

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

0 015 439

A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21)

Anmeldenummer: **80100829.3**

(51)

Int. Cl.³: **C 14 C 9/02**

(22)

Anmeldetag: **20.02.80**

(30)

Priorität: **23.02.79 DE 2907065**

(71)

Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, Zentrale Patentabteilung Postfach 80 03 20, D-6230 Frankfurt/Main 80 (DE)**

(43)

Veröffentlichungstag der Anmeldung: **17.09.80**
Patentblatt 80/19

(72)

Erfinder: **Rosenbusch, Kurt, Dr., Loreleistrasse 16, D-6230 Frankfurt am Main 80 (DE)**
Erfinder: **Schillingmann, Merten, Dr., Schneidhalner Strasse 32a, D-6240 Königstein/Taunus (DE)**

(64)

Benannte Vertragsstaaten: **AT DE FR GB IT**

(54)

Verfahren zum Fetten von Leder und Pelzfellen.

(57)

Phospholipide, die im Rahmen der Eiweißsynthese aus fermentativ gewonnenen Bestandteilen von Mikroorganismen erhalten werden, können nach Überführung in eine wasser-
dünnbare Form, beispielsweise durch Emulgieren oder chemische Veränderung wie Verseifung oder Sulfonierung, als Fettungsmittel zum Fetten von Leder und Pelzfellen eingesetzt werden. Sie sind in dieser Eigenschaft pflanzlichen und tierischen Phospholipiden überlegen.

EP 0 015 439 A1



Verfahren zum Fetten von Leder und Pelzfellen

Zur bioindustriellen Produktion von Eiweißstoffen nutzt man die Fähigkeit bestimmter Mikroorganismen aus, sich in Nährlösungen, die organische Substanzen enthalten, sehr schnell zu vermehren und aus dem Kohlenstoff der organischen Substanzen sowie hinzugefügten anorganischen Grundstoffen wie Stickstoff, Phosphorsäure usw. ihre Zellbestandteile wie Proteine, Fette und Nucleinsäuren aufzubauen. Für diesen Zweck lassen sich auch synthetische Nährmedien verwenden, wenn entsprechende, spezialisierte Mikroorganismen zur Verfügung stehen.

Auf der zuvor erläuterten Grundlage können z.B. 1 kg methanolverwertende Bakterien aus Methanol als C-Quelle und Nährboden pro Tag 100 kg Einzellerprotein erzeugen.

Wenn man die mit Hilfe der fermentativen Eiweiß-Synthese entstandene Zellrohmasse mit einer Mischung aus Ammoniak und Methanol bei 20-30°C aufschließt, bleibt der Proteidgehalt ungelöst, während sich 8-10% der Zellmasse in Form lipidartiger Substanzen in dem Methanol/Ammoniak-Gemisch lösen.

Nach dem Verdunsten des erwähnten Lösungsmittels verbleibt ein brauner, wasserunlöslicher Lipidextrakt, der zu über 60 % aus Phospholipiden besteht und außerdem noch trigly-

ceridische-Fette und freie C₁₆-Fettsäuren enthält. Im Gegensatz zu pflanzlichen und tierischen Phospholipiden sind die so isolierten, fermentativ-biosynthetisch hergestellten Phospholipide in apolaren Lösungsmitteln unlöslich.

5

Es wurde nun gefunden, daß diese mit Hilfe der technologischen Single Cell-Eiweiß-Gewinnung "biosynthetisch" als Nebenprodukt erhaltenen Phospholipide sehr gute Lederfettungsmittel sind.

10

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist nunmehr ein Verfahren zum Fetten von Leder und Pelzfellen, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man flüssige Einstellungen von emulgierten oder chemisch veränderten Lipid-Anteilen aus fermentativ gewonnenen Bestandteilen von Mikroorganismen bei Temperaturen unterhalb des Kochpunktes, vorzugsweise zwischen 30° und 65°C, sowie Normaldruck auf das gegebenenfalls gefärbte Substrat im Ausziehprozeß einwirken läßt, wonach das so behandelte Substrat wie üblich abgesäuert wird.

20

Ähnlich wie pflanzliches und tierisches Lecithin, wie man es in Ei- oder Sojaöl findet, besitzen auch die biosynthetischen Phospholipide - obgleich sie chemisch unterschiedlich aufgebaut sind als natives Lecithin- eine andere bekannte Fettstoffe überragende weichmachende und füllende Wirkung für Leder. Die gute fettende Wirkung der natürlichen Lecithine aus pflanzlichen oder tierischen Ölen ist bereits vielfach beschrieben worden, wovon in der Lederindustrie Gebrauch gemacht wird.

