



(12) FASCICULE DE BREVET

- (11) N° de publication : **MA 37019 A1** (51) Cl. internationale : **C14C 9/02**
(43) Date de publication : **29.01.2016**

-
- (21) N° Dépôt : **37019**
(22) Date de Dépôt : **12.05.2014**
(71) Demandeur(s) : **KITANE SAID, RUE TANSSEFTE IMM 6 APT 7 AGDAL RABAT (MA)**
(72) Inventeur(s) : **KITANE SAID ; EL HAITE MOHAMMED ; KITANE MERYEM**
(74) Mandataire : **SAID KITANE**

-
- (54) Titre : **NOUVEAU PROCÉDE DE TANNAGE VEGETAL DES PEAUX PAR LES CONCENTRES MARGINES ET/OU GRIGNONS D'OLIVES ET DECHETS DE CAROUBE RICHES EN TANNIN NATUREL**
- (57) Abrégé : Cette invention concerne l'utilisation des concentrés de margines issus de l'évaporation naturelle à l'abri des intempéries sous serre à l'aide de l'énergie solaire (1). Le concentré ainsi obtenu est riche en tannin naturel de l'ordre de 14% constitué de poly phénols. En le mélangeant avec les grignons d'olives est utilisé à la place des sels de chrome composés toxiques et nocifs pour la santé et l'environnement pour le tannage des peaux. Par la même technique nous avons utilisé les déchets de l'industrie de caroube qui sont issus de la macération de la partie pulpe de caroube pour extraire le sucre de caroube (2). Ces déchets ont une teneur en tannin de l'ordre de 18%. Les résultats obtenus ont montré que la qualité de tannage par ce procédé écologique est meilleure sans métaux lourds et produits cancérigènes. Cette invention a un double intérêt : Remplacer les sels de chrome nocifs par les tannins végétaux des margines et déchets de l'industrie de caroube ; Trouver une utilisation industrielle à des rejets non biodégradables contenant des poly phénols pour tanner les peaux.

Inventeurs : KITANE SAID ,ELHAITE MOHMMED et MERYEM KITANE

29 JAN 2016

***Nouveau Procédé de Tannage Végétal Ecologique des Peaux Par :
(les Concentrés Margines , Grignons et Déchets de Caroube Riches en Tannin Naturel)***

ABREGE :

Cette invention concerne l'utilisation des concentrés de margines issus de l'évaporation naturelle à l'abri des intempéries sous serre à l'aide de l'énergie solaire (1). **Le concentré ainsi obtenu est riche en tannin naturel de l'ordre de 14% constitué de poly phénols . En le mélangeant avec les grignons d'olives est utilisé à la place des sels de chrome composés toxiques et nocifs pour la santé et l'environnement pour le tannage des peaux . Par la même technique nous avons utilisé les déchets de l'industrie de caroube qui sont issus de la macération de la partie pulpe de caroube pour extraire le sucre de caroube (2). Ces déchets ont une teneur en tannin de l'ordre de 18% .**

Les résultats obtenus ont montré que la qualité de tannage par ce procédé écologique est meilleure sans métaux lourds et produits cancérigènes . Cette invention a un double intérêt :

- 1) Remplacer les sels de chrome nocifs par les tannins végétaux des margines et déchets de l'industrie de caroube ;
- 2) Trouver une utilisation industrielle à des rejets non biodégradables contenant des poly phénols pour tanner les peaux .

ETAT DE L'ART

Actuellement, 70 % de la production mondiale de cuir est réalisée à l'aide de sels de chrome, donnant des cuirs très souples aux propriétés excellentes et 20 % à l'aide de tannins de nature végétale qui conduiront à la fabrication de cuirs beaucoup plus rigides. Les 10 % de la production restante se partagent entre l'utilisation de produits chimiques de type aldéhyde ou de polymères synthétiques.

La tendance actuelle et les normes européennes actuelles sont en faveur de l'utilisation de produits naturels respectueux de l'environnement et à ce titre, l'usage du chrome hexa valent a été très sévèrement réglementé et limité notamment pour la fabrication de cuirs en contact direct avec la peau, tel que des vêtements, bracelets de montre ... L'utilisation du chrome trivalent est pour l'instant toujours permise mais il semblait intéressant de trouver des produits de substitution partielle, voire totale, davantage écologiques susceptibles de produire des cuirs dont la qualité est comparable à celle des cuirs tannés au chrome.(3) .

