

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: **80105377.8**

51 Int. Cl.³: **C 14 C 1/04**

22 Anmeldetag: **09.09.80**

30 Priorität: **20.09.79 DE 2938078**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
01.04.81 Patentblatt 81/13

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

71 Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft**
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen(DE)

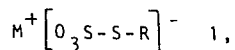
72 Erfinder: **Hahn, Erwin, Dr.**
Am Buechsenackerhang 31
D-6900 Heidelberg(DE)

72 Erfinder: **Lach, Dietrich, Dr.**
Gartenweg 16
D-6701 Friedelsheim(DE)

72 Erfinder: **Streicher, Rolf**
Holderbaumstrasse 11
D-6520 Worms(DE)

54 **Hilfsmittel und Verfahren zum Weichen von Häuten.**

57 Hilfsmittel für die Weiche von Häuten und Fellen, bestehend aus einem 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 darstellt, sowie dessen Gemisch mit anderen üblichen Weichhilfsmitteln, und Verfahren zu ihrer Verwendung. Man vermeidet damit jegliche Vergiftungsgefahr und Geruchsbelästigung sowie Verluste durch Oxidation und erzielt eine gute Haarlockerung.

EP 0 025 933 A1

Hilfsmittel und Verfahren zum Weichen von Häuten

Die Weiche von Häuten hat im Rahmen der Lederherstellung verschiedene Aufgaben zu erfüllen. Die Häute sollen in den
5 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. Daneben hat
10 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
15 pH-Sprung hervorgerufenen Äscherzug zu verhindern. Daneben sollte aber auch schon eine gewisse Haarlockerung erzielt werden, damit diese sich im Äscher schneller und vollständiger lösen.

20 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
25 seit einigen Jahren Apparate, wie Mixer, verwendet, die nur eine geringe Walkwirkung besitzen und die deshalb während des Äschers den Grund nur unvollständig entfernen.

30

35 BR/BL

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

5 Verbesserung bedeutet der Einsatz geringer Mengen Säure oder vorzugsweise Alkali. Alkalien haben den Vorteil, daß der pH-Wert der Häute schon dem des Äschers angenähert wird. Außerdem führen sie schon zu einer teilweisen Hydrolyse von Fett und Eiweiß. Eine weitere Verbesserung ist

10 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

15 Mengen von Äscherchemikalien, z.B. Schwefelnatrium (Na_2S), Sulfhydrat (NaHS), Dimethylamin, Thioglykolsäure oder Mercaptoäthanol zuzusetzen. Diese Chemikalien besitzen folgende Nachteile: Die drei erstgenannten sind aus toxikologischen Gründen bedenklich, da sie unter den pH-Bedingungen

20 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.

25

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

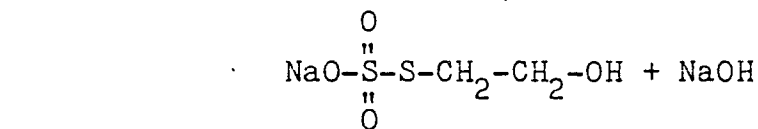
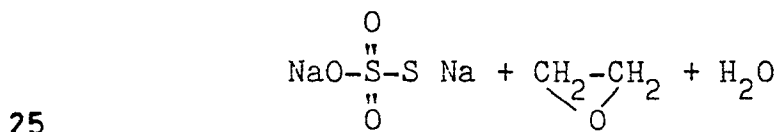
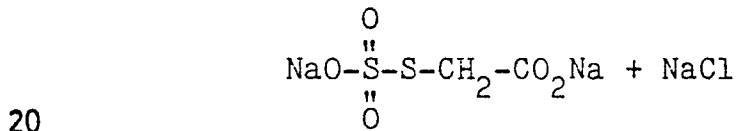
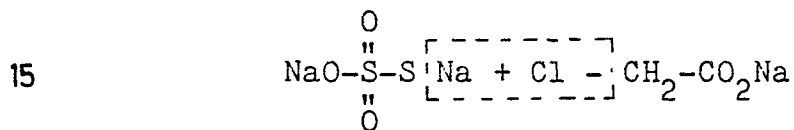
30 keine Oxidationsempfindlichkeit, keine Giftigkeit und keine Geruchsbelästigung.