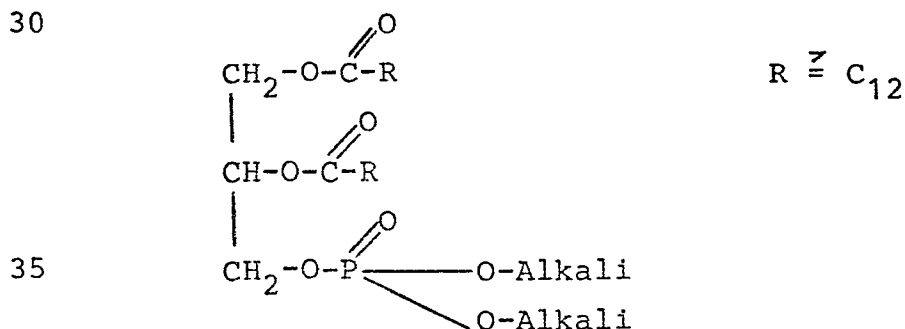
Überraschenderweise werden diese auf fermentativem Wege hergestellten biosynthetischen Phospholipide deutlich fester von der Lederfaser abgebunden als die aus Ei- oder Pflanzenölen gewonnenen natürlichen Lecithine, bei denen die am Glycerinrest als Ester gebundene Phosphatgruppe bekanntlich zusätzlich noch mit stark kationischen organischen Basen, wie z.B. Cholin (2-Hydroxyäthyl-trimethyl- ammoniumhydroxid $\text{[(CH}_3\text{)}_3\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH-}^+\text{OH}^-]$), verestert ist.

Die biosynthetisch gewonnenen Lipide müssen normalerweise von den eiweißhaltigen Hauptprodukten abgetrennt werden, da sie mit einem maischenähnlichen Geruch und Geschmack behaftet sind und daher das gewonnene Eiweiß beeinträchtigen würden. Sie kommen wegen ihrer unreinen Form deshalb für Ernährungszwecke bzw. Futtermittel nicht in Frage. Dieser maischenartige Geruch stört bei der Fettung von Leder jedoch wenig, da er von der Lederfaser und den pflanzlichen und mineralischen Gerbstoffen neutralisiert wird.

Für ihre Anwendung als Fettungsmittel müssen diese aus der fermentativen Proteingewinnung durch Abtrennung von Eiweiß und Nucleinsäuren isolierten Phospholipidextrakte erst in eine wasser verdünnbare Form aufbereitet werden.

Zur Verbesserung der Löslichkeit der wasserunlöslichen Phospholipide kann man die Produkte einerseits nach den bekannten Methoden der Emulgiertechnik durch Zusatz anionischer, kationischer oder nichtionischer Emulgatoren in eine wasseremulgierbare Form überführen.

Andererseits gelingt es auch, Phospholipide unter Ausnutzung der gegebenen strukturellen Verhältnisse, insbesondere des Vorhandenseins der am Glycerin veresterten polyfunktionellen Phosphorsäure, durch Verseifung unter Zusatz von Alkalien oder niedrigen organischen Basen in eine echte wasserlösliche Form zu überführen, beispielsweise entsprechend der Formel



Darüberhinaus lassen sich auch die Fettreste innerhalb des vorstehend symbolisierten Glycerin-Derivates mit Schwefelsäure, Oleum, Amidosulfonsäure oder anderen bekannten Sulfonierungsmitteln chemisch verändern, ohne daß
5 dabei die triglyceridische Bindung aufgespalten wird. Die so eingeführten Sulfogruppen machen das Phospholipid im alkalischen, neutralen und auch im sauren Medium wasserlöslich.

10 Durch Zusatz von 0,5 bis 10 % nichtionischen Stabilisierungsmitteln gelingt es dann, die sulfonierten Phospholipide außerdem mineralsalzbeständig zu machen, so daß sie sogar direkt in wäßrigen Chrom(III)-Salz-Gerbbädern mitverwendet werden können.

15

Bei der Fettung von Leder zeigen sich die auf synthetisch-fermentativen Weg hergestellten Phospholipide den herkömmlichen pflanzlichen und tierischen Lecithin-Phospholipiden bezüglich ihrer festen und chemisch-reinigungsbeständigen
20 Bindung an die Lederfaser deutlich überlegen.

