



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 296 705 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1  
Patentgesetz der DDR  
vom 27. 10. 1983  
in Übereinstimmung mit den entsprechenden  
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 14 C 9/00

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) DD C 14 C / 343 106 3  
(31) 8910195

(22) 27.07.90  
(32) 28.07.89

(44) 12.12.91  
(33) FR

(71) siehe (73)  
(72) Lemaire, Jacques; Gavend, Gérard; Vulliermet, Bernard, FR  
(73) RHONE-POULENC CHIMIE, 92408 Courbevoie, FR  
(74) Felke u. Walter, Patentanwälte, Am Stadtpark 2-3, O - 1156 Berlin, DE

(54) Verfahren zur fungiziden und antibakteriellen Behandlung von Häuten und nach diesem behandelte Häute

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur fungiziden und/oder antibakteriellen Behandlung von Häuten und nach diesem behandelte Häute. Dieses Verfahren besteht aus der Behandlung dieser Häute in einem Bad, das ein Lanthan- oder Cersalz beispielsweise ein Lanthanacrylat enthält.

## Patentansprüche:

1. Verfahren zur fungiziden und antibakteriellen Behandlung von Häuten, **dadurch gekennzeichnet**, daß es aus ihrer Behandlung in einem Behandlungsbad besteht, das mindestens ein Lanthan- oder Cersalz enthält.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Lanthan- oder Cersalz ein in Wasser lösliches oder dispergierbares Salz ist, ausgewählt aus der Gruppe umfassend die Nitrate, Halogenide, Sulfate und organischen Salze.
3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die organischen Salze des Lathans oder des Cers Salze einer Vinylcarbonsäure oder einer Organosulfonsäure oder Gluconate sind.
4. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Vinylcarbonsäuresalze Acryl- oder Methacrylsäuresalze sind.
5. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Behandlungsbad eine freie Vinylcarbonsäure enthält.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die zur Behandlung der Häute zugegebene Menge des Lanthans oder des Chers, ausgedrückt als Oxid, zwischen 0,02 % und 1,25 % und vorzugsweise zwischen 0,04 % und 1,25 %, bezogen auf die Darmhaut, beträgt.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die zur Behandlung der Häute zugegebene Menge an Vinylcarboxylatanion und/oder Vinylcarbonsäure, ausgedrückt als freie Vinylcarbonsäure, zwischen 0,05 % und 5 % und vorzugsweise zwischen 1 % und 3 %, bezogen auf die Darmhaut, beträgt.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß das fungizide und antibakterielle Behandlungsbad mit einem der Behandlungsbäder für Häute kombiniert wird.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß es aus der Behandlung von gegerbten oder vorgegerbten Häuten besteht.
10. Häute, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie Lanthan oder Cer enthalten.
11. Häute nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie Vinylgruppen in monomerer- oder polymerisierter Form enthalten.
12. Häute nach Anspruch 10 oder 11, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Lanthan- oder Cergehalt, ausgedrückt als Oxid, zwischen 0,04 % und 1,2 %, bezogen auf die Trockensubstanz, beträgt.

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung von Häuten und die so behandelten Häute. Insbesondere betrifft sie ein Verfahren, das deren bessere Konservierung in biologischer Hinsicht gewährleistet, besonders im Verlauf deren Verarbeitungsverfahrens vor oder nach dem Gerben.

Gegenwärtig sind Häute im allgemeinen in verschiedenen Formen im Handel:

- im Rohzustand (eingesalzt, in Salzlake, trocken eingesalzt und frisch)
- im gepickelten Zustand (Behandlung mit einer Lösung einer Säure in Gegenwart von Salz)
- in reversibel vorgegerbtem Zustand (B. S. H. oder B. S. S, beispielsweise wet white (feuchtweiß), dry white (trockenweiß))
- in gegerbtem Zustand (beispielsweise durch eine Chrombehandlung)
- als Halbfabrikat (genannt „stain“ [gebeizt])
- oder im Endzustand.

Diese Häute werden häufig in Räumlichkeiten transportiert oder gelagert, die nicht zu ihrer Konservierung geeignet sind, insbesondere begünstigen Feuchtigkeit und günstige klimatische Bedingungen bakteriellen Befall und/oder Pilzbefall der Häute. Die verschiedenen Behandlungslösungen, die auf jeder Stufe der Verarbeitung der Häute eingesetzt werden, können eine antibakterielle oder fungizide Wirkung aufweisen. Dennoch ist dies nicht zur Gewährleistung eines genügenden Schutzes ausreichend.

