



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

(11) Numéro de publication :

**0 094 329**  
**B1**

(12)

## FASCICULE DE BREVET EUROPÉEN

(45) Date de publication du fascicule du brevet :  
**22.01.86**

(51) Int. Cl.<sup>4</sup> : **C 14 C 3/04**

(21) Numéro de dépôt : **83420083.4**

(22) Date de dépôt : **10.05.83**

(54) Procédé de tannage pour rendre les cuirs mycostatiques antimycosiques et antifongiques et produits obtenus.

(30) Priorité : **12.05.82 FR 8208615**

(43) Date de publication de la demande :  
**16.11.83 Bulletin 83/46**

(45) Mention de la délivrance du brevet :  
**22.01.86 Bulletin 86/04**

(84) Etats contractants désignés :  
**DE GB IT**

(56) Documents cités :  
**FR-A- 2 364 969**  
**GB-A- 817 101**  
**Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology,**  
**3ème édition, vol. 14, pp. 208-212**

(73) Titulaire : **Roux, Joel**  
**Le Grand Parc Rue Loire**  
**F-26100 Romans (FR)**

**Grawitz, Auguste**  
**16, Avenue de la Saulaie**  
**F-38160 Saint-Marcellin (FR)**

(72) Inventeur : **Roux, Joel**  
**Le Grand Parc Rue Loire**  
**F-26100 Romans (FR)**  
Inventeur : **Grawitz, Auguste**  
**16, Avenue de la Saulaie**  
**F-38160 Saint-Marcellin (FR)**

(74) Mandataire : **Ropital-Bonvarlet, Claude et al**  
**Cabinet BEAU DE LOMENIE 99, Grande rue de la**  
**Guillotière**  
**F-69007 Lyon (FR)**

**EP 0 094 329 B1**

Il est rappelé que : Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

**Description**

La présente invention concerne le tannage des cuirs et elle vise, plus particulièrement, le domaine technique des cuirs destinés à former tout ou partie d'éléments vestimentaires et, plus spécialement, encore des cuirs destinés à la fabrication, au moins partielle, des chaussures.

Jadis, les cuirs et peaux étaient tannés avec des extraits végétaux, généralement des extraits de chêne et de châtaignier qui étaient employés en grandes quantités. Ces tannins végétaux sont connus pour posséder des propriétés antiseptiques.

L'excès de tels tannins incorporés au cuir avait pour effet de produire un relargage sous l'influence de la transpiration. La fonction antiseptique de ces produits au sein du cuir se transmettait ainsi indirectement à la peau et permettait de combattre tout développement de microbe ou de levure.

Les méthodes modernes de tannage ont abandonné les tannins végétaux pour recourir aux tannins minéraux permettant d'accélérer le processus de tannage et par conséquent, d'abaisser le coût d'un tel procédé et produire des cuirs et peaux de bonne qualité générale, de souplesse, de résistance et de toucher.

Si de tels cuirs donnent satisfaction sur de nombreux plans, il semble, en revanche, qu'il faille maintenant mettre à leur compte la responsabilité du développement des mycoses ou autres maladies de peau qui se rencontrent de plus en plus fréquemment.

On a, en effet, constaté une augmentation considérable des mycoses, notamment du pied, malgré les nombreux produits vendus pour combattre de telles affections.

Des études faites à ce sujet ont permis de constater qu'une mycose des pieds, correctement soignée, renaissait spontanément dès que le sujet reportait des chaussures ayant déjà fait l'objet d'un certain usage. On a ainsi pu déterminer que le fait de reporter des chaussures ayant déjà été utilisées a pour effet de mettre la peau en contact indirect avec le cuir par l'intermédiaire de la transpiration naturelle. Les germes mycosiques qui sont présents à la surface du cuir de la chaussure retrouvent, ainsi, un véhicule naturel de développement les ramenant au contact de la peau sur laquelle ils peuvent de nouveau se développer et survivre.

Ces constatations ont incité à rechercher un moyen de combattre une telle transmission, afin de supprimer l'obligation de détruire les chaussures neuves ou à peine usagées responsables d'un effet de recontamination d'une mycose pourtant soignée et guérie.

Dans ce but, on a proposé de réaliser une imprégnation du support avec des agents appropriés ayant une action bactéricide, fongicide, etc. De tels produits sont généralement appliqués par tout moyen convenable sur la surface des cuirs devant être placés en contact indirect avec la peau. Outre que de tels produits sont généralement responsables d'émissions d'odeurs, plus ou moins caractérisées et persistantes, on a constaté aussi que leur fonction antimycosique se dégradait dans le temps, étant donné que de tels produits n'étaient pas fixés au cuir. Avec l'utilisation, de tels produits faisaient l'objet d'une sorte de relargage et disparaissaient de la surface du cuir sur laquelle ils avaient été appliqués.

L'effet escompté disparaissait donc rapidement et les mycoses de recontamination réapparaissaient. Ainsi, le brevet français n° 2 364 969 décrit un procédé pour protéger les cuirs contre les champignons consistant à tanner les peaux dans un liquide de tannage renfermant des ingrédients de tannage habituels et la présence de 0,4 à 1,8 g de p-toluyli diiodométhylsulfone pour 10 kg de peaux. Parmi les ingrédients habituels sont cités ceux renfermant du sulfate de chrome et de l'acide sulfurique.

Un autre inconvénient de tels produits tient au fait qu'ils sont responsables, généralement, de brûlures, de dermites, d'allergies, pouvant être définies comme des maladies iatrogènes correspondant aux accidents provoqués par l'absorption cutanée des produits antimycosiques et fongicides. De telles maladies iatrogènes sont connues pour produire des manifestations diverses, allant de la brûlure légère à des allergies graves et de formes complexes.

L'objet de l'invention est de résoudre les problèmes ci-dessus en proposant un nouveau procédé de tannage permettant de rendre les cuirs et peaux mycostatiques et antimycosiques, de façon durable dans le temps, sans risque d'accident allergique, même lorsque les produits réalisés avec de tels cuirs et peaux sont portés de façon fréquente et intensive.