Schon im Jahre 1933 hat Prof. Stather vom Deutschen Lederinstitut Freiberg/Sachsen über das wesentlich geringere Bindungsvermögen der Eigelb-Phospholipid-Fettstoffe an
25 chromgegerbten Lederfasern gegenüber der festeren Bindung sulfonierter Fischöle berichtet. Er beschrieb (Collegium 1933, Seite 139), daß sich das gesamte vom Chromleder aufgenommene Eigelb-Fett im Gegensatz zu sulfonierten Fischölen wieder herausextrahieren läßt und keine Bindung mit
30 der chromgegerbten Lederfaser eintritt.

Im Gegensatz hierzu wird das "biosynthetisch-fermentativ" gewonnene Phospholipid fest an die Lederfaser abgebunden. Auch bei längerer Extraktionsdauer läßt sich nur ein An-
35 teil von ca. 30 % des gesamten vom Leder aufgenommenen Fettes wieder aus dem Leder herausextrahieren. Wie auch aus Tabelle 1 (siehe Ausführungsbeispiele) zu erkennen ist,

werden ca. 70 % der eingebrachten Bio-Fette fest gebunden, während sich die Pflanzen- oder Eilecithine nur zu ca. 20 % abbinden (% gebundenes Fett).

- 5 Das hat zur Folge, daß ein erfindungsgemäß gefettetes Leder nach einer Chemisch-Reinigung weich und geschmeidig bleibt und nicht - wie bei anderen Fettungsmitteln üblich - wieder nachgefettet werden muß, wie man auch aus den deutlich niedrigen Differenzwerten der Weichheit vor
10 und nach der Chemisch-Reinigung erkennen kann.

- Dadurch sind derart gefettete Leder besonders gut zur Herstellung waschbarer und chemisch-reinigungsbeständiger Handschuh- und Bekleidungsleder geeignet, zumal sie nach
15 dem Reinigungsprozeß weniger schrumpfen als vergleichbar anders gefettete Leder und somit ihren Zuschnitt als konfektionierte Form beibehalten und außerdem bei der Chemisch-Reinigung deutlich weniger in ihren Reißfestigkeitswerten vermindert werden als die Lecithin-gefetteten Leder.

20

Die in der vorstehenden Beschreibung sowie in den nachfolgenden Beispielen verwendete Prozent (%) - Bezeichnung bezieht sich - sofern nicht anders angegeben - auf "Gewichtsprozent".

Beispiel 1

1000 g einer nach Chemical Engineering 81/ 7. Jan. 1974,
Seiten 62-63 oder DE-AS 26 33 666 mit Hilfe von Bakterien
(Pseudo Monas Spez. oder mit Methylomonas Clara) aus
5 Methanol (als C-Quelle) gewonnen lipidhaltigen Rohzell-
Eiweißmasse, bestehend aus 75 % Rohprotein, ca. 9 %
Phospholipide, 10 % Nucleinsäuren, 5 % Asche und 1 % Fasern
spaltet man durch Behandlung in vier Liter eines Gemisches
aus 400 g wäßrigem Ammoniak (25 %ig) und 3,6 l Methanol
10 bei Zimmertemperatur im Verlauf von 20 Minuten auf und
filtriert über ein Vakuumfilter die ungelöst bleibenden
entfetteten Proteine ab. Aus dem Methanolfiltrat erhält
man nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels 90 g einer
grünlich braunen Lipidmasse, die zu 75 % aus Phospholipi-
15 den, 3 % triglyceridischen Fetten und 15 % freien Fett-
säuren sowie 7 % lipoiden Verbindungen besteht.

Sowohl die veresterten als auch die freien Fettsäuren
besitzen zu 95 % eine Kettenlänge von ca. C₁₆.

20

Beispiel 2

70 Teile der nach Beispiel 1 gewonnenen Lipidfraktion wur-
den mit 20 Teilen einer C₁₈-Oxyäthansulfonsäure und 10 Teil-
len Soda vermischt und mit Hilfe von 2 l 70°C warmem Was-
25 ser emulgiert. Die milchige Emulsion wurde im Verlauf von
10 Minuten durch die hohle Achse in ein rotierendes
Fettungsfaß auf ein 2 mm starkes, auf pH 4,5 eingestelltes
feuchtes Rindbox von 2000 g Falzgewicht zugegeben. Das
entspricht 4,5 % Reinfett pro Falzgewicht.

