



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



⑪ Veröffentlichungsnummer: **0 448 948 B1**

⑫

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

④⁵ Veröffentlichungstag der Patentschrift: **21.12.94** ⑤¹ Int. Cl.⁵: **C14C 1/08**
②¹ Anmeldenummer: **91102123.6**
②² Anmeldetag: **14.02.91**

⑤⁴ Verfahren zur Herstellung von Leder und Pelzen.

③⁰ Priorität: 27.03.90 DE 4009805	⑦³ Patentinhaber: DR. TH. BÖHME KG CHEM. FABRIK GMBH & CO. Isardamm 79 D-82538 Geretsried (DE)
④³ Veröffentlichungstag der Anmeldung: 02.10.91 Patentblatt 91/40	⑦² Erfinder: Graf, Dieter Krautgarten 7 W-8196 Eurasburg (DE)
④⁵ Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung: 21.12.94 Patentblatt 94/51	⑦⁴ Vertreter: Fehners, Klaus Friedrich, Dipl.-Ing., Dipl.-Wirtsch.-Ing. et al Patentanwälte GEYER & FEHNERS Perhamerstrasse 31 D-80687 München (DE)
⑧⁴ Benannte Vertragsstaaten: DE ES GB IT	
⑤⁶ Entgegenhaltungen: FR-A- 2 138 080 GB-A- 620 783	

EP 0 448 948 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingeleitet, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Leder und Pelzen nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1.

5 Die Entfernung des Naturfetts aus den tierischen Häuten ist für die Herstellung qualitativ hochwertiger Leder und Pelzfelle von ausschlaggebender Bedeutung. Ungenügend entfettetes Hautmaterial lässt sich weder in der gewünschten Weise gleichmäßig gerben noch färben. Das Endprodukt ist im Falle von Leder fleckig und/oder erhält durch bakteriellen Abbau der Fette und Kristallisation der hochmolekularen gesättigten Fettsäuren während der Lagerung Fettausschläge, bei Pelzfellern zeigt sich eine ungleichmäßig 10 gefärbte Veloursseite, zusätzlich können örtliche Verhärtungen mit Bruchgefahr des Pelzleders auftreten.

Für die Entfettung der tierischen Häute stehen nach dem heutigen Stand der Technik zwei Verfahrensarten zur Verfügung: die Lösemittelentfettung und die Emulgatorentfettung.

Bei der Lösemittelentfettung unterscheidet man die Anwendung der Lösemittel in alleiniger Anwendung ohne Wasser, gegebenenfalls unter Zusatz geringer Tensidmengen als sogenannte Entfettungsverstärker 15 und die Anwendung der Lösemittel in emulgiertter Form in wässriger Lösung.

Bei dem ersten Verfahren handelt es sich um die sogenannte Trockenreinigung, die in geeigneten Apparaten vor allem bei Pelzfellern meist in bereits gegerbter Form angewandt wird. Für Großtierhäute, wie z. B. Rindshäute, ist dieser Prozeß, aufgrund der Größe der benötigten Apparate sowie der im Stand nicht zu verhindernden Lösungsmittel-Emissionen, nicht anwendbar.

20 Entfettungsprozesse auf Grundlage des Einsatzes einer Lösungsmittel-Emulsion führen im Stand der Technik zu großen, nicht tolerierbaren ökologischen Belastungen. Halogenhaltige Kohlenwasserstoffe dürfen nach den heutigen Verordnungen in vielen Ländern nur noch in Spuren, d. h. in Mengen < 0,1 mg/l, in das Abwasser gelangen. Auch der Einsatz von Petroleumemulsionen als Entfettungsmedium führt zu einer Belastung der Umwelt und stellt zusätzlich ein Gefahrenpotential aufgrund der Brennbarkeit des Petroleums 25 dar.

Aus diesen vorwiegend ökologischen Gründen wird neben der erwähnten Trockenreinigung der Pelzfelde 30 überwiegend eine Emulgatorentfettung durchgeführt. Hierbei werden anionische und nichtionische Tenside sowie Mischungen beider Tensidtypen eingesetzt. Als nichtionische Tenside standen in ihrer Bedeutung über Jahrzehnte die Alkylphenylpolyglykolether an erster Stelle. Aus öko/toxikologischen Gründen wird freiwillig in der Bundesrepublik Deutschland und einigen anderen Ländern auf die Verwendung dieser 35 Tenside verzichtet. Die Anwendung der Alkylpolyglykolether bringt im Vergleich zu den Alkylphenylpolyglykolethern ähnliche Entfettungseffekte, sie lassen sich leicht biologisch abbauen und führen zu keinen öko/toxikologisch bedenklichen Spaltprodukten.