35

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

- 5 Überraschend ist, daß die Haarlockerung mit einer organischen Verbindung erreicht werden kann, die weder Mercapto- noch Aminogruppen enthält.

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



Die Umsetzungsprodukte von Natriumthiosulfat mit Chlor-
essigsäure sowie mit Äthylenoxid sind besonders bevor-
zugt. Prinzipiell kommen aber auch zahlreiche andere orga-
nische Verbindungen zur Umsetzung mit Thiosulfat unter Bil-
5 dung einer Substanz der allgemeinen Formel I in Betracht,
beispielsweise Propylenoxid, n-Butylenoxid-1,2, Chloraceto-
nitril, 3-Chlor-propionitril, 2-Chlor-propionitril,
2-Chlor-acetamid, 2-Chlor-propionamid, 3-Chlorpropionamid,
Äthylchlorid, n-Propylchlorid, iso-Propylchlorid, n-Octyl-
10 bromid, Benzylchlorid, Maleinsäureanhydrid, 3-Chlorpropion-
säure, 2-Chlorpropionsäure, Acrylsäure, Crotonsäure und
β-Chloräthanol.

Der Rest R in Formel I kann also einen aliphatischen oder
15 araliphatischen Rest mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen dar-
stellen, 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^+ , $1/2 Mg^{++}$, $1/2 Ca^{++}$,
20 vorzugsweise Na^+ .

Die Weichbedingungen sind die üblichen, also Flottenlängen
von 200 bis 1.000 % Wasser, berechnet auf das Trockenge-
wicht der Häute und Felle, Temperaturen von 15 bis 40,
25 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 Haarlockerungsmit-
tel der Formel I enthält das ebenfalls beanspruchte Weich-
30 hilfsmittelgemisch noch Tenside, Bakterizide und gegebenen-
falls Wasser. Bevorzugt werden nichtionische und kationi-
sche Tenside. Übliche nichtionische Tenside sind beispiels-
weise die zahlreichen im Handel befindlichen Äthylenoxid-
und Propylenoxid-Addukte sowie deren gemischte (meist

- nicht statistisch, sondern in Blockform aufgebaute) Adduk-
te an mono-, di- und polyfunktionelle Alkohole, Amine und
Polyamine, Aminoalkohole, Carbonsäuren, Säureamide, Alkyl-
phenole sowie Blockcopolymerisate von Äthylenoxid und
5 Propylenoxid, wobei das Propylenoxid ganz oder teilweise
durch Butylenoxid ersetzt sein kann. Zu den üblichen
kationischen Tensiden gehören Fettaminsalze und quartäre
Ammoniumverbindungen.
- 10 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; Didecyldimethylammonium-
15 chlorid; 3,4-Dichlorbenzyl-trimethylammoniumchlorid;
ferner die in "Seifen-Öle-Fette-Wachse" 104 (1978),
433-478 von M.H. Angele genannten Verbindungen.
- 20 Der erfindungsgemäße 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 : Bakte-
rizid im Gewichtsverhältnis 1 : (0,5-10) : (0,1-5), vor-
25 zugsweise 1 : (0,6-6) : (0,3-3). Bakterizide mit Tensidwir-
kung sind hierbei nur als Bakterizide gezählt, nicht als
Tenside.
- 30 Die Vorteile des erfindungsgemäßen Weichhilfsmittels lie-
gen vor allem in der Oxidationsunempfindlichkeit und damit
höheren Ergiebigkeit, der toxikologischen Unbedenklichkeit
und der Geruchlosigkeit der Verbindungen der Formel I.
- 35 Die in den Beispielen genannten Teile und Prozente bezie-
hen sich auf das Gewicht, und zwar, sofern nichts an-

deres gesagt ist oder sich offensichtlich ergibt, auf das Trockengewicht der Häute und Felle.