Dazu ist schon der Einsatz von Produkten oder Zusammensetzungen vorgeschlagen worden, die Verbindungen mit fungistatischer oder antibakterieller Wirkung umfassen, wie beispielsweise Tri- oder Pentachlorphenole, p-/m-Kresol, o-Phenylphenol und ihre Natriumsalze, die Derivate des Benzothiazols (beispielsweise TCMTB), Isothiazolone und Metallsalze wie die Zink- oder Kupfersalze.

Diese speziellen Produkte weisen Nachteile auf, da sie im allgemeinen schwierig zu entfernen sind. Wenn beispielsweise die Häute mit solchen Produkten vor oder während den Wasserbehandlungen behandelt werden, sind diese in den im Verlauf der Hautbehandlung, beispielsweise der Abschabung anfallenden Abfällen, vorhanden. Diese verschmutzten Abfälle können, insbesondere zur Kollagenherstellung, nicht wiederverwendet werden.

Außerdem finden sich diese speziellen Produkte in den Behandlungsabwässern der Häute wieder und führen so zu einer nicht akzeptablen Umweltverschmutzung. Außerdem können diese Produkte einen toxischen Einfluß auf die Verfahren zur Behandlung der Abwässer (biologische Behandlung) haben, die in den Wasserreinigungsbecken erfolgen.

Des weiteren können diese Produkte ebenfalls bei der Hautverarbeitung, beispielsweise nach dem Gerben, störend sein.

Gegenstand der Erfindung ist insbesondere die Vermeidung dieser Nachteile, indem ein Behandlungsverfahren für Häute zum Schutz vor Pilz- oder Bakterienangriffen vorgeschlagen wird, das in sämtlichen Verfahrensstufen oder -schritten der Hautbearbeitung angewandt werden kann.

Zu diesem Zweck schlägt die Erfindung ein Behandlungsverfahren für Häute zum Schutz vor Pilz- und/oder Bakterienangriffen vor, das die Behandlung in einem Behandlungsbad umfaßt, das mindestens ein Lanthan- oder Cersalz enthält.

Unter Lanthan- oder Cersalzen versteht man jedes wasserlösliche Salz wie beispielsweise die Mineralsalze wie Nitrate, Chloride, Sulfate oder die organischen Salze oder Organo-Sulfonsäure oder Gluconate.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind die Lanthan- oder Cersalze organische Salze, die sich von einer Vinylcarbonsäure, beispielsweise Acrylsäure und Methacrylsäure, ableiten.

Die erfindungsgemäß bevorzugten Salze sind die Acrylate und Methacrylate des Lanthans.

Die Häute werden mit einer Lanthan- oder Cermenge behandelt, die als Oxid ausgedrückt zwischen 0,02% und 1,25%, und vorzugsweise zwischen 0,04% und 1,25% beträgt.

Diese Prozentangaben entsprechen der Menge der Verbindung, beispielsweise des Lanthans (als Oxid ausgedrückt), die zur Behandlung von 100 kg Darmhaut zugegeben wird. Unter Darmhaut versteht man eine Haut, die enthaart und von Fetten und Oberhaut gereinigt ist.

Die nachfolgend im Text angegebenen Prozentgehalte entsprechen immer der zur Behandlung von 100 kg Darmhaut eingesetzten Produktmenge, sofern nichts Gegenteiliges vermerkt ist.

Wenn das Salz ein Salz der Vinylcarbonsäure ist, wird vorteilhaft freie Vinylcarbonsäure zur Behandlungslösung zugegeben.

Gemäß einer anderen Ausführungsform der Erfindung beträgt die Menge des Vinylanions oder der Vinylsäure, ausgedrückt als freie Vinylsäure, vorteilhaft zwischen 0,5% und 5% und vorzugsweise zwischen 1% und 3%, bezogen auf die Darmhaut.

Dieses Behandlungsbad kann allein oder in Kombination erfolgen mit einem Hautbehandlungsbad, wie beispielsweise einem Pickel-, Gerb- oder Vorgerbbad, wie z. B. BSH- oder BSS-Bad, die beispielsweise in der FR-PS 2610643 des Centre Technique Cuir Chaussure et Maroquinerie beschrieben sind.

Dieses fungizide und antibakterielle Behandlungsbad ist insbesondere zur Behandlung von gegerbten Häuten geeignet, um diese gegen sie schädigende Schimmelpilze zu schützen.

So schützt das erfindungsgemäße Behandlungsbad die Häute gegen Angriffe der Pilze, wie beispielsweise *Aspergillus niger*, *Penicillium funiculosum*, *Rhizopus nigricans*, *Trichoderma viride* oder der Bakterien *Bazillus subtilis* und *Escherichia coli*.

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht in der Tatsache, daß sich das Behandlungsmittel nicht auf irreversible Weise an die Hautfaser anlagert und deshalb leicht durch Waschen entfernt werden kann.

Somit werden deren anschließende Behandlungen nicht beeinflusst.

