fluide dense.

5 Le procédé de l'invention est très intéressant pour le traitement des peaux, des cuirs, et autres produits en feuilles contenant du collagène, car il peut être mis en oeuvre à différents stades de la chaîne de transformation et de finition de ces produits. Lorsqu'on utilise le procédé de
10 l'invention dans différents stades de cette chaîne, on utilise dans chaque stade des conditions de pression et de température adaptées au traitement réalisé, et ces conditions peuvent être identiques ou différentes lorsqu'on passe d'un stade de
15 traitement à un autre. Par ailleurs, on peut utiliser le même fluide dense dans tous les stades ou des fluides denses différents.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront mieux à la lecture
20 de la description qui suit donnée bien entendu à titre illustratif et non limitatif en référence au dessin annexé sur lequel :

- la figure 1 déjà décrite, représente (en traits mixtes) le diagramme d'état du CO₂ et
25 (en traits pleins) les droites d'isomasse volumique du CO₂, et

- la figure 2 représente une installation de traitement pour mettre en oeuvre le procédé de l'invention.

30 Sur la figure 2, on voit que l'installation comprend une enceinte de traitement (1) dans laquelle on peut disposer les produits (2) à traiter tels que des peaux, des cuirs ou des produits en feuilles contenant du collagène, sur un support approprié
35

pour favoriser le cheminement du fluide dense dans les produits.

Le fluide dense est introduit dans l'enceinte (1) par une canalisation d'entrée (3) 5
provenant d'un récipient de stockage (4) après avoir été amené à la pression P_i voulue par le compresseur (5) et à la température T_i voulue par l'échangeur de chaleur (7). Ce fluide dense a éventuellement été chargé de substance(s) active(s) 10
et/ou d'additif(s) dans des contacteurs tels que les contacteurs (9) et (11).

Le contacteur (9) dans lequel circule par exemple de l'eau ou un additif tel qu'un alcool par les conduites (13) et (15), peut être relié 15
par la conduite (17) à la canalisation d'entrée (3) du fluide dense dans l'enceinte (1). Dans le contacteur (9), le fluide dense introduit par la conduite (17) est évacuée par la conduite (19) puis recyclé dans la canalisation d'entrée (3), 20
soit par la conduite (21), soit par la conduite (23). Les conduites 17, 19, 21 et 23 et la canalisation (3) sont munies de vannes appropriées, non représentées sur le dessin, pour permettre au fluide dense de suivre le circuit voulu avant 25
son entrée dans l'enceinte (1).

De même, le contacteur (11) qui est parcouru par exemple par une substance active introduite par une conduite (25) et évacué par une conduite (27), peut être relié à la canalisation d'entrée 30
(3) par une conduite (29). Le fluide dense chargé de substance active sortant du contacteur (11) par la conduite (31) est alors recyclé dans la canalisation d'entrée (3) par la conduite (23). Comme précédemment, les conduites (29) et (31) 35

comportent des vannes appropriées.

A la sortie de l'enceinte (1), le fluide dense qui est évacué dans la canalisation de sortie (33) peut être recyclé sans perte de pression autre que les pertes de charge, à l'entrée de l'enceinte (1) par la conduite (34), le circulateur (35), l'échangeur de chaleur (7) et éventuellement les contacteurs (9) et (11).

Toutefois, lorsque le traitement effectué dans l'enceinte est un traitement de dégraissage, on recycle de préférence le fluide dense dans l'enceinte après l'avoir purifié des produits dissous qu'il contient.

Dans ce but, le fluide dense sortant par la canalisation (33) est détendu dans la vanne (37), puis introduit dans l'enceinte (39) de récupération des produits dissous qui sont séparés du fluide dense et évacués par la conduite (41). Après cette séparation, le fluide dense qui est à l'état gazeux est ramené à la température adaptée au recyclage par l'échangeur (43) et acheminé dans le récipient de stockage (4) pour être recyclé dans l'enceinte (1) à la température et à la pression voulues.

Dans le cas d'un traitement de dégraissage, les contacteurs 9 et 11 ne sont pas reliés à la canalisation d'amenée (3).

Dans le cas d'autres traitements utilisant par exemple du CO₂ humide à faible teneur en eau, il peut être intéressant de recycler également le fluide dense par l'intermédiaire du réservoir de stockage (4). Dans ce cas, on peut remplacer le contacteur (9) par un contacteur (40) alimenté en additif par les conduites (42) et (44), qui

est disposé sur le circuit de recyclage du fluide dense. Ainsi, on peut ajouter en faibles quantités un additif, par exemple de l'eau, au fluide, lorsqu'il est à l'état gazeux après détente dans la vanne 37.

