

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift :
16.02.83

(51) Int. Cl.³ : **C 14 C 1/04**

(21) Anmeldenummer : **80105377.8**

(22) Anmeldetag : **09.09.80**

(54) **Hilfsmittelgemisch und Verfahren zum Weichen von Häuten und Fellen.**

(30) Priorität : **20.09.79 DE 2938078**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung :
01.04.81 Patentblatt 81/13

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung : **16.02.83 Patentblatt 83/07**

(84) Benannte Vertragsstaaten :
DE FR GB IT

(56) Entgegenhaltungen :
Keine

(73) Patentinhaber : **BASF Aktiengesellschaft**
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen (DE)

(72) Erfinder : **Hahn, Erwin, Dr.**
Am Buechsenackerhang 31
D-6900 Heidelberg (DE)
Erfinder : **Lach, Dietrich, Dr.**
Gartenweg 16
D-6701 Friedelsheim (DE)
Erfinder : **Streicher, Rolf**
Holderbaumstrasse 11
D-6520 Worms (DE)

EP 0 025 933 B1

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

Hilfsmittelgemisch und Verfahren zum Weichen von Häuten und Fellen

Die Weiche von Häuten hat im Rahmen der Lederherstellung verschiedene Aufgaben zu erfüllen. Die Häute sollen in den Zustand, den sie nach dem Abziehen hatten, zurückgeführt werden, d. h., getrocknete oder gesalzene Häute sollen nach der Weiche wieder annähernd den ursprünglichen Wassergehalt besitzen. Für gesalzene Häute gilt außerdem noch, daß sie vom Salz weitgehend befreit werden sollen.

- 5 Daneben hat die Weiche die Aufgabe, die Häute von Schmutz wie Dung, Blutresten, löslichen Eiweißstoffen und Fetten zu befreien. Die Weiche soll die Haut aber auch auf den nachfolgenden Äscher vorbereiten. Dies bedeutet, der pH-Wert sollte in der Weiche zwischen 8 und 10 im ganzen Querschnitt der Haut liegen, um einen durch einen zu großen pH-Sprung hervorgerufenen Äscherzug zu verhindern. Daneben sollte aber auch schon eine gewisse Haarlockerung erzielt werden, damit diese sich im Äscher

10 schneller und vollständiger lösen.

- Eine solche vorbereitende Haarlockerung führt nach dem Äscher zu reineren Blößen. Das ist heutzutage aus zwei Gründen besonders wichtig : einmal werden die Blößen aus Kostengründen heute nicht mehr geglättet, zum andern werden seit einigen Jahren Apparate, wie Mixer, verwendet, die nur eine geringe Walkwirkung besitzen und die deshalb während des Äschers den Grund nur unvollständig

15 entfernen.