Als anionische Tenside werden vorwiegend Fettalkoholsulfate, Fettalkoholpolyglykolethersulfate, Alkan- 40 sulfonate und Alkylaurylsulfonate verwendet.

Nach dem heutigen Stand der Technik führen die zur Verfügung stehenden Tenside und Tensid-Gemische in den einzelnen Stufen besonders der Lederherstellung und abgeschwächt der Pelzherstellung zu Störungen durch intensive Schaumbildung. Diese Schaumbildung tritt beginnend in der Weiche bis hin zur Wäsche und bei der Lederherstellung vorwiegend im Äscher und in der Entkälzung auf. Durch dieses 45 Schäumen wird zum einen Flotte aus den Gerbgefäßen herausgeschleudert, zum anderen wird der Entfettungseffekt durch die starke Verminderung der Bewegung der Häute in einer verschäumten gegenüber einer schaumlosen Flotte stark verringert. Hierdurch ergibt sich ein ungenügender Entfettungseffekt. Eine kurzfristige Beseitigung des Schaums kann durch Zusatz von Entschäumern erzielt werden, jedoch werden diese nach einer bereits kurzen Laufzeit dispergiert und verlieren hierdurch ihre Entschäumerwirkung. Um zu ausreichenden Entfettungseffekten zu gelangen, muß in kurzen Zeitabständen ständig erneut 50 Entschäumer zugesetzt werden. Hierdurch erhöhen sich die Kosten für das Entfettungsverfahren erheblich.

Zusätzlich ergeben sich durch das Schäumen der tensidhaltigen Flotten Probleme in der Abwasseraufbereitung. So kann es z. B. durch ein Aufschwimmen der Klärflocke in biologisch arbeitenden Kläranlagen zu Störungen kommen.

55 Die Herstellung schaumarmer, vorwiegend nichtionischer Tenside, z. B. durch eine Verringerung des Polyglykolether-Anteils, führt zu einer schlechten Wasserlöslichkeit und hiermit zu einem schlechten Entfettungseffekt dieser Verbindungen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Leder und Pelzen zu schaffen, mit dem von der Weiche bis zur Wäsche eine ausgezeichnete Entfettung ohne oder mit einer minimalen, den Entfettungsprozeß nicht störenden, Schaumbildung erzielbar ist.

Ein diese Aufgabe lösendes Verfahren ist mit seinen kennzeichnenden Merkmalen im Hauptanspruch angegeben.

Vorteilhafte Ausgestaltungen des Verfahrens sind in den Unteransprüchen gekennzeichnet.

Überraschend wurde gefunden, daß durch eine Kombination von niedrigethoxylierten Fettalkoholen (Alkyl/Alkenylpolyglykolethern) und Alkylbenzolsulfonaten sowie anderen anionischen Tensiden in den Prozeß-Stufen von der Weiche bis zur Wäsche eine ausgezeichnete Entfettung ohne oder mit einer minimalen, den Entfettungsprozeß nicht störenden, Schaumbildung erzielt werden konnte. Auch in der Abwasseraufbereitung zeigte sich beim Einsatz der obengenannten Mischung keinerlei durch Entfettungsflotten verursachte Schaumbildung.

Durch den Zusatz von Fettalkohol (Alkanol/Alkenol) ist es möglich, hochkonzentrierte flüssige, klare Gemische aus diesen pastösen, trüben Tensidmischungen zu erhalten. Diese Produkte können aufgrund ihrer flüssigen, einheitlichen Konsistenz in prozeßgesteuerten Anlagen problemlos zum Einsatz gelangen.

10 Im folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert:

Beispiele

1. Herstellungsbeispiele für die erfindungsgemäßen Tensidgemische

15 1.1 40 % Fettalkohol C₁₀.3 EO werden mit
2 % Fettalkohol C₁₀ und
10 % Dodecylbenzolsulfonat (Ammoniumsalz) 80 %
gemischt. Anschließend werden unter Erwärmung
48 % Wasser eingerührt.
20 Es ergibt sich ein flüssiges, blankes, gelbliches Produkt.

1.2 5 % C₁₂-Fettalkohol .4 EO,
10 % Oleylalkohol (Jodzahl 60/65) 5 EO,
10 % C₁₀-Alkohol .3 EO
3 % Oleylalkohol (Jodzahl 60/65)
25 mischen mit
72 % Alkansulfonat C₁₅; 40 %.
Es ergibt sich ein flüssiges, klares, farbloses Produkt
Angaben in Gew.-%; EO = Ethylenoxid.