30

Nach 30 Minuten Walkzeit bei 50°C wurde die Flotte wie
üblich zur Verbesserung des Badauszuges mit Hilfe von 2 %
Ameisensäure abgesäuert und 15 Minuten lang weiter ge-
walkt. Nach dieser Zeit war alles Fett aus der wäßrigen
35 Flotte auf das Leder aufgezogen.

Vergleichende Beurteilung der Leder siehe Tabelle 1.

Beispiel 3

70 Teile der nach Beispiel 1 gewonnenen Lipidfraktion wurden mit 20 Teilen wäßriger Natronlauge (35 %ig) versetzt und mit 2 l warmem Wasser weiter verdünnt. Es entstand eine
5 klare Lösung mit schwacher Opaleszenz.

Analog Beispiel 2 wurden mit dieser Lösung 2000 g gefalztes Rindbox aus der gleichen Partie gefettet. Zum restlosen Badauszug wurde jedoch die zugesetzte Ameisensäure-
10 menge von 2 % hier auf 3,2 % erhöht.

Vergleichende Beurteilung der Leder siehe Tabelle 1.

Beispiel 4

15 70 Teile der nach Beispiel 1 gewonnenen Lipidfraktion wurden mit 20 Teilen Triäthanolamin und 2l warmem Wasser zu einer opalen, trüben Lösung aufbereitet und diese wurde analog zu Beispiel 2 auf 2000 g Rindbox ausgefettet.

20 Vergleichende Auswertung der Leder siehe Tabelle 1.

Beispiel 5

60 Teile der nach Beispiel 1 gewonnenen Lipidfraktion wurden im Rührkolben im Verlauf von 15 Minuten mit einer
25 Mischung von 15 g konzentrierter Schwefelsäure und 15 g einer Mischung aus 7 g Spindel-Mineralöl und einer C₁₆-Sulfonsäure versetzt, wobei sich die Temperatur stark erhöhte. Durch Außenkühlung wird ein Überschreiten der Temperatur über 60°C verhindert, um die Spaltung der tri-
30 glyceridischen Bindung durch die Schwefelsäure möglichst gering zu halten.

Nach einer Reaktionsdauer von 3 Stunden wurde die überschüssige Schwefelsäure durch zweimaliges Behandeln mit je
35 100 ml gesättigter Kochsalzlösung aus der Sulfonatpaste ausgewaschen und anschließend wurde die Paste durch Versetzen mit 20 ml wäßrigem Ammoniak (25 %ig) neutralisiert.

Auf diese Weise wurde eine braune Paste erhalten, die sich auch im schwach sauren Gebiet unterhalb von pH 7 klar in Wasser löst.

- 5 In Gegenwart von 2 l warmem Wasser wurden 2 kg Rindbox analog Beispiel 2 im Walkfaß mit der oben erhaltenen Lösung gefettet.

Vergleichende Auswertung der Leder Tabelle 1.

10

Beispiel 6

Vergleichsfettung:

- 70 g eines handelsüblichen Soja-Lecithins (Ölmühle Mannheim) wurden mit 20 Teilen einer C_{18} -Oxyäthansulfonsäure und 10 Teilen Soda analog Beispiel 2 vermischt. Mit Hilfe von 2 l Wasser in wäßrige Dispersion gebracht und diese wurde wie dort auf Rindbox ausgefettet.

Vergleichende Beurteilung der Leder in Tabelle 1.

20

Beispiel 7

Vergleichsfettung:

- 70 g reines Ei-Lecithin (ERG.B.6 -Merck, Darmstadt) wurden mit 20 Teilen einer C_{18} -Oxyäthansulfonsäure und 10 Teilen Soda analog Beispiel 2 vermischt. Mit Hilfe von 2 l 70°C warmem Wasser in wäßrige Dispersion gebracht und die wurde wie dort auf 2 kg Chromrindbox ausgefettet.

Vergleichende Beurteilung der Leder Tabelle 1.

30

Beispiel 8

Vergleichsfettung:

- 130 g einer 70 %igen, wäßrigen Sulfonatpaste, hergestellt durch Verseifung eines auf einen Gehalt von 4,5 Mol-% sulfochlorierten Paraffinkohlenwasserstoffes mit C_{18} bis C_{22} Kettenlänge, wurden wie in Beispiel 2 beschrieben auf Rindbox ausgefettet und die Flotte wurde wie dort mit Hilfe von Ameisensäure ausgezogen.