LE CONTEXTE

Pourquoi le Tannage avec le Concentré Margine et les Grignons d'Olives ?

L'industrie oléicole de l'extraction d'huile d'olives engendre une grande quantité d'eaux de végétation d'olives qui s'appellent margines .Au Maroc le volume est de l'ordre de **un million de m3**. Jusqu'à présent les procédés pour résoudre le traitement de ces rejets non biodégradables et polluant pour les rivières, restent très limités et coûteux et que le traitement dans des bassins d'évaporation naturelle reste actuellement la technique la plus utilisée, en raison de sa simplicité (**figure1**) .

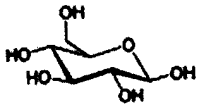
Cette technique reste insuffisante suite aux intempéries qui régénèrent l'eau évaporée pendant la saison d'été par les pluies d'hiver et le film d'huile qui empêche l'évaporation . Pour ces raisons nous avons proposé (**figure 2**) l'évaporation sous serre à l'abri des intempéries pour obtenir après la saison d'été un concentré de margines (**1**) sous forme d'une pâte riche en poly phénols de l'ordre de **14 %**. Le Concentré des margines est caractérisé par la présence des tannins de structures chimiques selon le schéma en annexe

Selon la nouvelle classe de tanins décrite en 1985 (**4**) formée par des acides hexahydroxydiphéniques (HHDP) et une unité catéchine C-C couplée avec la partie glycosidique. Cette classe de « tanins complexes » ou « flavanoellagitanins » est formée de composés *partiellement hydrolysables*.

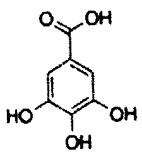
Khanbabae et van Ree (**5**) proposent de répartir les tanins en quatre classes suivant leurs structures chimiques :

1. Les **gallotanins** sont des tanins formés d'unités galloyles ou de leurs dérivés meta-depsidiques liées à diverses unités polyol-, flavanol- ou triterpénoïdes
2. Les **ellagitanins** sont des tanins formés d'au moins deux unités galloyles C-C couplées entre elles et sans liaison

3. Les **tanins complexes** sont des tanins formés par une unité gallotanin ou ellagitanin comportant une liaison glycosidique à un flavanol
4. Les **tanins condensés** sont des proanthocyanidols comportant des liaisons entre le C-4 d'une unité flavanol et un C-8 (ou C-6) d'une autre flavanol monomère.

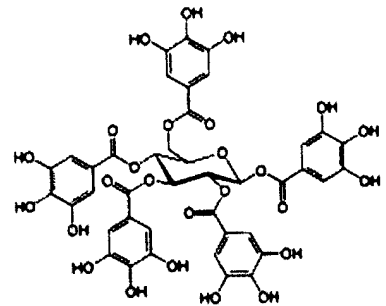


D-glucose

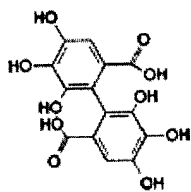


Acide gallique

Les gallotanins ou **tanins galliques** sont formés autour d'un sucre (glucose ou polyol dérivé du D-glucose) comportant plusieurs liaisons esters avec des acides galliques (ou leurs dérivés) ; les fonctions hydroxy OH des résidus polyoliques sont partiellement ou totalement substitués par des unités galloyles. Les tetra-esters et penta-esters sont les intermédiaires fondamentaux dans la biosynthèse de presque tous les polyphénols hydrolysables naturels. Il peut se constituer des chaînes latérales de plusieurs acides galliques liés selon un mode *meta*- ou *para*-depsidique.