Un autre objet de l'invention est de proposer un nouveau procédé de tannage incluant, pour atteindre l'objet de l'invention, une phase de traitement pouvant s'appliquer, sans aucune perte d'efficacité, à tout stade du tannage proprement dit, c'est-à-dire depuis le confit jusqu'aux dernières opérations de finissage.

Un objet supplémentaire de l'invention est de proposer un nouveau procédé de tannage qui puisse être mis en œuvre pour tous les types de cuirs et peaux, sans provoquer de modification des qualités essentielles recherchées, c'est-à-dire finesse, souplesse, résistance mécanique, etc.

Le procédé selon l'invention confère aux cuirs des propriétés mycostatiques par la fixation d'un agent biocide à la fibre du cuir au moyen d'un complexe métallique insoluble et présentant des fonctions basiques lui conférant des propriétés tannantes.

Le procédé selon l'invention permet de tanner les cuirs et peaux à partir de complexes métalliques basiques insolubles formés *in situ* et sur lesquels il est possible de fixer des agents antiseptiques, bactéricides, fongicides, germicides, antimycosiques, et plus généralement biocides afin de leur conférer un pouvoir mycostatique, bactériostatique, fongistatique ou plus généralement biostatique.

Ces complexes métalliques basiques insolubles ayant une activité tannante peuvent être formés *in situ* sur la fibre par la réaction de deux sels solubles dans l'eau ou par la fixation d'un sel insoluble dans l'eau mais soluble dans un solvant émulsionnable et bien entendu ayant le caractère basique déjà mentionné.

5 Il en est de même pour l'agent biocide qui pourra être employé sous une forme soluble dans l'eau ou utilisé dans un solvant. Dans les deux cas, il réagira avec les fonctions basiques libres du complexe métallique insoluble et tannant pour s'y fixer sous une forme insoluble.

10 Ce procédé peut être employé seul ou en liaison avec d'autres agents tannants classiques comme les sels métalliques de chrome, fer, aluminium, silice, zirconium, etc. ayant des propriétés tannantes, soit encore des tanins végétaux ou synthétiques ayant fait leurs preuves. Il peut s'employer en pré-tannage, tannage ou retannage.

Le principe de fabrication est le suivant :

— on fait agir un sel d'un métal ayant tout à la fois des propriétés antimycosiques et bactéricides et un certain pouvoir tannant, comme le zinc, le cuivre, l'argent, etc. tout en évitant ceux dont la toxicité est trop notoire comme le mercure, le plomb... ou encore, ceux présentant certains caractères radioactifs.

15 — la plupart de ces métaux présentent l'inconvénient de ne former des complexes stables avec le collagène du cuir qu'à des pH alcalins. Aussi, pour conférer à ce tannage une irréversibilité à tous les pH habituels dans l'industrie du cuir, on les transforme en complexes insolubles basiques présentant cependant une affinité importante pour le collagène, grâce à des anions spécifiques pour chacun d'eux.

20 Dans le texte, l'ensemble des anions pourra être remplacé par (A) ou par (A<sup>-</sup>) et un anion non spécifié par (a) ou (a<sup>-</sup>) ou d'une façon plus générale et précise (a<sup>n-</sup>).

De même pour les cations l'ensemble sera (C) et un cation non spécifié (c) ou selon le protocole adopté pour les anions (c<sup>m+</sup>).

25 La basicité sera signalée dans une formule globale par un groupe (OH) basique capable de former par dissociation du produit une particule ionique ou ionisée (OH)<sup>-</sup>.

(M) représentera l'ensemble des agents antimycosiques antibactériens ou bactéricides, antifongiques ou fongicides voire antiseptiques et, plus généralement, biocides. Un biocide de cette liste et non spécifié sera indiqué par (m) dans une application d'ordre général ou global.

30 La liste des anions (A), des cations (C) et des biocides (M) concernés par ce procédé sera donnée ci-dessous.

#### Liste des Anions (A) donnant des composés intéressants dans le tannage des cuirs biostatiques :

35 Dérivés du soufre : sulfate, thiosulfate, sulfites, hydrosulfites, sulfures,

Dérivés du sélénium : des séléniates aux sélénures,

Dérivés du tellure : des tellurates aux tellurures,

Dérivés du phosphore : phosphates, phosphites, phosphures,

Dérivés du silicium : principalement silicates, fluorosilicates et dérivés,

Dérivés de l'étain : principalement les stannates et dérivés des stannates,

40 Dérivés du bismuth : bismuthate et dérivés,

Cités pour mémoire parce que trop toxiques : arsénates, antimonates et les dérivés des cyanures.

Les acides monovalents dérivés du fluor, du chlore, de l'iode et du brome ne sont pas à considérer comme intéressants sauf avec des métaux tri ou tétravalents. Il en est de même pour les anions azotés qui sont monovalents avec les mêmes réserves.

45

#### Liste des Cations (C) donnant des composés intéressants pour le tannage des cuirs biostatiques :

Seuls ne conviennent pas à ce procédé le lithium, le sodium, le potassium, le rubidium, et le caesium 50 qui sont monovalents et qui de ce fait ne peuvent pas donner de sels basiques. Le radon a été éliminé parce qu'il est non ou zérovalent donc non réactif et incapable de donner des sels.

Sont déconseillés même s'ils peuvent donner des complexes répondant aux critères du procédé :

— les métaux radioactifs suivants : technétium, prométium, francium, radium, actinium, thorium, protactinium, uranium, polonium et astatine et

55 — les métaux lourds toxiques suivants à cause de leur toxicité : mercure, cadmium et plomb.

Sont mis à part à cause de leur prix trop élevé bien qu'ils puissent convenir : le scandium, le germanium, le gallium, le niobium, l'yttrium, le ruthénium, le rhodium, le palladium, le terbium, le praeseodyme, le néodymium, l'holmium, l'erbium, le samarium, le thulium, l'europtium, l'ytterbium, le gadolinium, le lutécium, l'hafnium, le tantale, le rhénium, l'osmium, l'or, l'iridium et le platine.