En fin de traitement, on arrête le compresseur (5) et on décomprime le fluide dense sortant de l'enceinte (1) par la vanne de détente (37) pour l'évacuer sous forme gazeuse comme précédemment dans le récipient de stockage (4) et ramener les produits traités à la pression atmosphérique.

Lorsqu'on veut faire osciller la pression de traitement autour de P_i , ceci est assuré par une régulation appropriée du circulateur (35) ou de la vanne (37) pour avoir un régime de traitement pulsé.

Enfin, l'installation peut être alimentée en fluide de traitement par la conduite (45) et vidangée par la conduite (47).

Les exemples suivants sont donnés à titre d'illustration de l'invention.

Exemple 1 : Dégraissage de peaux ovines à l'état picklé.

Dans cet exemple, on dispose 1,2kg de peaux entières Pickless enroulées autour d'un axe dans l'enceinte de traitement (1) et on effectue l'opération de dégraissage en faisant circuler dans l'enceinte du dioxyde de carbone sec et pur à l'état supercritique sous une pression de 30MPa à une température de 40°C. On réalise le traitement pendant une durée telle qu'on utilise 300kg de dioxyde de carbone pour le 1,2kg de peaux traitées.

En fin d'opération, on détermine la teneur en lipides et en eau des peaux traitées. On constate

ainsi que la teneur en lipides a baissé de 40% et que la teneur en eau a baissé de 17%.

Les peaux conservent un bel aspect souple avec quelques petits dépôts de sels minéraux.

5 Exemple 2 : Dégraissage des peaux à l'état Blanc Stabilisé Humide (BSH).

10 Dans cet exemple, on dispose 1,5kg de peaux entières BSH enroulées autour d'un axe dans l'enceinte de traitement (1) et on effectue l'opération de dégraissage au moyen de CO₂ sec et pur à l'état supercritique sous une pression de 30MPa, à une température de 60°C, pendant une durée telle que la quantité de CO₂ utilisée soit de 300kg.

15 En fin d'opération, on détermine la teneur en lipides et en eau des peaux. On trouve que la teneur en lipides a baissé de 26% et que la teneur en eau a baissé de 21%.

Les peaux conservent un bel aspect souple avec un très léger dépôt de sels minéraux.

20 En comparant les résultats de ces deux exemples, on remarque que le dégraissage est plus efficace sur les peaux Picklees que sur les peaux BSH alors que la teneur en graisse est pratiquement identique au départ dans les deux cas. On suppose
25 que ceci est dû à la teneur en eau différente des peaux. La perte en eau est plus importante sur les peaux BSH.

30 Les peaux traitées dans les exemples 1 et 2 ont été transformées en cuir fini et ont été comparées à des peaux ayant subi les mêmes traitements mais pour lesquelles le dégraissage avait été effectué de façon classique en mégisserie par mise en oeuvre de white-spirit associé à un agent émulseur constitué par une base
35

alkyl-oxyéthylénée.

Les peaux dégraissées selon la voie classique ou selon la voie des exemples 1 et 2 ont été tannées au sel de chrome (10% de sulfate basique à 33% de basicité), puis essorées, mises à l'épaisseur par dérayage ; elles ont ensuite fait l'objet d'un retannage, d'une teinture et d'une nourriture dans les mêmes conditions. Au cours de ces opérations, toutes les peaux ont été traitées dans le même matériel en un seul lot.

Après séchage, corrayage et finition, il n'a pas été constaté de différences significatives au niveau de la souplesse, de la finesse du grain, de la fleur et du toucher.

Les couleurs sont identiques et aucune tache liée à la présence d'un excès de matière grasse n'a été observée.

Exemples 3 à 6 : Imprégnation des peaux et des cuirs.

Dans ces exemples, on utilise le procédé de l'invention pour imprégner des peaux et des cuirs en utilisant comme substance active des agents de renforcement constitués par des oligomères téléchéliques du type polyéthylène glycol (PEG) ayant des poids moléculaires dans la gamme de 200 à 1500. L'emploi de ces oligomères est intéressant car se sont des produits liquides qui peuvent être mis en solution dans un fluide dense sous pression contrairement aux hauts polymères solides généralement utilisés pour le renforcement des produits en cuir.

Dans ces exemples, on choisit les conditions de pression P_i et de température T_i pour avoir une bonne solubilité de la substance active

(PEG) dans le fluide dense constitué par du dioxyde de carbone.