5 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.

10 Beispiel 1

Zwei Hälften einer gesalzene 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 Natrium-carboxymethylen-thiosulfat, 30 Teilen eines handelsüblichen Propylenoxidäthylenoxid-Blockpolymerisats, das aus einem Propylenoxidblock vom Molgewicht 1750 durch Umsetzung mit 150 Mol Äthylenoxid hergestellt ist, 10 Teilen Benzyltrimethylammoniumchlorid und 50 Teilen Wasser besteht. Zu dem mit B bezeichneten Stück werden ebenfalls 25 150 % 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 35 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 ge-
äschert. Nachdem 2 Stunden bewegt worden ist, wird die
5 Flotte mit 50 % Wasser von 30°C verlängert und dann wäh-
rend 18 Stunden alle 30 Minuten nur noch 10 Minuten be-
wegt. Die Flotte wird danach abgelassen und die Blößen
zweimal mit je 300 % Wasser von 24°C jeweils 20 Minuten
gewaschen. Blöße A ist deutlich sauberer als Blöße B.

10

Beispiel 2

Die zwei Hälften A und B einer getrockneten Rindshaut von je 8 Gewichtsteilen werden folgendermaßen behandelt.

15 Hälfte A wird in einem Äscherfaß in 1000 % Wasser von 30°C unter Zusatz von 1 % Soda und 1,5 % des in Beispiel 1 mit I bezeichneten Hilfsmittels 18 Stunden bewegt. Die Häl-
te B wird unter Zusatz von Hilfsmittel II in sonst genau gleicher Weise geweicht. Nach beendeter Weiche lassen sich
20 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.

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

30

35

Tabelle 1

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

Die Ergebnisse nach der Weiche und dem Äscher entsprechen
10 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.