60 Sont retenus spécialement : le titane, le vanadium, le manganèse, le cobalt, le nickel, le molybdène, le tungstène, le thallium, le bismuth, l'indium, l'étain, le beryllium, le magnésium, le calcium, le strontium, et le baryum.

Sont retenus et utilisables selon l'invention (bien que leurs propriétés tannantes sous forme d'hydroxyde sont connues et utilisées) : le chrome, le fer, le zirconium et l'aluminium utilisés sous forme 65 de complexes basiques insolubles.

## 0 094 329

Enfin, seront préférés aux autres cations utilisés seuls ou en mélange avec d'autres : le cuivre, le zinc et l'argent à cause de leurs propriétés antiseptiques.

5 Liste des biocides (M) retenus dans les procédés d'obtention de cuirs biostatiques par tannage avec des complexes métalliques insolubles.

En raison de la prolifération des antiseptiques mis sur le marché tous les antiseptiques capables de se fixer sur les complexes métalliques insolubles et basiques pourront être ajoutés à la liste ci-dessous sous bénéfice de contrôle.

10 Acide naphténique et ses sels, acide diméthylthiocarbamique et ses sels, 2 mercaptobenzothiazol et ses sels, diéthyldithiocarbamique et ses sels, diméthyldithiocarbamates, éthylène dithiocarbamate, éthylxanthate, isopropylxanthate, éthylphényldithiocarbamate, acide undécylénique et undécylénates, acide de hydroacétique et déhydroacétates, acide phenoxyacétique et phenoxyacétates, acide nitrophénoxyacétatique et nitrophénoxyacétates, acide crésylique (crésol) et crésylates, acide bensuldaïque et bensuldaïzates, 2 phénylphénol et sels, pentachlorophénol et sels, tétrachlorophénol, triphénylantimoine, triphénylbismuth, triméthylétain, paranitrophénols, et paranitrophénates, 3 méthylchlorophénol (p-chlorométaxylénol), chloromercuriphénol (mercurobutol) et chloromercuriphénates, salicyanilide, grisofulvine, amphotéricine, nystatine (mycostatine), flucytosine, siccamine, bacitracine, capiline O. chloro- $\alpha$ -diphénylbenzylimidazole, miconazole (daktarin), econazole (pevaryl), haloprogine, 2 chloro 4 nitrophénol, 1,2 bis (éthoxycarbonylthiouréido) benzène (thiophanase), 6. chloro, 1-2 benzoisothiazoline 3 one (ticlatone) fongéryl, violet de gentiane, éosine et éosinates, etc...

Le nombre et les substances ne sont pas limités. Seul compte le mode de liaison du biocide à la fibre du cuir par l'intermédiaire d'un complexe basique insoluble et tannant.

25 A partir de ces conventions et en adoptant le langage des mathématiques modernes appliquées à la chimie, il est possible d'écrire la formule d'un complexe métallique basique insoluble ( $c$ ,  $a$ , OH), son action tannante (collagène ou cuir)  $U(c, a, OH)$  et le complexe final donnant un cuir biostatique sous la forme (cuir)  $U(c, am)$ , «  $U$  » étant le symbole mathématique de l'union.

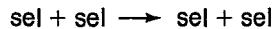
Cette façon d'écrire permet de mettre en évidence le mode d'action tannante du complexe métallique insoluble et sa fonction biocide.

30

Mode d'obtention des complexes métalliques insolubles et basiques :

Le principe de la fabrication *in situ* de complexes métalliques insolubles basiques ( $c$ ,  $a$ , OH) procède d'une loi de la chimie :

35

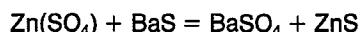


toutes les fois où un des sels formés dans le second membre peut s'éliminer de la solution par précipitation ou par évaporation. On peut donc écrire :

40



toutes les fois où  $a^1c^2$  ou  $a^2c^1$  s'évapore ou précipite. Dans le cas présent, l'action intéressante est la précipitation. Dans certains cas il est possible de produire la précipitation conjointe des deux composés formés. Comme exemple, on peut citer :



réaction dans laquelle le sulfate de baryum et le sulfure de zinc, formés à partir du sulfate de zinc et du sulfure de baryum, précipitent en même temps.

Dans ce texte, les complexes précipités ont été définis comme basiques. Ce caractère est très utile en tannerie pour permettre un tannage efficace. C'est cette basicité qui donne un tel caractère aux cations comme le chrome, le fer, l'alumine, le zirconium et le silicium, etc... Dans les procédés de tannage minéraux qui emploient des métaux, le tannage est obtenu par des hydroxydes métalliques. On fait appel à des cations trivalents et quelquefois tétravalents à l'exclusion de tout autre. Contrairement au procédé selon l'invention, il est fait appel à des agents dits « masquants » qui n'insolubilisent pas les formes basiques mais au contraire les solubilisent. Mais le facteur tannant demeure la basicité et la polyvalence égale ou supérieure à 3 qui permet de réticuler ou de tridimensionner les liaisons entre les fibres du collagène par des ponts cationiques et ce d'une façon statistique.

60 Un tannage par les hydroxydes cationiques peut s'exprimer avec les conventions adoptées ( $c$ , OH) et en tannant devient (cuir)  $U(c)$  et ( $c$ ) est tri ou tétravalent.

Etude des divers sels formés entre un anion et un cation :

65 Un anion peut se définir qualitativement par le nombre de charges électronégatives par molécule. Par exemple :

( $a^-$ ) anion monovalent ou monoacide,  
 ( $a^{--}$ ) anion bivalent ou biacide et par extension,  
 ( $a^{m-}$ ) anion polyvalent ou polyacide.

Il en est de même pour les cations (c),  
 ( $c^+$ ) cation monovalent ou monobasique,  
 ( $c^{++}$ ) cation bivalent ou bibasique,  
 ( $c^{n+}$ ) cation ou ion métallique polyvalent ou polybasique.