Les oligomères utilisés et les conditions de pression et de température ainsi que la solubilité de l'oligomère dans le fluide dense sous pression sont donnés dans le tableau 1 qui suit.

Dans chaque exemple, on réalise l'imprégnation de peaux et de cuirs dans des conditions satisfaisantes pour obtenir leur renforcement en faisant passer 300kg de fluide dense chargé d'oligomère par kg de produits traités.

Exemples 7 à 9 : Imprégnation des peaux et des cuirs.

Dans ces exemples, on suit le même mode opératoire que dans les exemples 3 à 6 pour imprégner des peaux et cuirs, mais on utilise comme produit de renforcement des produits commercialisés sous le nom Térathanes qui sont des oligomères du type PTEG ou PTMG précurseurs de polyuréthanes.

Comme dans le cas des polyéthylène glycols, ces oligomères sont des produits liquides qui sont plus facilement solubilisés dans le fluide dense que les hauts polymères solides utilisés habituellement.

Les conditions de pression et de température utilisées dans ces exemples, ainsi que la nature de l'oligomère utilisé et sa solubilité sont données dans le tableau 1 annexé.

Comme précédemment, en réalisant l'opération d'imprégnation avec 300kg de dioxyde de carbone supercritique pour 1kg de produit traité, on obtient des résultats satisfaisants.

Il est à noter que les valeurs de solubilité indiquées dans le tableau 1 ne sont pas les valeurs maximales de solubilité des produits concernés.

TABLEAU 1

Ex-	Oligomère	Poids moléculaire	Pi (MPa)	Ti (°C)	Solubilité (g/kg de CO ₂)
3	polyéthylène glycol	200-600	35	60	3 à 3,5
4	"	1000	30	60	0,7
5	"	1000	35	60	1,2
6	"	1500	30	60	0,4
7	Térathane (TER)	1000	30	60	0,6
8	"	2000	30	60	0,15
9	mélange de TER 1000 + TER 2000 (50/50 en poids)	1000 2000	35	60	0,45

Les exemples 10 à 13 qui suivent illustrent l'imprégnation d'une substance active constituée par un principe nourrissant dans des peaux et cuirs.

Exemple 10 :

5 Dans cet exemple, on traite des peaux et des cuirs en utilisant comme produit nourrissant une huile d'origine animale sulfitée à 60 % de teneur en matières actives commercialisée sous le nom Lipoderm-Licker PK.

10 Dans ce but, on introduit dans l'enceinte de traitement contenant les peaux et les cuirs ainsi que l'huile, du gaz carbonique sous une pression de 25 MPa, à une température de 40°C et on opère en régime statique pendant 16 heures.

15 On ramène ensuite les peaux et les cuirs à la pression atmosphérique et on détermine leur teneur en matières grasses.

20 Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 2 qui suit. L'aspect du cuir n'est pas dégradé.

Exemple 11 :

25 On traite des peaux et des cuirs en utilisant comme substance active le même produit nourrissant que dans l'exemple 10, mais en réalisant dans ce cas l'imprégnation en régime dynamique de la façon suivante.

30 On fait passer du gaz carbonique sous une pression de 25 MPa, à une température de 40°C, avec un débit de 15 kg/h dans un premier autoclave comprenant l'huile puis dans l'enceinte de traitement contenant les cuirs et les peaux, pendant 4 heures.

35 Après ce traitement, on détermine la teneur en matières grasses des cuirs et des peaux. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 2. Au vu de ces résultats, on remarque que malgré les flux de CO₂ et

d'huile plus importants que dans l'exemple 10, la teneur en matières grasses est sensiblement la même.

Exemple 12 :

On traite des peaux et des cuirs en utilisant
5 la même substance active que dans les exemples 10 et 11, en opérant un régime dynamique comme dans l'exemple 11, mais en réalisant les 2 étapes suivantes dans les mêmes conditions de pression (25 MPa), de température (40°C) et de débit (15 kg/h) du CO₂ :

10 1) traitement préalable par CO₂ pur des cuirs et des peaux pendant 5 h, et

2) imprégnation par CO₂ chargé d'huile pendant 4 h comme dans l'exemple 11.

Les résultats obtenus sont donnés dans le
15 tableau 2. Ainsi, on remarque que la réalisation des 2 étapes permet d'améliorer la teneur en matières grasses des cuirs.