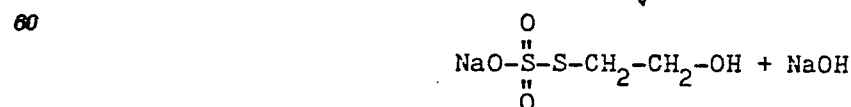
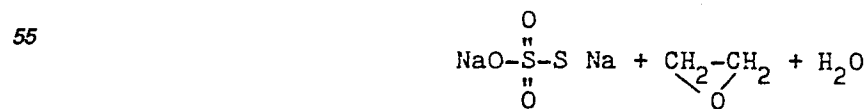
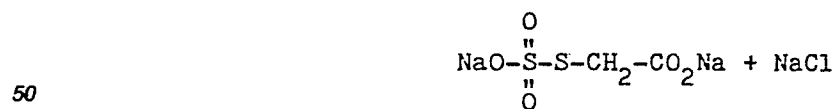
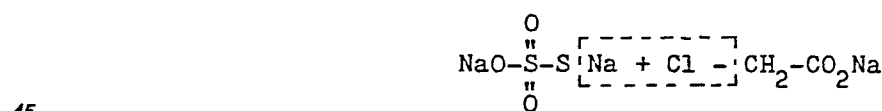
- Nach dem Stand der Technik kann auf verschiedene Art und Weise geweicht werden. Im einfachsten Fall verwendet man nur Wasser. Hierbei müssen sehr lange Weichzeiten und die Gefahr von Fäulnisbildung in Kauf genommen werden. Eine Verbesserung bedeutet der Einsatz geringer Mengen Säure oder vorzugsweise Alkali. Alkalien haben den Vorteil, daß der pH-Wert der Häute schon dem des
- 20 Äschers angenähert wird. Außerdem führen sie schon zu einer teilweisen Hydrolyse von Fett und Eiweiß. Eine weitere Verbesserung ist der zusätzliche Einsatz von Tensiden, da diese die Benetzung beschleunigen und den Schmutz dispergieren. Zur Vermeidung von Fäulnis setzt man, besonders in warmen Ländern, Bakterizide zu. Um die Haarablösung zu beschleunigen, wurde bereits vorgeschlagen, der Weichflotte geringe Mengen von Äscherchemikalien, z. B. Schwefelnatrium (Na_2S), Sulfhydrat (NaHS),
- 25 Dimethylamin, Thioglykolsäure oder Mercaptoäthanol zuzusetzen. Diese Chemikalien besitzen folgende Nachteile : Die drei erstgenannten sind aus toxikologischen Gründen bedenklich, da sie unter den pH-Bedingungen der Weiche und bei der Weiterverarbeitung gefährliche Gase entwickeln können. Die beiden letztgenannten sind einmal oxidationsempfindlich und zum anderen können sie, wenn der pH-Wert der Weichflotte nahe dem Neutralpunkt liegt, zu einer erheblichen Geruchsbelästigung führen.

- 30 Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein Weichhilfsmittel bzw. ein Verfahren zum Weichen von Häuten zu entwickeln, das alle eingangs geschilderten Aufgaben einer Weiche, insbesondere auch eine gewisse Haarlockerung, erfüllt und das die genannten Nachteile nicht aufweist, also keine Oxidationsempfindlichkeit, keine Giftigkeit und keine Geruchsbelästigung.

- Die Lösung dieser Aufgabe besteht in einem Hilfsmittelgemisch und einem Verfahren zum Weichen
- 35 gemäß den Ansprüchen.

Überraschend ist, daß die Haarlockerung mit einer organischen Verbindung erreicht werden kann, die weder Mercaptonoch Aminogruppen enthält.

- Die Verbindungen der Formel I sind leicht herzustellen durch Umsetzen von Thiosulfat mit einer entsprechend reaktiven organischen Verbindung, beispielsweise nach oder analog folgenden
- 40 Gleichungen :



Die Umsetzungsprodukte von Natriumthiosulfat mit Chlor-essigsäure sowie mit Äthylenoxid sind besonders bevorzugt. Prinzipiell kommen aber auch zahlreiche andere organische Verbindungen zur Umsetzung mit Thiosulfat unter Bildung einer Substanz der allgemeinen Formel I in Betracht, beispielsweise Propylenoxid, n-Butylenoxid-1,2, Chloracetonitril, 3-Chlor-propionitril, 2-Chlor-propionitril, 2-Chlor-acetamid, 2-Chlor-propionamid, 3-Chlorpropionamid, Äthylchlorid, n-Propylchlorid, iso-Propylchlorid, n-Octylbromid, Benzylchlorid, Maleinsäureanhydrid, 3-Chlorpropionsäure, 2-Chlorpropionsäure, Acrylsäure, Crotonsäure und β -Chloräthanol.

Der Rest R in Formel I kann also einen aliphatischen oder araliphatischen Rest mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen darstellen, und dieser kann substituiert sein durch eine oder mehrere Carboxyl- bzw. Carboxylat-, Hydroxyl-, Nitril- und/oder Amidgruppen, M^+ in Formel I stellt ein Äquivalent eines Kations dar, also z. B. K^+ , NH_4^+ , $1/2 Mg^{++}$, $1/2 Ca^{++}$, vorzugsweise Na^+ .