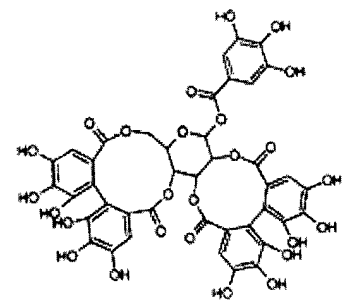


penta-O-galloyl-D-glucose, précurseurs de nombreux tanins

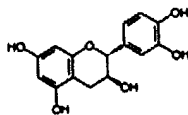


HHDP

Les ellagitanins ou **tanins ellagiques** sont formés autour d'un sucre (glucose ou polyol dérivé du D-glucose) comportant plusieurs liaisons esters d'acide hexahydroxydiphénique (HHDP) (ou de ses dérivés DHHP, acide chébulique). Ils sont produits à partir des gallotanins par couplage oxydatif C-2-C-2' d'au moins deux unités galloyles. Avec plus de 500 composés, les ellagitanins forment le groupe le plus important de tanins. Après hydrolyse des liaisons ester, les acides dipheniques libérés se réarrangent spontanément en acide ellagique stable.

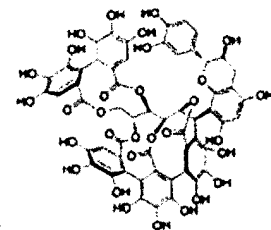


Casuarictine, tiré de l'arbre australien *Casuarina stricta*

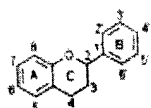


(+)-catéchine

Les tanincomplexes sont construits par une unité gallotanin ou ellagitanin comportant une liaison à une catéchine.

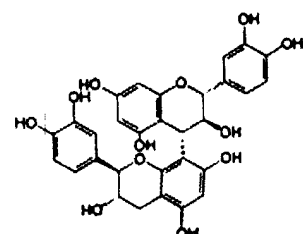


Acutissime



numérotation des flavanols

Les tanins condensés sont des oligomères ou polymères de flavanols. Ils sont constitués d'unités de flavan-3-ols liées entre elles par des liaisons carbone-carbone de type 4→8 ou 4→6. Ils sont *non hydrolysables* mais traités à chaud par un



d'anthocyanidols.

Procyanidol B-3, dimère catéchol-
(4 α →8)-catéchol

Toutes ces structures de propriétés tannantes se trouvent dans les concentrés margines sous forme de mélange comme il est montré par l'analyse de caractérisation de polyphénols dans les margines

DESCRIPTION DU PROCÉDE DE TANNAGE VEGETAL AUX MARGINES ET GRIGNONS

Le procédé de tannage consiste à suivre les étapes suivantes (**figure 3**) :

- 1) La trempe des peaux dans l'eau pour rendre toute la souplesse que les peaux ont perdu au cours de ces conservations dans les sels ;
- 2) Le rognage pour éliminer par coupage à l'aide d'un couteau sur une table de rognage les parties qui ne présentent pas d'intérêt.
- 3) l'élimination des poils et de la laine par l'application de la chaux sur le côté chair pendant quelques jours.
- 4) le pelanage : après l'élimination des poils et de la laine les peaux sont trempées dans une solution chaulée quelques jours pour détruire le collagène et les matières grasses.
- 5) L'écharnage : grâce à une écharneuse on élimine sur le côté chair les morceaux de tissus- sous cutané restant.
- 6) Le déchausage par rinçage à l'eau acidifiée.
- 7) le tannage qui consiste à placer les peaux ainsi préparées dans des bassins le mélange de tannin de concentré margines dilué deux fois en suspension à 10% grignons et de déchets de caroubes broyés pendant plusieurs jours et pour permettre la diffusion du tannin on agite et on tourne les peaux deux fois par jour.
- 8) Le lavage à l'eau et le retannage avec une nouvelle suspension comme précédemment mélangée avec 3% d'huile animale pour améliorer les qualités physiques des cuirs.
- 9) Le séchage, le corroyage et le finissage.

LES RESULTATS

Le Tableau ci-dessous regroupe les propriétés Physico- Chimiques de cuirs obtenus. Les analyses sont faites selon les Normes AFNOR et Normes Européennes d'Analyses et Essais des Laboratoires Appliqués sur les Cuirs Brutes et Finis.