Pour faire apparaître la notion de basicité, il faut extraire ( $\text{OH}^-$ ) de l'ensemble des anions (A) et même du sous-ensemble ( $A^-$ ). A partir de là, il existe une règle : le nombre de sels qu'il est possible de fabriquer entre un anion et un cation est égal à la somme des acidités (nombre de valences) et la somme des basicités (valences) moins un. Par exemple avec ( $a^{m-}$ ) et ( $c^{n+}$ ), le nombre de sels =  $m + n - 1$ .

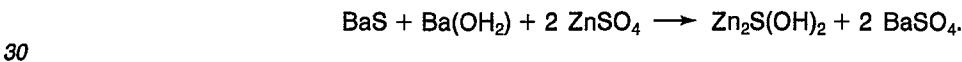
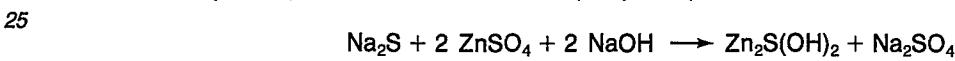
Par exemple entre l'acide phosphorique, triacide et le chrome tribasique on peut former 5 sels : 2 acides, un neutre et 2 basiques. Il apparaît que le nombre des sels basiques est toujours égal à  $n - 1$  et celui des sels acides à  $m - 1$ .

Dans le cas de l'invention la formation des sels basiques dans les complexes insolubles exige de ne pas prendre de cations où  $n = 1$  soit  $n - 1 = 0$ . Sont donc à éliminer du procédé tous les métaux du groupe alcalin soit le lithium, le sodium, le potassium, le rubidium et le césum.

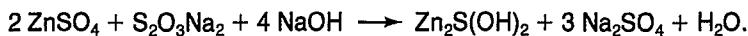
De même seront écartés les anions monovalents ou monoacides comme les fluorures, les chlorures, les bromures et les iodures (cf. listes ci-dessus).

Les anions peuvent être introduits dans la composition finale soit sous forme de sels solubles donnant directement un complexe basique insoluble, soit être obtenus par réaction de certains composés pour obtenir celui que l'on recherche, soit encore passer par le stade d'un tiers solvant que l'on fera réagir en solution ou en émulsion.

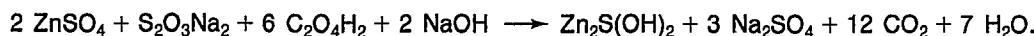
Par exemple, à partir de l'anion sulfure ( $S^{--}$ ), on peut obtenir :



Il est possible d'obtenir un résultat analogue avec de l'hyposulfite



35                    On peut aussi réaliser le même objectif par l'adjonction d'acide oxalique



Pour obtenir plus de poids on peut introduire dans ces deux dernières réactions des sels de baryum (Ba) pour transformer  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  en  $\text{BaSO}_4$  qui est insoluble.

Fixation du complexe sur le cuir :

La fixation du complexe basique peut s'écrire des deux manières, soit sous forme d'une équation chimique :



Plus 1 est grand, plus l'effet tannant est important. Il se produit une véritable réticulation et même en certains cas une réticulation du collagène en le transformant en cuir.

Fixation du biocide (m) sur le complexe après sa fixation sur le collagène :

On peut exprimer l'effet tannant du complexe minéral basique insoluble dans le langage des mathématiques modernes soit collagène U  $\text{C}_x\text{A}_y(\text{OH})_z - \text{H}_2\text{O} \times 1$ .

Pour que la fixation de (m) soit réelle il faut que  $z - 1$  ne soit pas 0 ou  $z - 1 = 1$ .

Le procédé conduit à une action mycostatique. Il faut donc que les ou le produit antiseptique appartenant à (M) soient fixé(s) sur le collagène donc sur les fibres du cuir par l'intermédiaire du complexe métallique basique insoluble. Cette liaison doit être réellement chimique. Elle doit se faire grâce aux groupes (OH) basiques libres. Ceci implique donc l'obligation d'avoir  $z - 1 = 1$ .

La liste des antiseptiques (M) convenant à cet emploi a été donnée ci-dessus.

La formule finale du cuir mycostatique obtenu par le procédé selon l'invention peut se résumer dans la formule suivante :



Si dans l'écriture de cette formule les cations ont été écrit C et non c, c'est qu'il est possible d'en employer plusieurs conjointement. Il en est de même pour les anions écrits A et non a ainsi que pour les antiseptiques de l'ensemble définit par (M). Le fait d'employer divers cations, anions et antiseptiques ne modifie en rien les caractéristiques du présent procédé. Le nombre de chacun d'eux n'est pas limitatif.

5 Dans cet ensemble le complexe (c, m) donne toute la réactivité voulue à l'antiseptique (m) pour conférer la mycostaticité aux fibres de cuir tannées par le couple (c, a).

#### Définition de la biostaticité :

10 On appelle biostaticité d'un support, en l'occurrence les fibres du cuir provenant du collagène convenablement tanné, la propriété par laquelle des microbes, bactéries, levures ou champignons ne peuvent ni se développer ni survivre à son contact. De plus la biostaticité implique qu'il n'y ait ni relargage ni diffusion des agents (m) antiseptiques, bactéricides, fongicides et autres biocides autour du support. Cette précaution est nécessaire pour éviter que le corps humain en contact avec ce support ne  
15 risque de subir des brûlures, des dermites ou des allergies même légères, même si ce contact est indirect, par exemple au travers d'une chaussette ou d'un bas. A partir du moment où il y a relargage, voire même simple diffusion, même très légère, cela signifie qu'il y a migration suffisante pour provoquer une action antibactérienne et antimycosique pouvant atteindre le corps humain et y provoquer des brûlures, des dermites, des allergies et autres maladies iatrogènes. Ces désagréments ont été constatés par divers  
20 organismes techniques professionnels.

#### Contrôle de la biostaticité :

25 De cette définition, il résulte deux types d'essais propres à démontrer que les microbes, bactéries, levures et champignons ne peuvent se reproduire ni survivre au contact de ces cuirs et autres supports contenant des fibres de cuir ainsi traitées. D'autre part, il faudra contrôler que l'antiseptique (m) utilisé ne relargue pas ni ne migre, ni ne diffuse.