Exemple 13 :

On traite des peaux et des cuirs en utilisant
20 comme substance active le même produit nourrissant que dans l'exemple 11, mais dans ce cas on réalise l'imprégnation en régime dynamique pulsé par mise en circulation de CO₂ dans un premier autoclave contenant l'huile, puis dans l'enceinte de traitement contenant
25 les cuirs et les peaux, dans les mêmes conditions de température (40°C) et de débit (15 kg/h) que dans l'exemple 11, en faisant varier sinusoïdalement la pression, à une fréquence de 10 s, de 1 MPa autour de la valeur moyenne de 19 MPa.

30 Les résultats obtenus dans ces conditions après 5 h de traitement sont donnés dans le tableau 2.

Ainsi, on remarque que le régime pulsé est bénéfique pour l'imprégnation.

Malgré un abaissement de la teneur des cuirs
35 en eau, de 18 à 16 %, aucun phénomène de dégradation (cartonnage - ternissement de la fleur...) n'a été

constaté après essai. La variation d'humidité des
cuirs peut être limitée par humidification préalable
du CO₂. L'eau peut cependant modifier les mécanismes
d'imprégnation et peut de ce fait avoir un aspect
5 aussi bien positif que négatif.

TABLEAU 2

ex.	substance active					Teneur en matières grasses (% en poids de matières sèches)	
		Pi(MPa)	Ti(°C)	Débit CO ₂ en KG/h	durée en h	avant essai	après essai
10	Lipoderm-licker PK	25	40	0	16	1,1	1,3
11	Lipoderm-licker PK	25	40	15	4	1,3	1,5
12	Lipoderm-licker PK	25	40	15	4	1,3	1,8
13	Lipoderm-licker PK	19±1	40	15	5	0,7	1,6

REVENDICATIONS

1. Procédé de dégraissage des peaux en vue de leur transformation en cuir, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

5 a) mettre en contact les peaux avec un fluide dense capable de dissoudre les graisses, sous une pression P_i et une température T_i , la pression P_i étant au moins égale à la pression critique P_c du fluide et la température T_i étant telle que le fluide a une densité suffisante pour
10 assurer la solubilisation partielle des graisses, et

b) ramener les peaux à la pression atmosphérique pour éliminer le fluide dense sous forme de gaz.

15 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que dans l'étape a), on fait circuler en continu le fluide dense à la pression P_i et à la température T_i dans une enceinte de traitement contenant les peaux, on purifie le fluide
20 dense à la sortie de l'enceinte de traitement pour séparer de celui-ci les substances dissoutes et on recycle le fluide dense purifié à l'entrée de l'enceinte.

25 3. procédé de traitement de produits constitués par des peaux, des cuirs ou des matériaux en feuilles contenant du collagène en vue de leur transformation en cuir ou de leur finition, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

30 a) mettre en contact les peaux, les cuirs ou les matériaux en feuilles avec un fluide dense contenant au moins une substance active pour la transformation ou la finition des peaux, des cuirs

ou des matériaux en feuilles, sous une pression P_i au moins égale à la pression critique P_c du fluide et à une température T_i telle que le fluide a une densité suffisante pour imprégner les peaux, les cuirs ou les matériaux en feuilles de la (des) substance(s) active(s), et

b) ramener les peaux, les cuirs ou les matériaux en feuilles à la pression atmosphérique pour éliminer le fluide dense sous forme de gaz.

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que dans l'étape a), on fait circuler en continu le fluide dense contenant la(les) substance(s) active(s) à la pression P_i et à la température T_i dans une enceinte de traitement contenant les peaux, les cuirs ou les matériaux en feuilles, on traite le fluide dense à la sortie de l'enceinte de traitement pour réajuster à la valeur voulue sa teneur en substance(s) active(s), et on recycle le fluide dense ainsi traité dans l'enceinte de traitement.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 et 4, caractérisé en ce qu'il comprend de plus une étape complémentaire de rinçage au moyen de fluide dense pur des cuirs, des peaux ou des matériaux en feuilles, effectuée avant de réaliser l'étape a) et/ou avant de réaliser l'étape b).

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 et 4, caractérisé en ce que dans l'étape b), on interrompt la circulation du fluide dense sous pression et on ramène l'enceinte à la pression atmosphérique.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le fluide dense est choisi parmi le dioxyde de carbone,

l'hexafluorure de soufre, l'oxyde nitreux, l'ammoniac et les alcanes légers.

5 8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que le fluide dense est le dioxyde de carbone.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 et 8, caractérisé en ce que le fluide dense est à l'état supercritique.