30 2. Anwendungsbeispiele

2.1. Rezeptur zur Herstellung von Bekleidungs- und Möbelleder - Rind aus grüner Rohware Wasserwerkstatt bis Entfettung

35	Flotte in %	Temp. °C	Menge in %	Produkt	Zeit/ Min.	Flotten- wechsel
Prozentangaben auf Grüngewicht bezogen						
40	<u>Schmutzweiche</u>	200	35		30	
45	<u>Weiche</u>	200	30	0,3 0,1 0,2 5,0	Entfettungsgemisch 1.1. ERHAZYM C® *1 Natronlauge 50 %. Salz alle 60 Min. 5 Min. bewegen am Morgen bewegen 10 auf Miststellen achten. Diese müssen vor dem Entfleischen entfernt werden.	ü.N. x
50						

	Flotte in %	Temp. °C	Menge in %	Produkt	Zeit/ Min.	Flotten- wechsel
Prozentangaben auf Grüngewicht bezogen						
				entfleischen		
10	<u>Äscher</u>	100	26	1,2 0,8 0,5 50	ERHAVIT F® *2 Schwefelnatrium 60 %. 60 Natriumsulfhydrat 72 %. 26	
15				4,0 0,5 0,1 0,5	Kalkhydrat Salz Ätznatron Entfettungsmittel 1.2. alle 60 Min. 5 Min. bewegen ü.N.	60
20					am Morgen bewegen	15
25	<u>Waschen</u>	300	26	0,1	CORIAGEN V neu® *3 evtl. nochmals entfleischen spalten	15 x
Prozentangaben auf Spaltgewicht						
30	<u>Entkälzung</u>	200	35	2,5 0,3 0,3	Ammonsulfat Natriumbisulfit Entfettungsmittel 1.1.	45
35	<u>Beize</u>			1,0	OROPON W® *4	60-180 x
40	<u>Entfettung</u>	50	35	1,5	Entfettungsmittel 1.1.	30 x
45	<u>Spülen</u>		20			
50	In keinem der Arbeitsgänge tritt eine Schaumbildung auf. Die betriebsüblich weitergearbeiteten Leder zeigten im Wet-blue-Zustand einen Fettgehalt von 1,4 %. Ein parallel durchgeföhrter Versuch mit dem gleichen Hautmaterial und einem betriebsüblich eingesetzten nichtionogenen Entfettungsmittel zeigte vor allem im Äscher und in der Entkälzung eine starke Schaumbildung. Der Fettgehalt im Wet-blue-Zustand lag bei 3,9 %.					
55	2.2. Rezeptur zur Herstellung getrocknete Peccaries zu Handschuhnappa					

	Flotte in %	Temp. °C	Menge in %	Produkt	Zeit/ Min.	Flotten- wechsel
5						
<i>Prozentangaben auf Trockengewicht</i>						
10						
	<u>Schmutzweiche</u>	1000	25	2,5 5,0	Entfettungsmittel 1.2. Salz ruhen bewegen insgesamt	
					30 5 240	x
15						
	<u>1. Weiche</u>	1000	25	1,5	Entfettungsmittel 1.2. bewegen ruhen insgesamt	
					5 30 180	x
20						
	<u>2. Weiche</u>	1000	25	1,0 1,0	Entfettungsmittel 1.2. ERHAZYM C® *1 ruhen bewegen insgesamt	
					30 60 5 18Std.	x
25					leicht strecken auf Entfleisch- maschine	
30						
	<u>Äscher</u>	50	25	0,5 6,0	Natronlauge 30 %. Schwefelnatrium 60 %.	30 120
		50	25			10
		70	25			20
		100	25			20
		130	25			20
		100	25			20
35				3,0	Kalkhydrat Mit Automatik alle 60 Min. 5 Min. bewegen Gesamtdauer	120 4 Tg. x
40						
	<u>Waschen</u>	1000	25			15 x
	<u>Waschen</u>	1000	25			15 x
	entfleischen					