Die Weichbedingungen sind die üblichen, also Flottenlängen von 200 bis 1 000 % Wasser, berechnet auf das Trockengewicht der Häute und Felle, Temperaturen von 15 bis 40, vorzugsweise 20 bis 35 °C und Weichzeiten je nach Art der Haut von 6 bis 100, vorzugsweise 6 bis 48 Stunden.

Neben dem eigentlichen erfindungsgemäßen Haarlockerungsmittel der Formel I enthält das beanspruchte Weichhilfsmittelgemisch noch Tenside, Bakterizide und gegebenenfalls Wasser. Bevorzugt werden nichtionische und kationische Tenside. Übliche nichtionische Tenside sind beispielsweise die zahlreichen im Handel befindlichen Äthylenoxid- und Propylenoxid-Addukte sowie deren gemischte (meist nicht statistisch, sondern in Blockform aufgebaute) Addukte an mono-, di- und polyfunktionelle Alkohole, Amine und Polyamine, Aminoalkohole, Carbonsäuren, Säureamide, Alkylphenole sowie Blockcopolymerisate von Äthylenoxid und Propylenoxid, wobei das Propylenoxid ganz oder teilweise durch Butylenoxid ersetzt sein kann. Zu den üblichen kationischen Tensiden gehören Fettaminsalze und quartäre Ammoniumverbindungen.

Bei den Bakteriziden werden vorzugsweise handelsübliche quartäre Ammoniumsalze eingesetzt, da diese besonders wenig toxisch sind und aufgrund ihres Tensidcharakters die Weichwirkung unterstützen. Als Beispiele seien genannt: Benzyltrimethylammoniumchlorid; Didecyldimethylammoniumchlorid; 3,4-Dichlorbenzyl-trimethylammoniumchlorid; ferner die in « Seifen-Öle-Fette-Wachse » 104 (1978), 433-478 von M.H. Angele genannten Verbindungen.

Der Wirkstoff der Formel I wird in der Weichflotte in Mengen von 0,01 bis 0,4, vorzugsweise 0,05 bis 0,3 %, berechnet auf das Trockengewicht der Häute, eingesetzt. In dem beanspruchten Weichhilfsmittelgemisch stehen die Komponenten Verbindung I : Tensid : Bakterizid im Gewichtsverhältnis 1 : (0,5-10) : (0,1-5), vorzugsweise 1 : (0,6-6) : (0,3-3). Bakterizide mit Tensidwirkung sind hierbei nur als Bakterizide gezählt, nicht als Tenside.

Die Vorteile des erfindungsgemäßen Weichhilfsmittels liegen vor allem in der Oxidationsunempfindlichkeit und damit höheren Ergiebigkeit, der toxikologischen Unbedenklichkeit und der Geruchlosigkeit der Verbindungen der Formel I.

Die in den Beispielen genannten Teile und Prozente beziehen sich auf das Gewicht, und zwar, sofern nichts anderes gesagt ist oder sich offensichtlich ergibt, auf das Trockengewicht der Häute und Felle.

Beim Einsatz gesalzener Häute und Felle ist das Salzgewicht wie üblich als das 2,5-fache des Trockengewichtes anzunehmen, mit anderen Worten: bei Bezug auf das Salzgewicht statt auf das Trockengewicht sind die angegebenen Mengen durch 2,5 zu teilen.