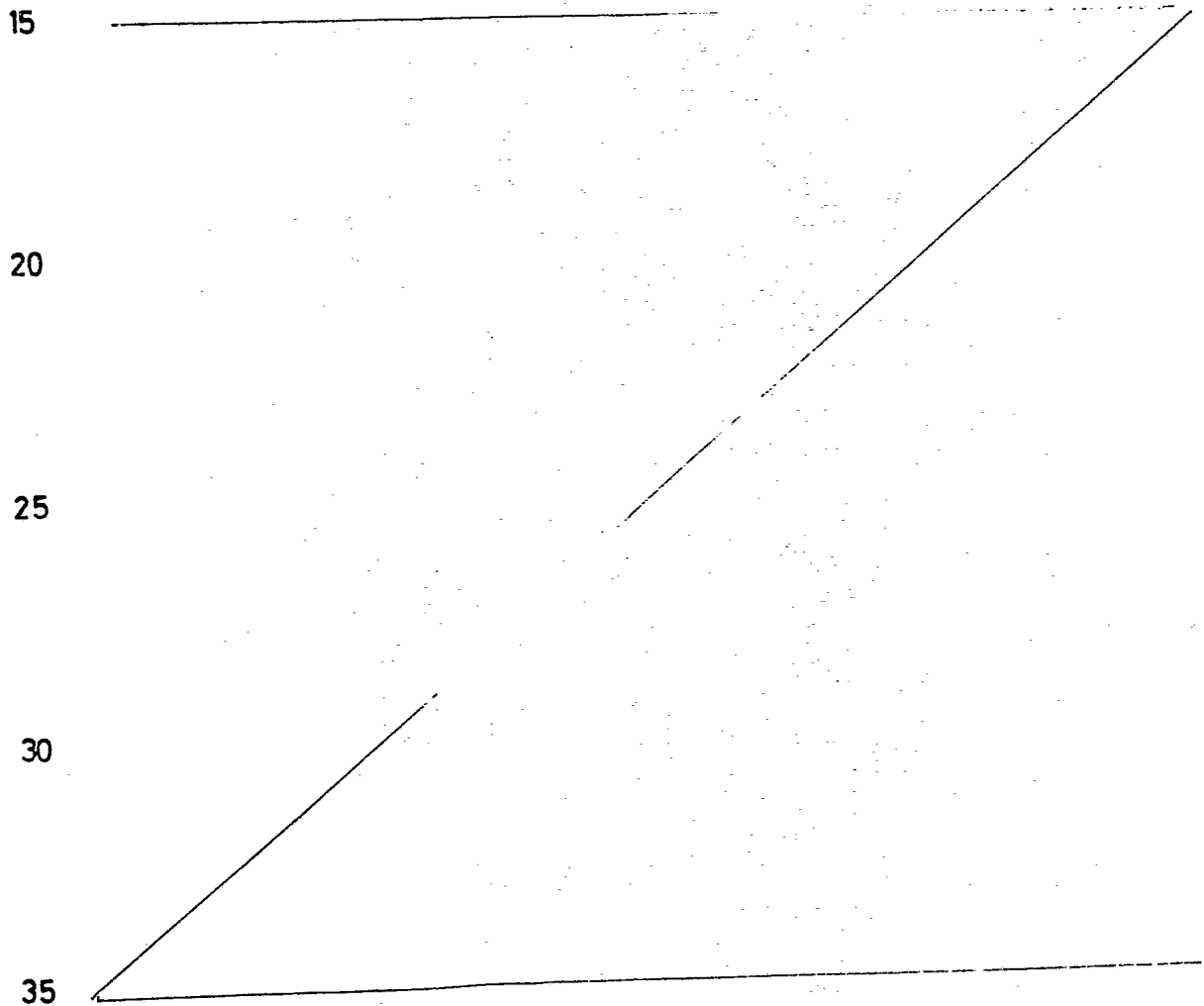


Tabelle 2

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. $\text{NaO}_3\text{S}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}_2$	60 Tl. Talgfett- alkohol mit ca. 80 Mol EO	30 Tl. Benzyltrimethyl- ammoniumchlorid	0,8 %
9	10 Tl. $\text{NaO}_3\text{S}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}_2$	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.

Patentansprüche

1. Hilfsmittel für die Weiche von Häuten und Fellen, bestehend aus einem Salz der Formel I

5



10

wobei R einen organischen Rest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, der eine oder mehrere funktionelle Gruppen tragen kann und M^+ ein Äquivalent eines Kations darstellt.

2. Hilfsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß M für Natrium steht.

15

3. Hilfsmittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die funktionellen Gruppen am Rest R Carboxyl- bzw. Carboxylat-, Hydroxyl-, Nitril- und/oder Amidgruppen sind.

20

4. Hilfsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß R den Rest $-CH_2-COONa$ oder $-CH_2-CH_2OH$ darstellt.

25

5. Hilfsmittelgemisch für die Weiche von Häuten und Fellen, enthaltend
- a) ein Hilfsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
 - b) ein Tensid
 - c) ein Bakterizid und gegebenenfalls
 - d) Wasser.

30

35

6. Hilfsmittelgemisch nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Tensid ein nichtionisches oder kationisches übliches Tensid ist.
- 5 7. Hilfsmittelgemisch nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis der Komponenten a:b:c 1 : (0,5 bis 10) : (0,1 bis 5) beträgt.
- 10 8. 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 Weichhilfsmittels nach einem der Ansprüche 1 bis 4 zusetzt.
- 15 9. Verfahren gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man der Flotte zusätzlich zu dem Weichhilfsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4 noch ein Tensid und ggf. ein Bakterizid, jeweils in üblicher Menge, zusetzt.
- 20 10. Verfahren gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß man dazu ein Hilfsmittelgemisch gemäß einem der Ansprüche 5 bis 7 einsetzt.
- 25
- 30
- 35

BAD ORIGINAL 



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0025933

Nummer der Anmeldung

EP 80 10 5377

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
	Keine Entgegenhaltungen. -----		C 14 C 1/04
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)
			C 14 C 1/00 1/04 1/06
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument & Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
<input checked="" type="checkbox"/>	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt		
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	17-12-1980	GIRARD	