Tableau.1 : les propriétés Physico- Chimiques de Cuirs Obtenus

| | Aspects Physiques | Densité En g/m2 | Humidité % | Résidu après Extraction à l'Hexane % | Matière Minérale % | % Azote | % Chrome | % Substance Dermique |
|-------------------------------------|---|--------------------|---------------|--|--------------------------|------------|-------------|-------------------------|
| Cuir de Veau | Marron ,Souple, Faible Elasticité et ne Chauffe pas Malgré les Frottement | 0,268 | 20,80 | 0,08 | 1,46 | 11 | 0 | 77,30 |
| Cuir de Veau Retanné | idem | 0,272 | 16,63 | 0,20 | 1,85 | 13,42 | 0 | 90,38 |
| Mouton | idem | 0,158 | 18,34 | 0,45 | 1,35 | 9,57 | 0 | 66,25 |

LES REVENDICATIONS

- 1) **Procédé du tannage proposé passe par plusieurs étapes caractérisées par le remplacement des sels des métaux par les concentrés des margines ou/et les grignons d'olives , les déchets de caroube selon les étapes le tannage et lavage selon le descriptif du procédé du tannage décrit ci-dessus**
- 2) **Procédé du tannage selon la première revendication est caractérisé par :**
la préparation des concentrés de margines par évaporation sous serre en utilisant l'énergie solaire.
- 3) **Procédé du tannage selon la première revendication est caractérisé par :** Le tannage des peaux en remplaçant les sels de métaux par les tannins qui se trouvent dans les margines et les grignons.
- 4) **Procédé du tannage selon la première revendication est caractérisé par** Le tannage des peaux en remplaçant les sels de métaux par les tannins extraient de la pulpe de caroube.
- 5) **Procédé du tannage selon la première revendication est caractérisé par :**
la substitution des sels de chrome par le tannage végétal aux margines et grignons d'olives et extraits de tannins de la pulpe de caroube.
- 6) **Les cuirs selon ce nouveau procédé , ainsi obtenus par le tannage végétal sont caractérisés par les propriétés physico- chimiques selon le tableau 1 indiquant la non présence du chrome ou autre sel métalliques**

BIBLIOGRAPHIE

- (1) **KITANE SAID, SEBBAN ABDEL FATAH, BAHLOUL ABDELMAJID et PINEAU JEAN LOUIS**, Procédé écologique de traitement et de valorisation de rejets solides et des margines
- (2) **A-BAHLOUL ABDELMAJID, KITANE SAID et KHLIFA MOSTAPHA** Brevet international WO2013/129899 A1 déposé le 06 septembre 2013 : Nouveau procédé de traitement et valorisation de **B-BAHLOUL ABDELMAJID ,KITANE SAID et KHLIFA MOSTAPHA** ,OMPIC N°34635 déposé le 15 Février 2012 sur le traitement et valorisation de la gousse de caroube.
- (3) **CAROLINE SIMON** , Copolymères à base de déchets ligno cellulosiques avec des matériaux synthétiques en substitution des sels de chrome pour applications en flexibilité ,Thèse de l'université HENRI POINCARÉ, Nancy 1 , le 12 Novembre 2002.
- (4) <http://fr.wikipedia.org/wiki/Tanin>,
- (5) **KARAMALI KHANBABAEE, TEUNIS VAN REE**, Tannins and definition , Nat .Prod,Rep Vol.18,2001,P.641664.

ANNEXE :