Des weiteren sind Lanthan oder Cer keine Schadstoffe und können deshalb in den Abwässern verbleiben.

Außerdem sind die Rückstände der Vinylmonomeren (Acryl oder Methacryl) leicht polymerisierbar, wobei diese Polymerisation den störenden Einfluß dieser Monomeren hemmt.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann auf jede bekannte Art angewandt werden, beispielsweise durch Imprägnierung in einem Behandlungsbad beim Durchgang durch ein Gerbfaß.

Gegenstand der Erfindung sind außerdem nach dem erfindungsgemäßen Verfahren behandelte und Lanthan und/oder Cer enthaltende Häute.

Nach einem weiteren Merkmal enthalten die behandelten Häute 0,02% bis 1,2% Lanthan oder Cer, ausgedrückt als Gewichtsverhältnis an Trockensubstanz, d. h. nach einer Trocknung im Umlufttrockenofen während 6 Stunden bei 105°C und einer Trocknung bis zu einem konstanten Gewicht bei dieser Temperatur.

Die behandelten Häute enthalten ebenfalls Vinylreste entweder in monomerer oder in polymerisierter Form. Weitere Einzelheiten, Vorteile und Ziele der vorliegenden Erfindung werden anhand der nachfolgend aufgeführten Beispiele näher erläutert.

- Eine erste Versuchsreihe wurde mit einer vollständig entkalkten Rindshaut durchgeführt. Diese Haut wurde zerschnitten und in Stücke mit einem Gewicht von 2000 g geteilt. Jedes Stück ist mit einer Pickelsäurelösung behandelt worden, deren Zusammensetzung nachfolgend gegeben wird:

- **Probe 1, Kontrollversuch**

**Pickelbad:** 100% Wasser, 10% NaCl, 1,5% Schwefelsäure, pH 2,8.

Die Behandlung dauerte 3 h.

Diese Prozentgehalte geben die Menge der pro 100 kg Darmhaut zugegebenen Verbindung an.

Dasselbe gilt für die folgenden Beispiele.

- **Probe 2**

**Pickelbad:** 100% Wasser, 20% NaCl, 1,5% Schwefelsäure, 1,96% Lanthannitrat (0,725% an  $\text{La}_2\text{O}_3$ ),

pH = 4,0.

Die Behandlung dauerte 3 h.

- **Probe 3**

Eine Lösung aus Lanthanacrylat und Acrylsäure, die 172,8 g/l an  $\text{La}_2\text{O}_3$  und 476,3 g/l Acrylsäure enthielt, wurde in ein Pickelbad gegeben, das 100% Wasser und 10% Salz enthielt, um eine Konzentration an Acrylsäure von 2% und an  $\text{La}_2\text{O}_3$  von etwa 0,725% zu enthalten.

Die Haut wurde 3 h lang bei einem pH-Wert von 5,8 behandelt.

Diese Proben wurden in einem Schutzbehälter bei 18 bis 20°C und einer relativen Feuchtigkeit von 85% gelagert. Unter diesen Lagerbedingungen erschienen Schimmelflecken an der Vergleichsprobe 1 nach 18 Tagen Lagerung, während die Proben 2 und 3 keine Veränderung aufwiesen.

- Eine zweite Versuchsreihe wurde mit einer Rindshaut durchgeführt, die in einem Pickelbad, das 100% Wasser, 5% Natriumchlorid und 1,5% Schwefelsäure enthielt, gepickelt wurde.

Die Haut wurde in Streifen zerteilt, die anschließend in Stabilisierungsbädern zum Erhalt von B. S. H.-Häuten behandelt wurden. Diese Stabilisierungsbehandlung bestand in der Zugabe von 2% (Gewicht pro Darmhaut) Aluminiumpolychlorsulfat (0,16%, ausgedrückt in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) zur Pickellösung nach der Neutralisation in Form einer wäßrigen Lösung, die eine Basizität von 55%, einen Desulfatisierungsgrad von 82% und einen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt von 8,3% aufwies, der nach dem in der EP-A-218487 beschriebenen Verfahren erhalten wurde.

Im Verlauf dieser Behandlung wurde ein fungizides und/oder antiseptisches Behandlungsmittel zum Stabilisierungsbad zugegeben unter Neutralisierung des Bades zum Erhalt eines pH-Wertes von etwa 4.