Beispiel 1

Zwei Hälften einer gesalzenen Rindshaut von je 25 Gewichtsteilen werden in Äscherfässern, die mit 200 % Wasser einer Temperatur von 28 °C gefüllt sind, zunächst 20 Minuten bewegt, anschließend 20 Minuten ruhen gelassen und dann wieder 20 Minuten bewegt. Anschließend wird das Wasser abgelassen. Danach werden zu dem mit A bezeichneten Stück 150 % 28 °C warmes Wasser, 0,5 % Soda und 0,5 % eines Weichhilfsmittels (I) gegeben, das aus 10 Teilen Natriumcarboxymethylen-thiosulfat, 30 Teilen eines handelsüblichen Propylenoxidäthylenoxid-Blockpolymerisats, das aus einem Propylenoxidblock vom Molgewicht 1 750 durch Umsetzung mit 150 Mol Äthylenoxid hergestellt ist, 10 Teilen Benzyltrimethylammoniumchlorid und 50 Teilen Wasser besteht. Zu dem mit B bezeichneten Stück werden ebenfalls 150 % 28 °C warmes Wasser, 0,5 % Soda und 0,5 % eines Weichhilfsmittels (II) gegeben, das aus 30 Teilen des oben genannten PO-EO-Blockpolymerisats, 10 Teilen Benzyltrimethylammoniumchlorid und 60 Teilen Wasser besteht. Anschließend wird in beiden Fällen 60 Minuten bewegt, danach über einen Zeitraum von 16 h alle 30 Minuten 5 Minuten bewegt und schließlich die Flotte abgelassen. Beide Hälften sind sauber, jedoch lassen sich die Haare bei dem mit A bezeichneten Stück wesentlich leichter entfernen als bei Stück B.

Nachdem die beiden Hälften entfleischt worden sind, werden sie gemeinsam in 50 % Wasser von 28 °C mit 2,5 % 60 %igem, handelsüblichem Schwefelnatrium und 4 % Kalkhydrat geäschert. Nachdem 2 Stunden bewegt worden ist, wird die Flotte mit 50 % Wasser von 30 °C verlängert und dann während 18 Stunden alle 30 Minuten nur noch 10 Minuten bewegt. Die Flotte wird danach abgelassen und die Blöße zweimal mit je 300 % Wasser von 24 °C jeweils 20 Minuten gewaschen. Blöße A ist deutlich sauberer als Blöße B.

Beispiel 2

Die zwei Hälften A und B einer getrockneten Rindshaut von je 8 Gewichtsteilen werden folgendermaßen behandelt. Hälfte A wird in einem Äscherfaß in 1 000 % Wasser von 30 °C unter Zusatz von 1 % Soda und 1,5 % des in Beispiel 1 mit I bezeichneten Hilfsmittels 18 Stunden bewegt. Die Hälfte B wird unter Zusatz von Hilfsmittel II in sonst genau gleicher Weise geweicht. Nach beendeter Weiche lassen sich die Haare bei der mit A bezeichneten Hälfte wesentlich leichter entfernen als bei der Hälfte B. Nach dem Entfleischen wird wie in Beispiel 1 angegeben geäschert. Die Hälfte A ist deutlich heller als die Hälfte B.

Bei den Beispielen 3-5 wird analog Beispiel 1 gearbeitet, nur wird in dem Weichhilfsmittel Natrium-carboxymethylenthiosulfat durch andere Verbindungen gemäß Formel I ersetzt. Die Einzelheiten sind Tabelle 1 zu entnehmen.

Tabelle 1

15	Beispiel Nr.	Verbindung gemäß Formel I
	3	$\text{NaO}_3\text{S}_2\text{-CH}_2\text{-CO-NH}_2$
	4	$\text{NaO}_3\text{S}_2\text{-CH}_2\text{-CN}$
20	5	$\text{NaO}_3\text{S}_2\text{-C}_2\text{H}_4\text{-OH}$

Die Ergebnisse nach der Weiche und dem Äscher entsprechen Beispiel 1.

In den folgenden Beispielen wird analog Beispiel 2 gearbeitet, nur wird die Zusammensetzung des Weichhilfsmittels und die Einsatzmenge wie in Tabelle 2 angegeben variiert.