Figure.1 :Evaporation naturelle des margines

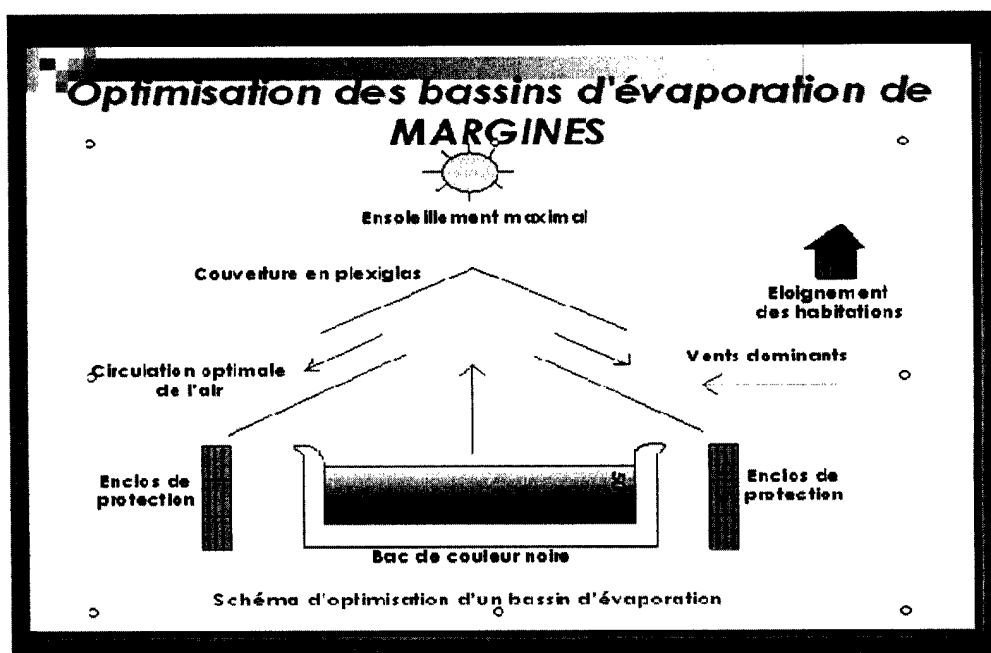


Figure.2 :Evaporation forcée des margines sous serre

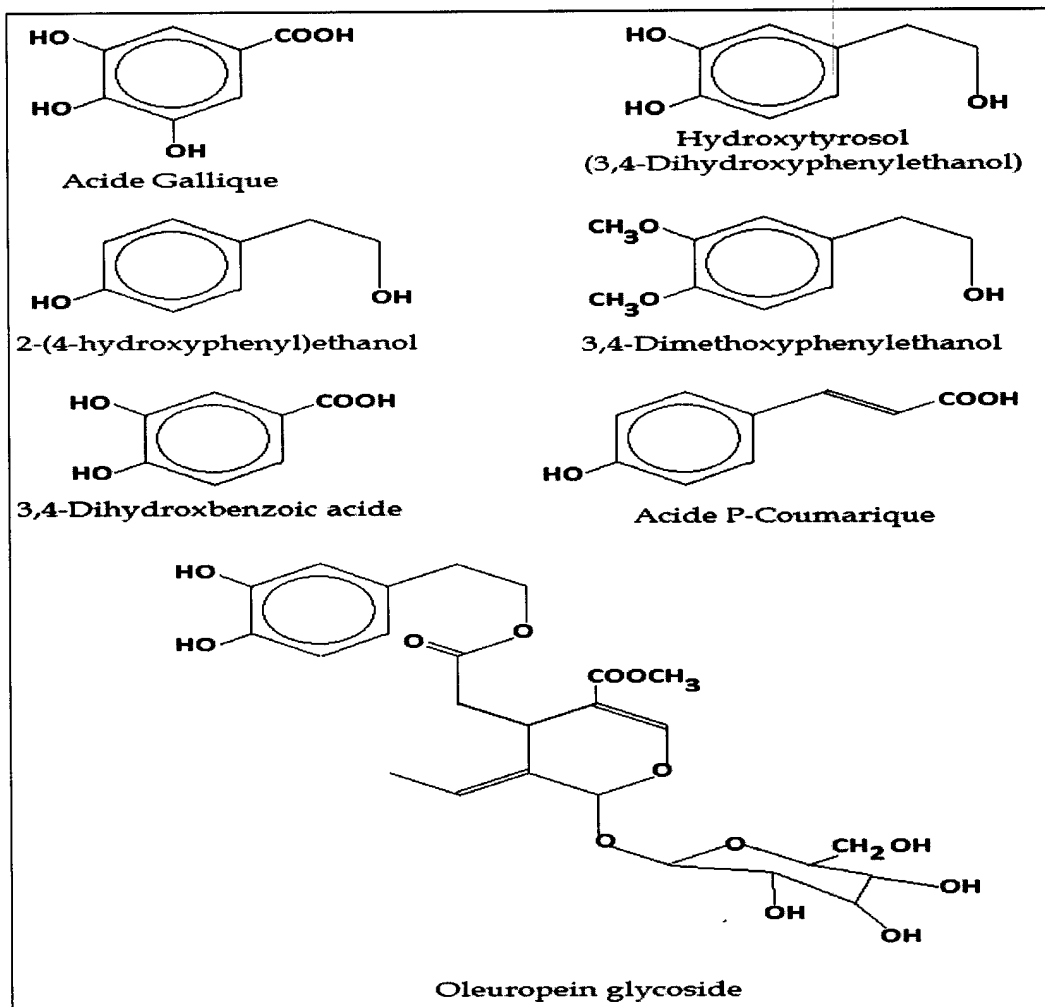


Schéma 1 : les formules chimiques de polyphénols des margines

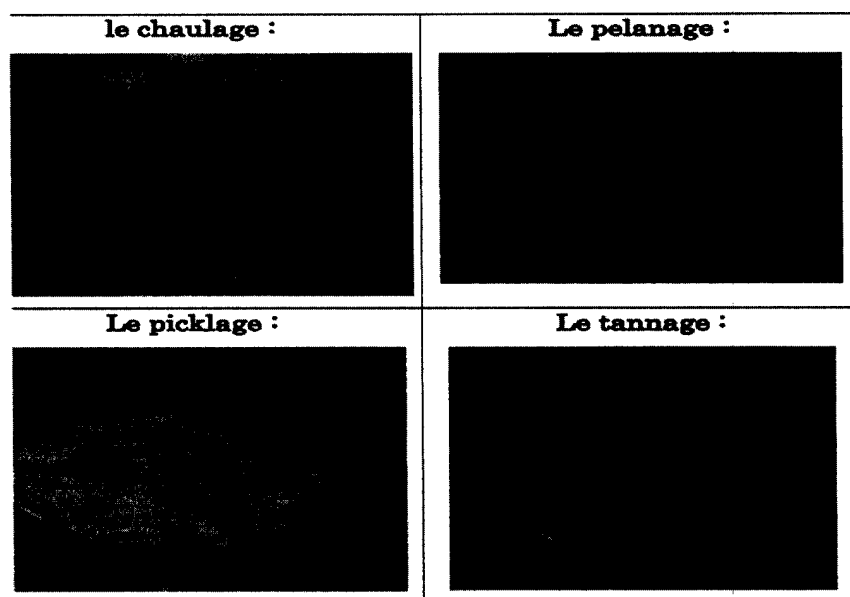