Vergleichende Beurteilung der Leder siehe Tabelle 1.

Alle gemäß den Beispielen 2 bis 8 gefetteten Leder wurden
einheitlich im Windschrank bei 50°C getrocknet, wie üblich
5 feucht gespänt, gestollt und nachgetrocknet.

Tabelle 1 zu Patentbeispielen 2-8: Beurteilung der gefetteten Nindbox-Leder a) vor der Chemisch-Reinigung b) nach der Chem. Reinigung mit einem fluoriertem Chlorkohlenwasserstoff

Beispiel	2	3	4	5	6	7	8
Narbenaspekt	a) griffig b) griffig	etwas trockener unverändert	griff griffig	griffig griffig	griffig trocken	griffig trocken	griffig griffig
Narbenfestigkeit	a) feinnarbig b) feinnarbig	Spur breitnarbig unverändert	teinnarbig feinnarbig	feinnarbig feinnarbig	feinnarbig breitnarbig	feinnarbig grobnarbig	breitnarbig breitnarbig
Fülle (Skala mit zunehmend. Fülle 1-10)h	a) 7 b) 7	a) 8 b) 8	a) 8 b) 7	a) 9 b) 8	a) 7 b) 5	a) 8 b) 5	a) 6 b) 5
Lederweichheit nach Stirkoff-Stiffness-Testen (1 = max. Weichheit, 6 = max. Härte)	a) 3,4 b) 3,6	a) 2,7 b) 3,0	a) 2,1 b) 2,5	a) 2,5 b) 2,8	a) 3,5 b) 5,8	a) 3,2 b) 6,4	a) 4,7 b) 6,0
% extrahierbares Fett* (Methylchlorid/Soxhlet)	a) 3,8 b) 1,4	a) 3,0 b) 1,55	a) 2,7 b) 1,3	a) 3,9 b) 1,6	a) 7,9 b) 0,9	a) 9,1 b) 1,3	a) 6,7 b) 1,1
% gebundenes Fett**	a) 6,4 b) 6,1	a) 6,0 b) 5,7	a) 6,8 b) 6,1	a) 5,3 b) 5,0	a) 2,0 b) 1,9	a) 1,7 b) 1,7	a) 3,4 b) 2,8
Reißfestigkeit kg/cm ³	a) 270 b) 290	a) 240 b) 230	a) 235 b) 242	a) 282 b) 262	a) 265 b) 202	a) 295 b) 222	a) 220 b) 225
% Bruchdehnung	a) 40 b) 38	a) 51 b) 44	a) 58 b) 52	a) 48 b) 40	a) 43 b) 34	a) 31 b) 37	a) 54 b) 54

* a) Wert korrigiert durch Abzug von 0,36 % Naturfett der ungefett. Leder (extrahierbar)

** a) Wert + b) Wert korrigiert durch Abzug von 0,84 % nicht extrahierbaren gebundenen Naturfett der Häute

0015439

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zum Fetten von Leder und Pelzfellen, dadurch gekennzeichnet, daß man flüssige Einstellungen von emulgierten oder chemisch veränderten Lipid-Anteilen aus fermentativ gewonnenen Bestandteilen
5 von Mikroorganismen bei Temperaturen unterhalb des Kochpunktes sowie Normaldruck auf das gegebenenfalls gefärbte Substrat im Ausziehprozeß einwirken läßt, wonach das so behandelte Substrat wie üblich abgesäuert wird.
10
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Phospholipide verwendet, die unter Zuhilfenahme von anionischen, kationischen oder nicht-ionischen Emulgatoren in eine wasserverdünnbare
15 Form übergeführt worden sind.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Phospholipide verwendet, die durch Verseifung in eine wasserverdünnbare Form übergeführt worden sind.
20
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Phospholipide verwendet, die durch Sulfonierung in eine wasserverdünnbare Form übergeführt worden sind.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0015439

Nummer der Anmeldung

EP 80 10 0829

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ³)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
X	<u>FR - A - 2 199 760 (SOC.FRANCAISE DES PETROLES BP)</u> * Seite 1, Zeilen 25-33; Seite 2, Zeilen 10-15; Seite 2, Zeilen 21-26 * --	1,2,4	C 14 C 9/02
A	<u>DE - C - 517 353 (H. BOLLMANN)</u> * Seite 1, Zeilen 65-72,28-33 * ----	1,4	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ³)
			C 14 C 9/02
			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.			
Recherchenor.	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	03-06-1980	GIRARD	