Ces essais peuvent être résumés de la façon suivante :

30 1. Mettre sur l'échantillon de cuir à examiner, un morceau de jersey imprégné d'une culture des microbes, bactéries, levures ou champignons les plus fréquents dans les mycoses humaines. A titre d'exemples, on peut citer parmi les bactéries, les pseudomonas (*P. aeruginosa*), les staphylocoques (*S. aureus* — *S. epidermidis*), pour les levures, les candida (*candida albicans* et autres) et pour les champignons les trichophytons (*T. mentagrophytes*, *T. rubrum*, *T. pedis*) et les epidermophytons (*E. floccosum*, *E. scopulariopsis brevicaulis*, etc...).

On maintient le jersey en contact avec le cuir pendant 12 heures dans une ambiance à 100 % d'humidité et à une température de 37 °C. On sépare alors le jersey du cuir et on le laisse pendant 12 heures à 20 °C et à une humidité de 60 %.

35 40 Après l'imprégnation microbienne et le séchage, les morceaux de cuir seront placés dans un bouillon de culture le plus favorable à la souche testée, au pH et à la température la plus favorable pour le développement de chacune des espèces. Avec un cuir réellement mycostatique, il ne doit pas y avoir de développement bactérien (essai négatif).

45 Pour connaître l'efficacité du produit dans le temps, on fera plusieurs cycles d'imprégnation/séchage.

2. Comme les tests du 1 peuvent être négatifs avec des antiseptiques antibactériens, antimycosiques ou antifongiques libres, il est nécessaire de contrôler si le matériau est vraiment mycostatique et pas seulement antiseptique par une simple pulvérisation ou imprégnation d'un produit bactéricide ou fongicide.

50 55 50 On met alors un échantillon de cuir dans une boîte de PETRI avec le bouillon de culture le plus convenable pour la souche étudiée et onensemence avec les bactéries, levures et champignons choisis, même sur l'échantillon de cuir. Les cultures doivent se développer sur toute la surface de la boîte sauf au contact du cuir dessus et dessous.

Si par hasard il se produisait un halo de non-prolifération de la culture autour de l'échantillon de cuir, cela signifierait qu'il se produit une migration du produit actif. On peut appeler cette migration diffusion ou relargage, cela se traduit par un départ du produit actif, souvent actif à faible concentration. Le constat de la conservation de l'activité biocide du produit n'est pas une preuve de la non-migration.

60 65 Pour contrôler alors le bien-fondé d'une qualité mycostatique, il faut procéder à un contrôle encore plus sévère. On met dans une cartouche de SOXHLET un échantillon de cuir à examiner finement broyé. On fait alors 50, 100 ou plus encore, cycles remplissage/vidange avec de l'eau.

Après cette série de lessivage, on étudie l'extrait ainsi obtenu avec des méthodes de détection très sensibles (spectrophotomètre à infrarouge par exemple). On peut aussi faire des tests sur des bouillons de culture judicieusement choisis. Avec des cuirs vraiment mycostatiques, les résultats doivent être négatifs dans un cas comme dans l'autre. L'avantage de la spectrophotométrie infrarouge est de pouvoir

contrôler si le composé biocide a migré. D'autre part, il est possible de contrôler la qualité de la fraction du tannage par le complexe minéral, voire la fixation d'autres produits utilisés dans le tannage.

Les essais de laboratoire ont été faits avec les divers cations de l'ensemble (C) en liaison avec les anions de la liste (A) et les divers antiseptiques de la liste (M).

5 Les divers essais ont été concluants. Cependant, pour des raisons de commodité d'approvisionnement, mais aussi parce qu'ils présentaient par eux-mêmes des qualités biocides, les cations suivants ont été retenus dans les essais : zinc, cuivre et argent. Le plomb, le mercure et le cadmium ont été rejetés malgré leur résultats en raison de leur toxicité, ainsi que les métaux radioactifs.

En ce qui concerne les anions, on choisira, de préférence, dans la liste (A) les sulfures directs et indirects, les phosphates et les borates, ainsi que les silicates.

10 Parmi les antiseptiques de la liste (M) on choisira, de préférence le diméthylthiocarbamate, l'acide undécylénique et le phénolphénol 2. Les résultats à des doses minimales donnent d'excellents résultats.

Le procédé de tannage peut s'appliquer en une ou plusieurs fois aux divers stades de la fabrication : en prétannage,

15 15 en tannage proprement dit,  
en retannage,

que ce soit, avec des tannages minéraux (chrome, aluminium, fer), avec des tannins synthétiques ou végétaux, y compris ceux ayant subi les prétannages les plus divers ou associés.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée.

20

#### Exemple 1 — Prétannage :

- peser les peaux,
- introduire dans le foulon :

25

eau	80 %
sulfate de zinc	4 %
sulfate de cuivre	5 %

30

- faire tourner le foulon jusqu'à dissolution des sels et introduire les peaux,
- faire tourner le foulon pendant une heure,
- vérifier la pénétration par une coupe de la peau,

Pour les peaux picklées, ajouter en plus à la solution initiale 6 ou 8 % de sel (chlorure de sodium = NaCl) et bien le dissoudre avant d'introduire les peaux.

35

- ajouter alors :

sulfhydrate de sodium	4 %
-----------------------	-----

- tourner pour obtenir un pH de 7,0 homogène dans le bain et la peau.

40 Pour les peaux picklées ce pH sera obtenu par adjonction de bicarbonate de soude dissout dans de l'eau chaude (60 °C). La quantité de bicarbonate est fonction de la composition du pickle initial.

Il est possible de substituer au sulfhydrate un phosphate, un polyphosphate, voire un silicate. On retanne au chrome, au tannin végétal ou au synthétique.

L'agent fongicide choisi dans la liste ci-dessus peut être ajouté, après neutralisation à pH = 7,0 ou 45 après le retannage, en général sous forme de sel de soude. On peut aussi le mélanger à la nourriture avant ou après retannage.