10 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que le fluide dense comprend en outre un additif pour modifier le pouvoir solvant ou déshydratant du fluide dense, ou pour faciliter la dissolution ou le transport de la (des) substance(s) active(s)
15 dans le fluide dense.

11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que l'additif est constitué par de l'eau ou un alcool.

20 12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 à 11, caractérisé en ce que la substance active est choisie parmi les agents de tannage, les agents de renforcement, les agents de coloration, les agents d'hydrofugation et les précurseurs de ces agents.

25 13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 à 12, caractérisé en ce que la substance active réagit avec les produits à traiter.

30 14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 à 12, caractérisé en ce que la substance active est telle qu'elle peut être transformée par un traitement approprié en une forme retenue par les produits à traiter.

35 15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que le traitement est un traitement

chimique, physicochimique ou photochimique, un traitement d'irradiation ou un traitement thermique.

5 16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que lors de la mise en contact des produits à traiter avec le fluide dense, on fait varier périodiquement la pression du fluide dense de ΔP autour de P_i .

10 17. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que la variation de pression ΔP représente 10% de P_i .

18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 et 3, caractérisé en ce que la pression P_i va de 6 à 50MPa et la température T_i va de 10 à 300°C.

15 19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1, 3 et 18, caractérisé en ce que la pression P_i et la température T_i sont choisies de façon à ajuster le pouvoir solvant vis-à-vis des graisses ou la capacité de dissolution de
20 substance(s) active(s) par le fluide dense à la valeur voulue.

25 20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 et 12, caractérisé en ce que la substance active est un oligomère téléchélique appartenant au groupe des polyéthylène glycols et des polytétraéthylène (ou méthylène) glycols.