Figure. 3 : Procédé de tannage des peaux par les concentrées des margines et déchets de Caroubes

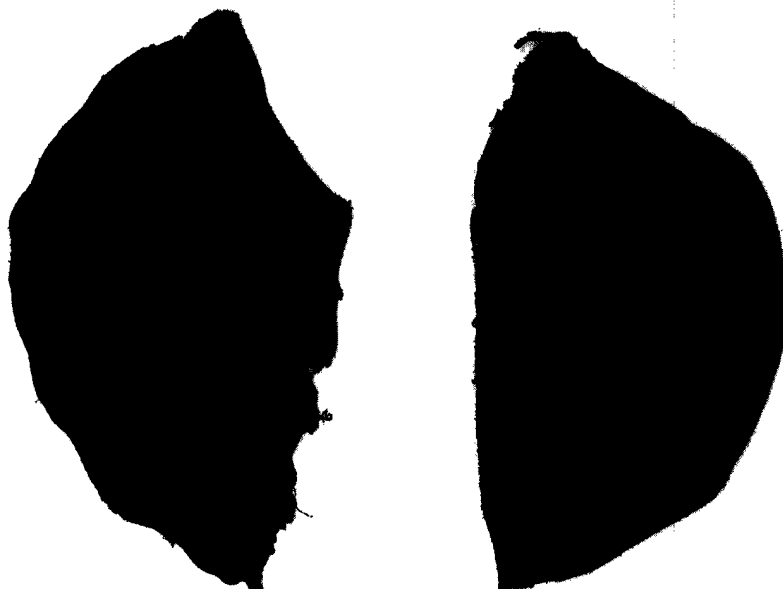


Figure.4 : Les peaux tannées avec le concentré margines et grignons



**RAPPORT DE RECHERCHE
 AVEC OPINION SUR LA BREVETABILITE**
 (Conformément aux articles 43 et 43.2 de la loi 17-97 relative à la
 protection de la propriété industrielle)