#### Exemple 2 — Tannage minéral au foulon :

50 Matière première : peaux picklées.

- peser les peaux,
- introduire dans le foulon :

55

eau	80 %
sel (NaCl)	6 %

- faire tourner le foulon pour dissoudre le sel,
- introduire les peaux et ajouter :

60

sulfate de chrome à 32° Sch	10 %
oxyde de zinc	3 %
— faire tourner le foulon jusqu'à dissolution de l'oxyde de zinc et un pH de 3,5 homogène,	

- ajouter :

65

hyposulfite de soude	3 %
----------------------	-----

## 0 094 329

- faire tourner 30 minutes,  
— ajouter :
- chlorure de baryum 6 %
- 5      — faire tourner 30 minutes,  
— ajouter :
- bicarbonate de soude 3 %  
— faire tourner 30 minutes pH 7,0.
- 10     Il faut noter que le sulfate de chrome 32° Schrolemmert répond à la formule Cr(SO<sub>4</sub>)OHCr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> = 0° et Cr(OH)<sub>3</sub> = 100° Sch. et Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)(OH)<sub>4</sub> = 66° Sch. Cette échelle est adoptée internationalement.  
Au cours du tannage, l'oxyde de chrome se fixe sur la fibre du cuir et libère de l'acide sulfurique qui dissout l'oxyde de zinc en formant du sulfate de zinc. Ceci est induit dans la notion de tannage.
- 15     Exemple 3 : Retannage Cuir Extra Blanc au foulon :
- Matière première : peaux Wet Blue dérayées.  
— peser les peaux, les mettre dans le foulon et ajouter :
- 20     eau 250 %  
sel (NaCl) 18 %
- 25     — faire tourner jusqu'à dissolution du sel,  
— ajouter :
- acide oxalique 4 à 5 %  
selon effet désiré
- 30     — faire tourner pendant 10 minutes, laisser en contact 40 minutes et tourner 10 minutes, soit une durée de 60 minutes,  
— vider le bain,  
— rincer 10 minutes à l'eau froide courante,  
— égoutter 10 minutes et refaire un nouveau bain :
- 35     eau 80 %  
oxyde de zinc 2,6 %  
sulfate de zinc 5,75 %
- 40     — durée 60 minutes (vérifier la dissolution de l'oxyde de zinc) et ajouter :  
sulfhydrate de sodium 1,76 %  
— faire tourner le foulon 15 minutes et ajouter :
- 45     chlorure de baryum 6,0 %  
— faire tourner 15 minutes et ajouter :  
tannin synthétique type SYNEKTAN PM (marque déposée) 2 %
- 50     — faire tourner 30 minutes, laisser passer la nuit dans le foulon au repos, puis faire tourner 15 minutes,  
— vider le bain,  
— rincer 10 minutes à l'eau (60 °C) et faire un bain neuf :
- 55     eau 65 °C 80 %  
huile de pied de bœuf 1,6 %  
acide undécylenique 0,5 %  
2 phényl phénol 0,2 %  
émulsifiant type SANDOLIX WWL (marque déposée) 4,9 %  
lithopone alcalin 6,0 %
- 60     — faire tourner 60 minutes et ajouter tannin synthétique type :  
SYNEKTAN PM (marque déposée) 8,0 %  
— rotation discontinue 90 minutes,

## 0 094 329

— vider le bain et éventuellement sortir les peaux après rinçage eau froide, établir et sécher.

Si le cuir est destiné à faire des teintes foncées, il est conseillé de remplacer tout ou partie du sulfate de zinc par du sulfate de cuivre. Les opérations de teintures et nourritures peuvent se faire sans séchage intermédiaire.

5

### Exemple 4 : Retannage cuirs au végétal en foulon :

- peser les peaux humidifiées,
- les mettre dans le foulon avec :

10

eau	80 %
acide oxalique	4 %

- rotation discontinue 60 minutes,
- vider le bain,

15

- égoutter 5 minutes et refaire bain neuf :

eau	80 %
sulfate de zinc	6 %

20

- faire tourner 60 minutes et ajouter :

hyposulfite de soude	3 %
----------------------	-----

- faire tourner le foulon 60 minutes,

25

- vider le bain,
- rincer 10 minutes, eau à 65 °C,
- égoutter 5 minutes et faire un bain neuf :

eau 65 °C	80 %
émulsifiant type SANDOLIX WWL (marque déposée)	3 %
sel de soude du 2 phénol phénol	0,3 %

- tourner 20 minutes,
- ajouter :

35

acide formique	0,5 %
----------------	-------

- faire tourner le foulon 20 minutes,

- vider le bain,

40

- sortir les peaux et les établir.

Si les cuirs sont destinés à des teintes foncées, on peut ajouter ou remplacer une partie du sulfate de zinc par du sulfate de cuivre. Pour donner du poids et un peu de fermeté, on peut aussi ajouter de 7 à 14 % de chlorure de baryum.

45

Le SANDOLIX WWL peut être remplacé par tout émulgateur contenant un pourcentage d'huile sulfatée ou sulfonée, voire sulfite.

Dans le cas des peaux de moutons pour doublures (basane), il est inutile d'ajouter une nourriture, mais il est souhaitable d'ajouter 0,6 % d'undécylénate de soude en même temps que le phénol-2 phénol. Cette opération se fait à chaud mais peut se faire à froid sans bain.

50

### Exemple 5 : Méthode spéciale pour cuir à semelles :

La matière première peut être aussi des premières de montage, des cuirs à trépointes ou des syndermes.

- peser les cuirs humidifiés et les mettre dans le foulon avec :

55

eau	80 %
sulfate de zinc	6 %

- faire tourner 60 minutes et ajouter :

60

sulfure de baryum	5,80 %
-------------------	--------

- tourner 60 minutes et ajouter :

65

diéthyldithiocarbamate de soude	0,2 %
---------------------------------	-------

- faire tourner le foulon 30 minutes,
  - vider le bain,
  - rincer 10 minutes à l'eau froide,
  - égoutter et sortir les peaux.
- 5 Pour les peaux un peu foncées ou qui doivent être finies en couleur sombre, on peut remplacer tout ou partie du sulfate de zinc par du sulfate de cuivre. Cette méthode a l'avantage de ne pas former de sels hygroscopiques dans le cuir ou tout au moins des quantités infimes.  
On peut remplacer le diéthyldithiocarbamate de soude par du bensuldazone de sodium.
- 10 L'invention n'est pas limitée aux exemples décrits et représentés, car diverses modifications peuvent y être apportées sans sortir de son cadre.