30

35

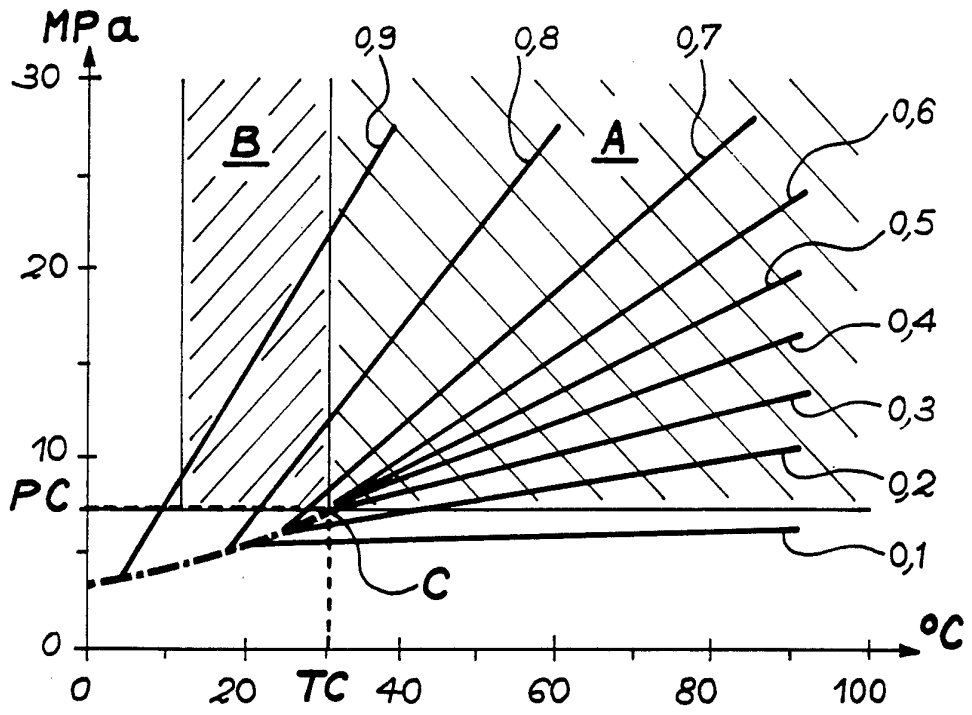


FIG. 1

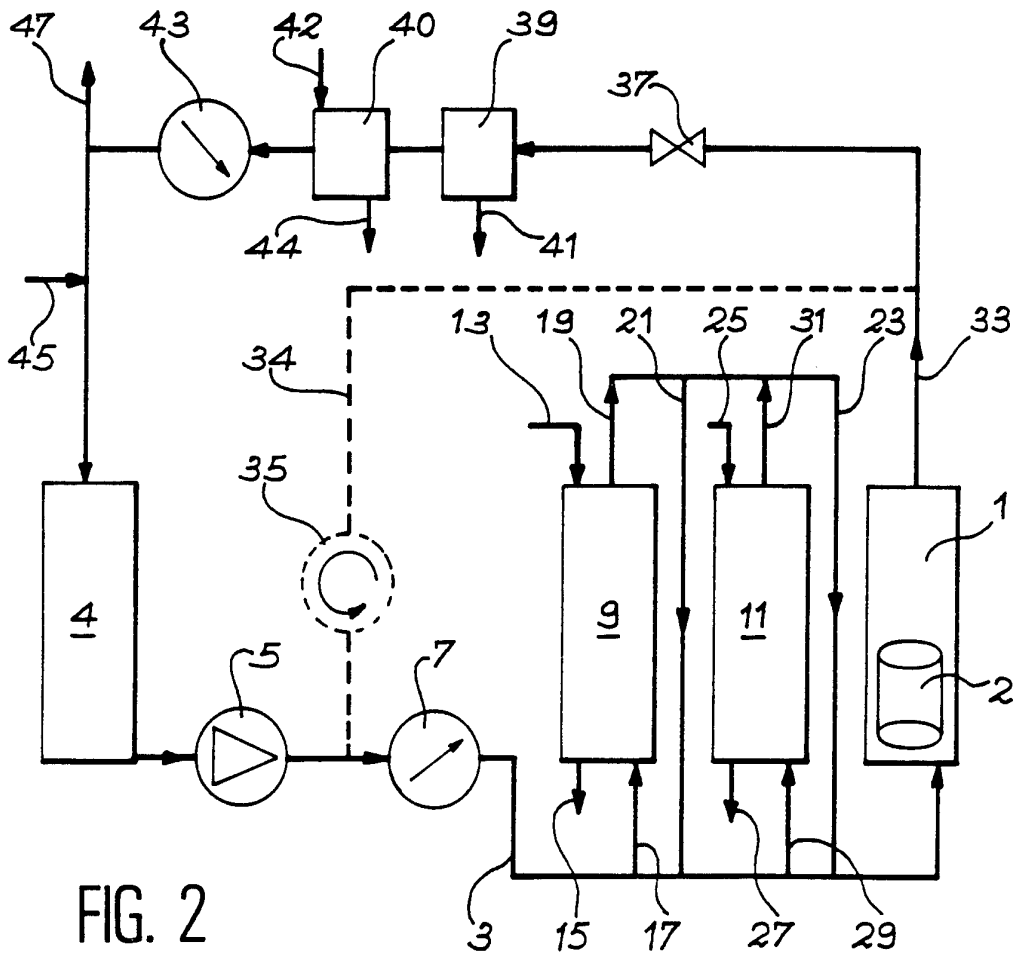


FIG. 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 93/00960

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 5 C14C1/08 C14C3/00 C14C9/00 D06P3/32 D06P5/20		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 5 C14C D06P		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE,A,40 04 111 (DEUTSCHES TEXTILFORSCHUNGSZENTRUM NORD-WEST) 23 August 1990 see claims	1-20
A	DE,A,39 04 514 (DEUTSCHES TEXTILFORSCHUNGSZENTRUM NORD-WEST) 23 August 1990 see claims	1-20
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents :		
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family	
Date of the actual completion of the international search <p align="center">1 December 1993</p>	Date of mailing of the international search report <p align="center">21.12.93</p>	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer <p align="center">Beys, E</p>	

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 93/00960

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-A-4004111	23-08-90	NONE	
DE-A-3904514	23-08-90	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Derri . Internationale No
PCT/FR 93/00960

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 5 C14C1/08 C14C3/00 C14C9/00 D06P3/32 D06P5/20		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 5 C14C D06P		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	DE,A,40 04 111 (DEUTSCHES TEXTILFORSCHUNGSZENTRUM NORD-WEST) 23 Août 1990 voir revendications ---	1-20
A	DE,A,39 04 514 (DEUTSCHES TEXTILFORSCHUNGSZENTRUM NORD-WEST) 23 Août 1990 voir revendications -----	1-20
<input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents		
<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent	"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention	
"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date	"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément	
"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)	"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier	
"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens	"&" document qui fait partie de la même famille de brevets	
"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 1 Décembre 1993	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 22.12.93	
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016	Fonctionnaire autorisé Beyss, E	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dern. : Internationale No

PCT/FR 93/00960

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
DE-A-4004111	23-08-90	AUCUN	
DE-A-3904514	23-08-90	AUCUN	