| | |
|---|--|
| Renseignements relatifs à la demande | |
| N° de la demande : 37019 | Date de dépôt : 12/05/2014 |
| Déposant : KITANE SAÏD ; EL HAITE MOHAMMED ; KITANE MERYEM | |
| Intitulé de l'invention : NOUVEAU PROCÉDE DE TANNAGE VEGETAL DES PEAUX PAR LES CONCENTRES MARGINES ET/OU GRIGNONS D'OLIVES ET DECHETS DE CAROUBE RICHES EN TANNIN NATUREL | |
| <p>Le présent document est le rapport de recherche avec opinion sur la brevetabilité établi par l'OMPIC conformément aux articles 43 et 43.2, et notifié au déposant conformément à l'article 43.1 de la loi 17-97 relative à la protection de la propriété industrielle telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.</p> <p>Les documents cités par l'examineur dans la partie rapport de recherche sont joints au présent document.</p> | |
| <p>Le présent rapport contient des indications relatives aux éléments suivants :</p> <p>Partie 1 : Considérations générales</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> Cadre 1 : Base du présent rapport</p> <p><input type="checkbox"/> Cadre 2 : Priorité</p> <p><input type="checkbox"/> Cadre 3 : Titre et/ou Abrégé tel qu'ils sont définitivement arrêtés</p> <p>Partie 2 : Rapport de recherche</p> <p>Partie 3 : Opinion sur la brevetabilité</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> Cadre 4 : Remarques de clarté</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> Cadre 5 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle</p> <p><input type="checkbox"/> Cadre 6 : Observations à propos de certaines revendications dont aucune recherche significative n'a pu être effectuée</p> <p><input type="checkbox"/> Cadre 7 : Défaut d'unité d'invention</p> | |
| Examineur: M. Bendaoud | Date d'établissement du rapport : 29/12/2015 |
| Téléphone: 212 5 22 58 64 14/00 | |
| Email : bendaoud@ompic.ma | |

Partie 1 : Considérations générales

Cadre 1 : base du présent rapport

Les pièces suivantes de la demande servent de base à l'établissement du présent rapport :

- Description
5 Pages
- Planches de dessin
3 pages
- Revendications
6

Partie 2 : Rapport de recherche

Classement de l'objet de la demande :

CIB : C14C3/08 ; C14C3/10 ; C14C3/12 ; C14C3/14

Bases de données électroniques consultées au cours de la recherche :

EPOQUE, Orbit

| Catégorie* | Documents cités avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | N° des revendications visées |
|------------|--|------------------------------|
| Y | EP2110446 ; 2009/10/21 ; CLARK C & J INT LTD [GB] | 1 ; 3-6 |
| Y | EP0543689 ; 1993/05/26 ; UNITAN S A I C A [AR] | 1 ; 3-6 |
| Y | GB294997; 1929/12/03 ; CARL HERBERT TROGER; JOHANN GEORG KASTNER | 1 ; 3-6 |

***Catégories spéciales de documents cités :**

-« 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
 -« 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
 -« A » document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
 -« P » documents intercalaires ; Les documents dont la date de publication est située entre la date de dépôt de la demande examinée et la date de priorité revendiquée ou la priorité la plus ancienne s'il y en a plusieurs
 -« E » Éventuelles demandes de brevet interférentes. Tout document de brevet ayant une date de dépôt ou de priorité antérieure à la date de dépôt de la demande faisant l'objet de la recherche (et non à la date de priorité), mais publié postérieurement à cette date et dont le contenu constituerait un état de la technique pertinent pour la nouveauté

Partie 3 : Opinion sur la brevetabilité*Cadre 4 : Remarques de clarté*

Les revendications 1 ; 3-6 ne satisfont pas à l'exigence de clarté, car l'objet de la protection demandée n'est pas clairement défini conformément à l'article 35 de la loi 17-97 tel que modifiée et complétée par la loi 23-13.

a) Bien que les revendications 1 ; 3-5 aient été rédigées en tant que revendications indépendantes distinctes, elles semblent avoir le même objet et ne différer les unes des autres que par la définition de l'objet pour lequel la protection est demandée et par la terminologie utilisée pour définir les caractéristiques de cet objet. Par conséquent, ces revendications manquent de concision.

b) Le renvoi à la définition dans la revendication 1 et au tableau 1 dans la revendication 6 laisse subsister un doute quant à la signification de la caractéristique technique à laquelle il se rapporte, au point que l'objet de ladite revendication n'est pas clairement défini.