45

50

55

	Flotte in %	Temp. °C	Menge in %	Produkt	Zeit/ Min.	Flotten- wechsel	
5				<i>Prozentangaben auf Entfleischgewicht</i>			
10	<u>Nachäscher</u>	500	25	5,0 0,5	Kalkhydrat Entfettungsmittel 1.2.	7 Tg.	
Waschen	300	30			15	x	
Waschen	300	30			15	x	
Waschen	300	30			15	x	
15	<u>Entkälzung</u>	200	35	0,8 1,0 1,0 2,0	Natriumbisulfit DECALTAL N Pulv.®*5 Entfettungsmittel 1.2. OROPON W®*4	15 30 180	x
20	<u>Spülen</u>		25			10	x
25	<u>Pickel</u>	100	25	10,0 2,0 1,0 0,8 0,5 5,0	Salz 7 °Bé ESKATAN GLS®*6 CUTAPOL TI®*7 Ameisensäure 85 %.1:5 Schwefelsäure 96%. 1:5 BAYCHROM F®*8 am Morgen bewegen	10 20 30 120 360 30	
30				<i>2-3 Tage auf Bock abwelken leicht egalisieren auf Falzmaschine</i>			
35				<i>Prozentangaben auf Falzgewicht</i>			
40	<u>Entfettung</u>	200	40	2,0	Entfettungsmittel 1.2.	30	x
	<u>Waschen</u>	300	40			15	x
45	2.3. Rezeptur zur Herstellung weißgegerbter Pelzschaffelle von der Weiche bis zur Wäsche						
50							
55							

		Temp. °C	Menge in g	Produkt	Zeit/ Min.	Flotten- wechsel
5				<i>Flottenverhältnis im Faß bezogen auf Salzgewicht 1:10</i>		
10	<u>1. Weiche</u>	25	0,8	<i>Entfettungsmittel 1.1.</i>	2-3Std.	
15	<u>Spülen</u>	25			ca. 15	x
20	<u>2. Weiche</u>	25	1,5	<i>Entfettungsmittel 1.1.</i>	60	ü.N.
25	<u>Spülen</u>	25		<i>am Morgen spülen ca.</i>	30	x
				<i>entfleischen</i>		
30	<u>Wäsche und Bleiche</u>	37	0,8	<i>Entfettungsmittel 1.1.</i>		
			2,0	<i>BLANKIT P® *9</i>		
			0,5 ml	<i>LEUKOPHOR PAT®*10 120</i>		
35	<u>Spülen</u>	30			ca. 30	x

25

Fußnoten:

30

x = Flottenwechsel

35

ü.N. = über Nacht

40

* 1 = Proteolytisches Enzymprodukt

* 2 = Sulfidfreies Äscherhilfsmittel

* 3 = Kondensiertes Polyphosphat

45

* 4 = Enzymatisches Beizmittel

* 5 = Komplexaktives Entkälgungsmittel

50

* 6 = Elektrolytbeständiges, 50%. anionisches Fettungsmittel

* 7 = 75 %. Fettungsmittel auf Basis von Fischölsulfitat

* 8 = Organisch maskierter Chromgerbstoff

* 9 = Bleichmittel auf Basis von Natriumhydrosulfit

55

* 10 = Optischer Aufheller

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Leder und Pelzen mit einer Entfettung von der Weiche bis zur Wäsche, **gekennzeichnet durch** den Einsatz einer Kombination aus

5 a) $w = 0,40 - 0,90$ C₁₀ - C₁₈-Alkyl/Alkenylpolyglykolether mit 3 - 10 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol,

b) $w = 0,01 - 0,10$ C₈ - C₁₈-Alkanol/Alkenol,

c) $w = 0,08 - 0,55$ eines anionischen Tensids/einer anionischen Tensidmischung

10 in den Prozessen der Weiche bis zur Wäsche mit einer Gesamtmenge von $w = 0,01 - 0,05$, bezogen auf Grüngewicht.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet durch** ein Mischungsverhältnis der Komponenten a : b : c = 80 : 2 : 18 bis 50 : 8 : 42.

15 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Komponente a ein Alkanol-Ethylenoxid-Addukt mit 10 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und mit 3 bis 10 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkanol ist.

20 4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Komponente a ein Alkenylethylenoxid-Addukt mit einer Doppelbindung pro Mol Alkenol mit 10 - 18 C-Atomen in der Alkenylgruppe und 3 - 10 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkenol ist.

25 5. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Komponente b ein Alkanol mit 8 - 18 C-Atomen ist.

6. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Komponente b ein Alkenol mit einer Doppelbindung pro Mol und mit 8 - 18 C-Atomen ist.

30 7. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Komponente c ein sekundäres Natriumalkansulfonat mit 13 - 20 C-Atomen ist.

8. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Komponente c ein Alkylbenzolsulfonat mit 8 - 18 C-Atomen in der Seitenkette ist.

35 9. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Komponente c ein Alkylsulfat mit 12 - 18 C-Atomen ist.

10. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Komponente c ein Alkylpolyethersulfat mit 12 - 18 C-Atomen im Alkylrest mit 2 - 8 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol ist.

40 **Claims**

1. A process for the production of leather and furs with degreasing from soaking to washing, characterized in that a combination of

45 a) $w = 0.40 - 0.90$ of C₁₀-C₁₈-alkyl/alkenyl polyglycol ether with 3 - 10 mol of ethylene oxide per mole of alcohol,

b) $w = 0.01 - 0.10$ of C₈-C₁₈-alkanol/alkenol,

c) $w = 0.08 - 0.55$ of an anionic surfactant/an anionic surfactant mixture

is employed in the processes of soaking to washing with a total amount of $w = 0.01 - 0.05$, based on the green weight.

2. A process according to claim 1, characterized in that the mixing ratio of components a : b : c is 80 : 2 : 18 to 50 : 8 : 42.

55 3. A process according to either of claims 1 and 2, characterized in that component a is an alkanol-ethylene oxide adduct having 10 to 18 C atoms in the alkyl group and with 3 to 10 mol of ethylene oxide per mole of alkanol.

4. A process according to either of claims 1 and 2, characterized in that component a is an alkenyl-ethylene oxide adduct with one double bond per mole of alkenol having 10 - 18 C atoms in the alkenyl group and with 3 - 10 mol of ethylene oxide per mole of alkenol.
5. A process according to claim 1, characterized in that component b is an alkanol having 8 - 18 C atoms.
6. A process according to either of claims 1 and 2, characterized in that component b is an alkenol with one double bond per mole and having 8 - 18 C atoms.
- 10 7. A process according to either of claims 1 and 2, characterized in that component c is a secondary sodium alkanesulphonate having 13 - 20 C atoms.
8. A process according to either of claims 1 and 2, characterized in that component c is an alkylbenzene-sulphonate having 8 - 18 C atoms in the side chain.
- 15 9. A process according to either of claims 1 and 2, characterized in that component c is an alkyl sulphate having 12 - 18 C atoms.
- 20 10. A process according to either of claims 1 and 2, characterized in that component c is an alkyl polyether-sulphate having 12 - 18 C atoms in the alkyl radical and with 2 - 8 mol of ethylene oxide per mole of alcohol.

Revendications

- 25 1. Procédé de fabrication de cuirs et de fourrures comportant un dégraissage allant de la trempe jusqu'au lavage, caractérisé par l'utilisation d'une combinaison faite de
 - a) $w = 0,40-0,90$ en C_{10} à C_{18} d'éther alkyle/alkenyle polyglycolique ayant de 3 à 10 molécules d'oxyde d'éthylène par molécule d'alcool,
 - b) $w = 0,01-0,10$ en C_8 à C_{18} d'alkanol/alcénol,
 - c) $w = 0,08-0,55$ d'un tensio-actif anionique/d'un mélange de tensio-actifs anioniques dans les processus allant du trempage au lavage, la quantité totale de la combinaison étant de $w = 0,01-0,05$ par rapport au poids de cuir vert.
- 35 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le rapport entre les composants du mélange est $a : b : c = 80 : 2 : 18$ à $50 : 8 : 42$.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la composante a est un produit d'addition alkanol-oxyde d'éthylène ayant de 10 à 18 atomes de carbone dans le groupe alkylique et de 3 à 10 molécules d'oxyde d'éthylène par molécule d'alkanol.
- 40 4. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la composante a est un produit d'addition alcényle-oxyde d'éthylène comportant une liaison double par molécule d'alcénol ayant de 10 à 18 atomes de carbone dans le groupe alcényle et de 3 à 10 molécules d'oxyde d'éthylène par molécule d'alcénol.
- 45 5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la composante b est un alkanol ayant de 8 à 18 atomes de carbone.
6. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la composante b est un alcénol comportant une double liaison par molécule et ayant de 8 à 18 atomes de carbone.
- 50 7. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la composante c est un sulfonate secondaire d'alcane de sodium ayant de 13 à 20 atomes de carbone.
- 55 8. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la composante c est un sulfonate de benzol alkylique ayant de 8 à 18 atomes de carbone dans la chaîne latérale.

9. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la composante c est un sulfate alkylique ayant de 12 à 18 atomes de carbone.
10. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la composante c est un sulfate de polyéther alkylique ayant de 12 à 18 atomes de carbone dans le reste alkylique contenant 2 à 8 molécules d'oxyde d'éthylène par molécule d'alcool.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55