- **Streifen Nr. 1**  
Ohne fungizides und/oder antiseptisches Behandlungsmittel
- **Streifen Nr. 2**  
Eine Lösung die Lanthanacrylat und Acrylsäure (172,8g, ausgedrückt als  $\text{La}_2\text{O}_3$  und 476,3g Acrylsäure) enthielt, so daß 0,4%, ausgedrückt als  $\text{La}_2\text{O}_3$ , bezogen auf das Darmgewicht (Hautgewicht), vorhanden waren.
- **Streifen Nr. 3**  
23,8g Lanthanacrylat wurden zum Stabilisierungsbad zugegeben, um einen Gehalt von 0,04%, ausgedrückt als  $\text{La}_2\text{O}_3$ , bezogen auf das Darmgewicht, zu erhalten.
- **Streifen Nr. 4**  
Ein klassisches antiseptisches Mittel, das unter dem Handelsnamen „Busan 30“ vertrieben wird, wurde zum Erhalt einer Konzentration von 0,07%, bezogen auf das Darmgewicht, zugegeben.

Diese verschiedenen Streifen wurden in einer Feuchtigkeitskammer mit 85% Feuchtigkeit und bei einer Temperatur von 18 bis 20°C gelagert.

Nach 11 Wochen Lagerung war einzig der Kontrollstreifen Nr. 1 sowohl auf der Lederseite über die gesamte Dicke, als auch auf der gespaltenen Haarseite durch Schimmel befallen.

Außerdem wurde ein Teil dieser Streifen einer Gerbbehandlung mittels Chrom oder einer pflanzlichen Gerbung unterzogen. Diese Gerbversuche haben gezeigt, daß die Behandlung der Häute mit einem erfindungsgemäßen Bad die Gerbbedingungen und die Eigenschaften der erhaltenen gegerbten Häute nicht beeinflußt.

Eine Lanthanzugabe zu den B. S. H.-Häuten hat gezeigt, daß der Lanthangehalt, bezogen auf das Trockenmaterial, 0,07% für Streifen Nr. 3 und 0,46% für Streifen Nr. 2 beträgt.

Versuche zum Schimmelbefall von Häuten wurden in Petri-Schalen an kleinen Lederproben durchgeführt, die mit Mikrobenzellen im Verhältnis von  $1 \times 10^5$  Zellen pro  $\text{cm}^2$  Leder beimpft worden waren.

Die so beimpfte Probe wurde in ein Agar-Agar-Milieu eingebracht, das in eine Petri-Schale gegossen und selbst mit einer entsprechenden Mikrobenschimmellösung beimpft worden war.

Das Ganze wurde zur Inkubation in einen auf konstanter Temperatur gehaltenen Trockenofen bei 30°C gegeben.

Die Schimmelentwicklung auf dem Leder und dem Agar-Agar-Milieu wurden beobachtet.

In einer ersten Versuchsreihe wurde ein mit Chromsalzen gegerbtes Leder, üblicherweise „wet-blue“ („feucht-blau“) genannt, zu einem mit einer erfindungsgemäßen antibakteriellen Verbindung enthaltenden Lösung und zum Vergleich mit einer bekannten und üblicherweise verwendeten Verbindung, nämlich einem unter dem Handelsnamen „BUSAN“ vertriebenen Benzothiazolderivat, imprägniert.

Der Lanthangehalt, ausgedrückt als Lanthanoxid, bzw. der Busangehalt betrug 0,4%.

Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle dargestellt:

Antibakterielle Zusammensetzung	% Befall der Probe nach				
	3 Tagen	6 Tagen	12 Tagen	16 Tagen	27 Tagen
—	50 %	100 %	100 %	100 %	100 %
Lanthanxylolsulfonat	10 %	60 %	80 %	80 %	80 %
Lanthangluconat	5 %	60 %	80 %	80 %	80 %
Lanthansulfat	5 %	60 %	80 %	100 %	100 %
Lanthanacrylat	0 %	5 %	40 %	40 %	60 %
Lanthanacrylat + Acrylsäure	0 %	5 %	5 %	5 %	15 %
Busan	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %

Eine weitere Versuchsreihe wurde nach derselben Arbeitsweise, aber unter Verwendung von mit einer Aluminiumlösung vorgegerbten Häuten, bezeichnet als BSH-Haut, durchgeführt.

Dabei beobachtete man, daß die mit 0,4% Lanthan (ausgedrückt als  $\text{La}_2\text{O}_3$ ) und Lanthanacrylat imprägnierte Haut zu 75% nach 6 Tagen befallen war und die mit einer Lösung von Lanthanacrylat in Acrylsäure imprägnierte zu 50% nach 10 Tagen und 75% nach 24 Tagen befallen war, während eine keine antibakteriellen Mittel enthaltende Haut zu 100% nach 3 Tagen befallen war.

Diese Tests wurden ebenfalls mit Häuten, die einer pflanzlichen Gerbung unterzogen worden waren, durchgeführt. Es hat sich gezeigt, daß das Gemisch aus Lanthanactylat und Acrylsäure es ermöglicht, den Schimmelbefall um einige Tage (etwa 6 Tage) unter den Prüfbedingungen zu verzögern, während die unbehandelten Häute sehr schnell (nach 1 Tag) befallen werden.