Siehe die Tabelle 2, Seite 5

Tabelle 2

Beispiel Nr.	Verbindung gemäß Formel I	Tensid	Bakterizid	Einsatzmenge an Weichhilfsmittel
6	27,8 Tl. $\text{NaO}_3\text{S}_2\text{-CH}_2\text{-CO}_2\text{Na}$	16,7 Tl. Polyäthylen- glykol MG ca. 400	55,5 Tl. Benzyltri- methyl-ammoniumchlorid	1,0 %
7	20 Tl. $\text{NaO}_3\text{S}_2\text{-CH}_2\text{-CO}_2\text{Na}$	70 Tl. Polyäthylen- glykol MG ca. 600	10 Tl. Didecyldimethyl- ammoniumchlorid	0,6 %
8	10 Tl. $\text{NaO}_3\text{S}_2\text{-CH}_2\text{-CO-NH}_2$	60 Tl. Talgfett- alkohol mit ca. 80 Mol EO	30 Tl. Benzyltrimethyl- ammoniumchlorid	0,8 %
9	10 Tl. $\text{NaO}_3\text{S}_2\text{-CH}_2\text{-CO-NH}_2$	80 Tl. Nonylphenol mit ca. 6 Mol EO	10 Tl. Didecyldimethyl- ammoniumchlorid	0,8 %
10	10 Tl. $\text{NaO}_3\text{S}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$	60 Tl. Talgfett- alkohol mit ca. 80 Mol EO	30 Tl. Benzyltrimethyl- ammoniumchlorid	1,0 %
11	30 Tl. $\text{NaO}_3\text{S}_2\text{-(CH}_2)_7\text{-CH}_3$	60 Tl. Nonylphenol mit ca. 6 Mol EO	10 Tl. Didecyldimethyl- ammoniumchlorid	0,4 %

Die Ergebnisse nach der Weiche und dem Äscher entsprechen Beispiel 1.

Ansprüche

1. Verfahren zum Weichen von gesalzenen oder getrockneten Häuten und Fellen durch 6- bis 48-stündiges Lagern derselben in einer wäßrigen Flotte bei 15 bis 40 °C und einer Flottenlänge von 200 bis 1 000 %, berechnet auf Trockengewicht, dadurch gekennzeichnet, daß man der Flotte 0,01 bis 0,4 % ebenfalls berechnet auf das Trockengewicht der Häute und Felle, eines Salzes der Formel I



- 10 zusetzt, wobei R einen organischen Rest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, der eine oder mehrere funktionelle Gruppen tragen kann, und M^+ ein Äquivalent eines Kations aus der Gruppe Natrium, Kalium, Ammonium, Magnesium und Calcium darstellt.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man der Flotte zusätzlich zu dem Weichhilfsmittel I noch ein Tensid und ggf. ein Bakterizid, jeweils in üblicher Menge, zusetzt.

- 15 3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man dazu ein Hilfsmittelgemisch gemäß einem der Ansprüche 4 bis 9 einsetzt.

4. Hilfsmittelgemisch für die Weiche von Häuten und Fellen, enthaltend

- a) Salz der Formel I



wobei R einen organischen Rest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, der eine oder mehrere funktionelle Gruppen tragen kann, und M^+ ein Äquivalent eines Kations aus der Gruppe Natrium, Kalium, Ammonium, Magnesium und Calcium, darstellt,

- 25 b) ein Tensid,
c) ein Bakterizid und gegebenenfalls
d) Wasser.

5. Hilfsmittelgemisch nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß M für Natrium steht.

6. Hilfsmittelgemisch nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß die funktionellen
30 Gruppen am Rest R Carboxyl- bzw. Carboxylat-, Hydroxyl-, Nitril- und/oder Amidgruppen sind.

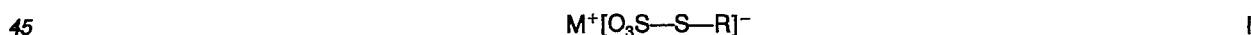
7. Hilfsmittelgemisch nach einem der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß R den Rest $-CH_2-COONa$ oder $-CH_2-CH_2OH$ darstellt.

8. Hilfsmittelgemisch nach einem der Ansprüche 4 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Tensid ein nichtionisches oder kationisches übliches Tensid ist.

- 35 9. Hilfsmittelgemisch nach einem der Ansprüche 4 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis der Komponenten a : b : c 1 : (0,5 bis 10) : (0,1 bis 5) beträgt.