Cadre 5 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle

| | | |
|--|---|------------|
| Nouveauté (N) | Revendications 1-6 Revendications aucune | Oui Non |
| Activité inventive (AI) | Revendications 2 Revendications 1 ; 3-6 | Oui Non |
| Possibilité d'application Industrielle (PAI) | Revendications 1-6 Revendications aucune | Oui Non |

Il est fait référence aux documents suivants. Les numéros d'ordre qui leur sont attribués ci-après seront utilisés dans toute la suite de la procédure

D1 : EP2110446 ; 2009/10/21 ; CLARK C & J INT LTD [GB]
 D2 : EP0543689 ; 1993/05/26 ; UNITAN S A I C A [AR]
 D3 : GB294997 ; 1929/12/03 ; CARL HERBERT TROGER; JOHANN GEORG KASTNER

1. Nouveauté (N) :

Aucun des brevets mentionnés ci-dessus ne décrit un procédé de tannage de peau impliquant l'utilisation des grignons d'olives ou le caroube, d'où l'objet de la revendication 1 est nouveau. Par la suite toutes les revendications dépendantes le sont.

La présente demande remplit les conditions énoncées dans l'article 26 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

2. Activité inventive (AI) :

Le document D1 qui est considéré comme l'état de la technique le plus proche de l'objet de la revendication 1 décrit une méthode de tannage de peaux et de fourrures, comprend le traitement de la peau et de la fourrure avec un agent de tannage comprenant iridoïde déglycosylé et / ou Secoiridoïdes déglycosylé.

Les iridoïdes, les sécoïridoïdes ou les composés de manière correspondante déglycosylés (les aglycones) sont d'origine végétale, en particulier ceux qui dérivent de plantes de la sous-famille Oleoideae, en particulier ceux obtenus à partir de feuilles d'olivier, d'eaux usées de traitement d'olive ou de grignons.

L'invention en D3 concerne des compositions de traitement de cuirs pour simultanément les tanner et les teindre, caractérisé par le fait qu'elles contiennent au moins un composé capable de former des groupes chromophores constitués d'au moins un membre du groupe de tannin: les dérivés pyrocatechic naturelles de quebracho, de mimosa, l'acacia et leurs acides tanniques; dérivés de pyrogalliques naturelles de tara, de caroube et leurs acides tanniques; l'acide naphthalène sulfonique condensé avec du formaldéhyde; l'acide naphthalène-sulfonique; l'acide sulfonique de phénol; l'acide sulfonique de phénol condensé avec du formaldéhyde; acide gallique; et au moins un coupleur capable de développer avec les groupes chromophores du composé tannage de la couleur finale, ce coupleur appartenant au groupe comprenant: l'acide triphényl-méthano-sulfonique; aniline; p-amino-acéto-aniline; une urée-acide; p-amino-salicylique; acide di-nitro-styrène-sulfonique; l'acide p-sulfanilique; acide phénolsulfonique p-nitro-aniline; benzidine H; benzaldéhyde; N, N diméthyl-aniline; o-dianisidine Ch-CH. i-ni par conséquent l'objet de la revendication 1 diffère du document D1 en ce qu'il ne divulgue pas l'utilisation de caroube.

Le problème que la présente invention se propose de résoudre peut donc être considéré comme une formulation d'une composition alternative et naturelle à utiliser pour le tannage de peau.

Le document D1 décrit l'utilisation des grignons d'olive pour le tannage, le document D3 décrit l'utilisation de caroube et le document D2 décrit l'utilisation de grignons de fruits en général pour des formulations de tannage de peaux ce qui permet à l'homme du métier la combinaison de ces trois documents pour aboutir à la solution proposée par la présente demande. Toutefois aucun document n'incite à l'utilisation de l'énergie solaire pour la concentration de margines. La revendication 2 reste donc inventive.

L'objet des revendications 1 ; 3-6 n'étant pas conforme aux critères d'activité inventive définis par l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

3. Possibilité d'application industrielle (PAI) :

L'objet de la présente invention est susceptible d'application industrielle au sens de l'article 29 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13, parce qu'il présente une utilité déterminée, probante et crédible.