### Revendications

1. Procédé de tannage conférant aux cuirs et peaux des propriétés biostatiques sans migration de l'agent actif, caractérisé en ce que :
- 15 a) on tanne les cuirs et peaux par formation, *in situ*, d'un complexe métallique insoluble comportant un ou plusieurs groupes OH et fixation dudit complexe sur le collagène ;  
b) on fixe l'agent biocide sur ce complexe.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que lesdits complexes métalliques basiques insolubles, à activité tannante, sont formés *in situ* sur la fibre par la réaction de deux sels solubles dans l'eau.
- 20 3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que lesdits complexes métalliques basiques insolubles, à activité tannante, sont formés *in situ* sur la fibre par la fixation d'un sel, insoluble dans l'eau, mais soluble dans un solvant émulsionnable, à caractère basique.
- 25 4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'agent biocide est utilisé sous une forme soluble dans l'eau ou en solution dans un solvant.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'on utilise de plus des agents tannants classiques comme les sels métalliques de chrome, fer, aluminium, silice, zirconium, ou des tannins végétaux ou synthétiques.
- 30 6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que les anions (A) sont choisis parmi les suivants :  
dérivés du soufre : sulfate, thiosulfate, sulfites, hydrosulfites, sulfures,  
dérivés du sélénium : des séléniates aux sélénures,  
dérivés du tellure : des tellurates aux tellurures,
- 35 35 dérivés du phosphore : phosphates, phosphites, phosphures,  
dérivés du silicium : principalement silicates, fluosilicates et dérivés,  
dérivés de l'étain : principalement les stannates et dérivés des stannates,  
dérivés du bismuth : bismuthates et dérivés.
7. Procédés selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que les cations (C)
- 40 40 sont choisis parmi les suivants :  
cations de titane, vanadium, manganèse, cobalt, nickel, molybdène, tungstène, thallium, bismuth, indium, étain, beryllium, magnésium, calcium, strontium et baryum,  
cations de chrome, fer, zirconium et aluminium utilisés sous forme de complexes basiques insolubles.
- 45 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que les cations (C) utilisés sont choisis parmi les cations de cuivre, zinc, argent.
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que l'agent biocide est choisi parmi les suivants : acide naphténique et ses sels, acide diméthylthiocarbamique et ses sels, 2 mercaptobenzothiazol et ses sels, diéthyldithiocarbamique et ses sels, diméthyldithiocarbamates, 50 éthylène dithiocarbamate, éthylxanthate, isopropylxanthate, éthylphényldithiocarbamate, acide undécylénique et undécylénates, acide déhydroacétique et déhydroacétates, acide phenoxyacétique et phenoxyacétates, acide nitrophenoxyacétatique et nitrophenoxyacétates, acide crésylique (crésol) et crésylates, acide bensuldazone et bensuldazes, 2 phénylphénol et sels, pentachlorophénol et sels, tétrachlorophénol, triphénylantimoine, triphénylbismuth, triméthylétain, paranitrophénols et paranitrophenates, 3 méthylchlorophénol (p. chlorométhylénol), chlorométhylphénol (mercurobutol) et chlorométhylphénates, salicyanilide, griséofulvine, amphotéricine, nystatine (mycostatine), flucytosine, siccamine, bacitracine, capiline, O. Chloro- $\alpha$ -diphénylbenzylimidazole, miconazole (daktarin), econazole (pevaryl), haloprogine, 2 chloro 4 nitrophénol, 1,2 bis (éthoxycarbonylthiouréido) benzène (thiophanase), 6. chloro, 1-2 benzoisothiazoline 3 one (ticlatone), fongéryl, violet de gentiane, éosine et éosinates.
- 60 10. Cuirs et peaux caractérisé en ce qu'ils ont été tannés par un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9.

### Claims

- 65 1. Tanning process giving to leathers and hides biostatic properties with no migration of the active

agent, characterized in that :

- a) the leathers and hides are tanned by forming *in situ*, a non-soluble metallic complex comprising one or several OH groups, and fixing said complex on the collagen ;
- b) the biocidal agent is fixed on said complex.

5 2. Tanning process according to claim 1, characterized in that the non-soluble basic metallic complexes, with a tanning activity, are formed *in situ* on the fiber by reacting two water-soluble salts.

3. Process according to claim 1, characterized in that the said non-soluble basic metallic complexes, with a tanning activity, are formed *in situ* on the fiber by fixing a salt insoluble in water but soluble in an emulsionable solvent of a basic nature.

10 4. Process according to any one of claims 1 to 3, characterized in that the biocidal agent is used in water-soluble form or in solution in a solvent.

5. Process according to any one of claims 1 to 4, characterized in that conventional tanning agents are also used such as the metal salts of chromium, iron, aluminium, silica, zirconium or vegetable or synthetic tanning agents.

15 6. Process according to any one of claims 1 to 5, characterized in that the anions (A) are selected from the following :

Sulphur derivatives : sulphate, thiosulphate, sulphites, hydrosulphites, sulfides,

Selenium derivatives : from selenates to selenides,

Tellurium derivatives : from tellurates to tellurides,

20 Phosphorous derivatives : phosphates, phosphites, phosphides,

Silicium derivatives : mainly silicates, fluosilicates and derivatives,

Tin derivatives : mainly stannates and derivatives thereof,

Bismuth derivatives : bismuthate and derivatives.

7. Process according to claims 1 to 5, characterized in that the cations are selected from the following :

titanium, vanadium, manganese, cobalt, nickel, molybdenum, tungsten, thallium, bismuth, indium, tin, beryllium, magnesium, calcium, strontium and barium cations,

chromium, iron, zirconium and aluminium cations used in non-soluble basic complex form.