Claims

- 40 1. A process for soaking salted or dried hides and skins by keeping these for from 6 to 48 hours in an aqueous liquor at 15-40 °C, with a liquor length of from 200 to 1 000 %, based on dry weight, wherein from 0.01 to 0.4 %, again based on dry weight of hides and skins, of a salt of the formula I



where R is an organic radical of 1 to 8 carbon atoms which may carry one or more functional groups and M^+ is one equivalent of a cation selected from the group consisting of sodium, potassium, ammonium, magnesium and calcium.

- 50 2. A process as claimed in claim 1, wherein a surfactant, with or without a bactericide, each in conventional amount, is added to the liquor, in addition to the soaking auxiliary I.

3. A process as claimed in claim 1, wherein a mixture of auxiliaries as claimed in any of claims 4 to 9 is used.

4. A mixture of auxiliaries for the soaking of hides and skins, which contains

- 55 a) a salt of the formula I



- 60 where R is an organic radical of 1 to 8 carbon atoms which may carry one or more functional groups and M^+ is one equivalent of a cation selected from the group consisting of sodium, potassium, ammonium, magnesium and calcium,

- b) a surfactant, and
c) a bactericide, with or without
d) water.

- 65 5. A mixture of auxiliaries as claimed in claim 4, wherein M is sodium.

6. A mixture of auxiliaries as claimed in claim 4 or 5, wherein the functional groups on the radical R are carboxyl, carboxylate, hydroxyl, nitrile and/or amide groups.

7. A mixture of auxiliaries as claimed in any of claims 4 to 6, where R is $-\text{CH}_2-\text{COONa}$ or $-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$.

5 8. A mixture of auxiliaries as claimed in any of claims 4 to 7, wherein the surfactant is a conventional non-ionic or cationic surfactant.

9. A mixture of auxiliaries as claimed in any of claims 4 to 8, wherein the weight ratio of the components a : b : c is 1 : (0.5-10) : (0.1-5).

10

Revendications

15 1. Procédé pour ramollir les peaux et cuirs sales ou séchés, par séjour de 6 à 48 heures de ceux-ci dans un bain aqueux à température de 15 à 40 °C, et d'un rapport de bain de 200 à 1 000 %, rapporté au poids sec, caractérisé par le fait qu'on ajoute au bain 0,01 à 0,4 %, calculé également sur le poids sec des cuirs et peaux, d'un sel de formule I

20



R représentant un reste organique ayant 1 à 8 atomes de carbone, qui peut porter un ou plusieurs groupes fonctionnels, et M^+ un équivalent d'un cation du groupe sodium, potassium, ammonium, magnésium et calcium.

25 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'on ajoute au bain en plus de l'agent de ramollissement I, encore un agent tensio-actif et éventuellement un bactéricide, chacun en quantités usuelles.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'on utilise un mélange auxiliaire selon l'une des revendications 4 à 9.

30 4. Mélange auxiliaire pour le ramollissement des cuirs et peaux, contenant :
a) un sel de formule I



35 R représentant un reste organique ayant 1 à 8 atomes de carbone, qui peut porter un ou plusieurs groupes fonctionnels, et M^+ un équivalent d'un cation du groupe sodium, potassium, ammonium, magnésium et calcium,

- b) un agent tensio-actif,
- c) un bactéricide et, éventuellement,
- 40 d) de l'eau.

5. Mélange auxiliaire selon la revendication 4, caractérisé par le fait que M représente du sodium.

6. Mélange auxiliaire selon la revendication 4 ou 5, caractérisé par le fait que les groupes fonctionnels sur le reste R sont des groupes carboxyle ou carboxylate, hydroxyle, nitrile et/ou amide.

7. Mélange auxiliaire selon l'une des revendications 4 à 6, caractérisé par le fait que R représente le
45 reste $-\text{CH}_2-\text{COONa}$ ou $-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$.

8. Mélange auxiliaire selon l'une des revendications 4 à 7, caractérisé par le fait que l'agent tensio-actif est un agent tensio-actif non ionique ou cationique, usuel.

9. Mélange auxiliaire selon l'une des revendications 4 à 8, caractérisé par le fait que les rapports en poids des composants a/b/c sont 1/(0,5 à 10)/(0,1 à 5).

50

55

60

65