8. Process according to any one of claims 1 to 5, characterized in that the cations (C) used are selected from copper, zinc or silver cations.

9. Process according to any one of claims 1 to 8, characterized in that the biocidal agent is selected from the following : naphtenic acid and its salts, dimethylthiocarbamic acid and its salts, 2 mercaptobenzothiazol and its salts, diethylthiocarbamic and its salts, dimethylthiocarbamates, ethylene, dithiocarbamate, ethylxanthate, isopropylxanthate, ethylphenyldithiocarbamate, undecylenic acid and undecylenates, hydroacetic acid and dehydroacetates, phenoxyacetic acid and phenoxyacetates, nitrophenoxycetatic acid and nitrophenoxyacetates, cresylic acid (cresol) and cresylates, benzodiazic acid and benzodiazates, 2-phenylphenol and its salts, pentachlorophenol, and its salts, tetrachlorophenol,

35 triphenylantimony, triphenylbismuth, trimethyl-tin, paranitrophenols, and paranitrophenates, 3-methylchlorophenol (p. chlorometaxylenol), chloromercuriphenol (mercurobutol) and chloromercuripheneates, silicyanilide Griseofulvin, Amphotericin, Myostatin (Mycostatin), Flucytosin, Siccamin, Bacitracin, Capilin, O-chloro- $\alpha$ - $\alpha$ -diphenylbenzylimidazole, miconazole (Daktarin), econazole (pevaryl), haloprogrine, 2-chloro-4-nitrophenol, 1,2 bis-(ethoxycarbonylthioureido) = benzene (thiophanase), 6-chloro 1,2-benzisothiazoline-3-one (ticlatone) fongeryl, gentian violet, Eosin and eosinates.

40 10. Leathers and hides, characterized in that they have been tanned by a process according to any one of claims 1 to 9.

### Patentansprüche

1. Ledern und Häuten biostatische Eigenschaften verleihendes Gerbverfahren ohne Wanderung des aktiven Mittels, dadurch gekennzeichnet, daß man

- a) die Leder und Häute durch *in situ* Bildung eines unlöslichen, metallischen, eine oder mehrere OH-Gruppen aufweisenden Komplexes und Festlegung dieses Komplexes auf dem Kollagen gerbt ;
- b) das biozide Mittel auf diesem Komplex festlegt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß diese unlöslichen, metallischen, basischen Komplexe mit Gerbaktivität *in situ* auf der Faser durch die Reaktion zweier in Wasser löslicher Salze gebildet werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß diese unlöslichen, metallischen, basischen Komplexe mit Gerbaktivität *in situ* auf der Faser durch die Festlegung eines in Wasser unlöslichen, jedoch in einem emulgierbaren Lösungsmittel mit basischem Charakter löslichen Salzes gebildet werden.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das biozide Mittel in einer in Wasser löslichen Form oder in Lösung in einem Lösungsmittel verwendet wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man außerdem herkömmliche Gerbmittel, wie die Metallsalze von Chrom, Eisen, Aluminium, Silizium-oxid, Zirkonium, oder pflanzliche oder synthetische Gerbmittel verwendet.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Anionen (A) unter den folgenden gewählt werden :

Schwefelabkömmlinge : Sulfat, Thiosulfat, Sulfite, Hydrosulfite, Sulfide,

Selenabkömmlinge : Selenid-Seleniate,

5 Tellurabkömmlinge : Tellurid-Tellurate,

Phosphorabkömmlinge : Phosphate, Phosphite, Phosphide,

Siliziumabkömmlinge : hauptsächlich Silikate, Fluosilikate und Abkömmlinge,

Zinnabkömmlinge : hauptsächlich die Stannate und Abkömmlinge der Stannate,

Wismutabkömmlinge : Wismutate und Abkömmlinge.

10 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Kationen (C) unter den folgenden gewählt werden :

Kationen von Titan, Vanadin, Mangan, Kobalt, Nickel, Molybdän, Wolfram, Thallium, Wismut, Indium, Zinn, Beryllium, Magnesium, Calcium, Strontium und Barium,

15 Kationen von Chrom, Eisen, Zirkonium und Aluminium, die in Form von unlöslichen basischen Komplexen verwendet werden.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die verwendeten Kationen (C) unter den Kupfer-, Zink-, Silberkationen gewählt werden.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das biozide Mittel unter den folgenden gewählt wird : Naphthensäure und ihre Salze, Dimethylthiocarbamidsäure und ihre

20 Salze, 2-Mercaptothiazol und seine Salze, Diethyldithiocarbamid und seine Salze, Dimethyldithiocarbamate, Ethylendithiocarbamat, Ethylxanthat, Isopropylxanthat, Ethylphenyldithiocarbamat, Undecylensäure und Undecylenate, Dehydroessigsäure und Dehydroacetate, Phenoxyessigsäure und Phenoxyacetate, Nitrophenoxyessigsäure und Nitrophenoxyacetate, Kresolsäure (Kresol) und Kresylate, Benzuldzinsäure und Bensuldazone, 2-Phenylphenol und Salze, Pentachlorphenol und Salze, Tetrachlorphenol,

25 Triphenylantimon, Triphenylwismut, Trimethylzinn, Paranitrophenole und Paranitrophenate, 3-Metylchlorphenol (p. chlormetoxylenol), Chlormercuriphenol (Mercurobutol) und Chlormercuriphenate, Salicyanilid, Griseofulvin, Amphotericin, Nystatin (Mycostatin), Flucytosin, Siccamin, Bacitracin, Capilin, O-Chlor- $\alpha$ - $\alpha$ -diphenylbenzylimidazol, Miconazol (Daktarin), Econazol (Pevaryl), Haloprogin, 2-Chlor-4-nitrophenol, 1,2 bis (Ethoxycarbonylthioureido)-benzol (Thiophanase), 6-Chlor, 1-2-Benzoisothiazolin-3-one Ticlaton), Fongeryl, Gentianaviolett, Eosin und Eosinate.

30 10. Leder und Häute, dadurch gekennzeichnet, daß sie durch ein Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9 gegerbt sind.

35

40

45

50

55

60

65