



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑪ Veröffentlichungsnummer: **0 015 439**
B1

⑫

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

④⑤ Veröffentlichungstag der Patentschrift:
13.04.83

⑤① Int. Cl.³: **C 14 C 9/02**

②① Anmeldenummer: **80100829.3**

②② Anmeldetag: **20.02.80**

⑤④ **Verfahren zum Fetten von Leder und Pelzfellen.**

③⑩ Priorität: **23.02.79 DE 2907065**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
17.09.80 Patentblatt 80/19

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
13.04.83 Patentblatt 83/15

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:
AT DE FR GB IT

⑤⑥ Entgegenhaltungen:
DE-C-517 353
FR-A-2 199 760

⑦③ Patentinhaber: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT,**
Postfach 80 03 20, D-6230 Frankfurt/Main 80 (DE)

⑦② Erfinder: **Rosenbusch, Kurt, Dr., Loreleistrasse 16,**
D-6230 Frankfurt am Main 80 (DE)
Erfinder: **Schlingmann, Merten, Dr., Schneidhainer**
Strasse 32a, D-6240 Königstein/Taunus (DE)

EP 0 015 439 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).

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 Proteidanteil 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 triglyceridische 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.

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

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist nunmehr ein Verfahren zum Fetten von Leder und Pelzfellen, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man flüssige Einstellungen von Phospholipiden, welche durch Extraktion aus einer durch Methanol-Fermentation mit Methanol verwertenden Bakterien gezüchteten mikrobiellen Zellmasse erhalten und anschließend in Wasser emulgiert oder durch Überführung von in den Phospholipiden vorhandenen funktionellen Gruppen in eine wasserlöslichmachende Form bzw. durch Einführung von wasserlöslichmachenden Gruppen in die Phospholipide chemisch modifiziert worden sind, 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. Für den vorgesehenen Einsatz kommen vorteilhaft Flüssigeinstellungen von Phospholipiden in Betracht, die durch Züchtung von Bakterien der Gattung Pseudomonas oder Methylomonas auf Methanol gewonnen worden sind.

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 die 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[(CH₃)₃N–CH₂–CH₂–OH–]⁺OH[–]), verestert ist.

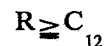
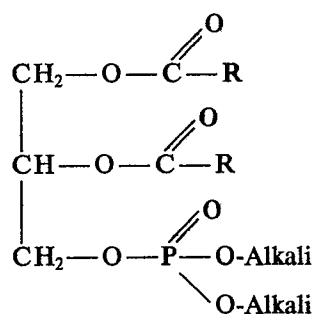
Die biosynthetisch gewonnenen Lipide müssen normalerweise von den eiweißhaltigen Hauptprodukten abgetrennt werden, da sie mit einem maischenähnlichen Geruch und Geschmack behaftet sind und daher das gewonnene Eiweiß beeinträchtigen würden. Sie kommen wegen ihrer unreinen Form deshalb für Ernährungszwecke 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 wasserverdünnbare 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



5

10

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

15

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.

20

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

25

Schon im Jahre 1933 hat Prof. Stather vom Deutschen Lederinstitut Freiberg/Sachsen über das wesentlich geringere Bindungsvermögen der Eigelb-Phospholipid-Fettstoffe an 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 der chromgegerbten Lederfaser eintritt.

30

Im Gegensatz hierzu wird das »biosynthetisch-fermentativ« gewonnene Phospholipid fest an die Lederfaser abgebunden. Auch bei längerer Extraktionsdauer läßt sich nur ein Anteil 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).

35

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

40

Dadurch sind derart gefettete Leder besonders gut zur Herstellung waschbarer und chemisch-reinigungsbeständiger Handschuh- und Bekleidungsleder geeignet, zumal sie nach 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.

45

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

50

Beispiel 1

1000 g einer nach Chemical Engineering 81/7. Jan. 1974, Seiten 62 — 63 oder DE-AS 2 633 666 mit Hilfe von Bakterien (Pseudo Monas Spez. oder mit Methylomonas Clara) aus 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 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 Phospholipiden, 3% triglyceridischen Fetten und 15% freien Fettsäuren sowie 7% lipoiden Verbindungen besteht.

55

60

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

65

Beispiel 2

5 70 Teile der nach Beispiel 1 gewonnenen Lipidfraktion wurden mit 20 Teilen einer C₁₈-Oxyäthansulfonsäure und 10 Teilen Soda vermischt und mit Hilfe von 2 l 70°C warmem Wasser 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.

10 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 gewalkt. Nach dieser Zeit war alles Fett aus der wäßrigen Flotte auf das Leder aufgezogen.

Vergleichende Beurteilung der Leder siehe Tabelle 1.

Beispiel 3

15 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 klare Lösung mit schwacher Opaleszenz.

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

Vergleichende Beurteilung der Leder siehe Tabelle 1.

Beispiel 4

25 70 Teile der nach Beispiel 1 gewonnenen Lipidfraktion wurden mit 20 Teilen Triäthanolamin und 2 l warmem Wasser zu einer opalen, trüben Lösung aufbereitet, und diese wurde analog zu Beispiel 2 auf 2000 g Rindbox ausgefettet.

30 Vergleichende Auswertung der Leder siehe Tabelle 1.

Beispiel 5

35 60 Teile der nach Beispiel 1 gewonnenen Lipidfraktion wurden im Rührkolben im Verlauf von 15 Minuten mit einer Mischung von 15 g konzentrierter Schwefelsäure und 15 g einer Mischung aus 7 g Spindel-Mineralöl und einer C₁₈-Sulfonsäure versetzt, wobei sich die Temperatur stark erhöhte. Durch Außenkühlung wird ein Überschreiten der Temperatur über 60°C verhindert, um die Spaltung der triglyceridischen Bindung durch die Schwefelsäure möglichst gering zu halten.

40 Nach einer Reaktionsdauer von 3 Stunden wurde die überschüssige Schwefelsäure durch zweimaliges Behandeln mit je 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.

45 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.

Beispiel 6

Vergleichsfettung

55 70 g eines handelsüblichen Soja-Lecithins (Ölmühle Mannheim) wurden mit 20 Teilen einer C₁₈-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.

Beispiel 7

Vergleichsfettung

60 70 g reines Ei-Lecithin (ERG.B.6-Merck, Darmstadt) wurden mit 20 Teilen einer C₁₈-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.

Beispiel 8

5

Vergleichsfettung

130 g einer 70%igen, wäßrigen Sulfonatpaste, hergestellt durch Verseifung eines auf einen Gehalt von 4,5 Mol-% sulfochlorierten Paraffinkohlenwasserstoffes mit C₁₈ bis C₂₂ Kettenlänge, wurden wie in Beispiel 2 beschrieben auf Rindbox ausgefettet, und die Flotte wurde wie dort mit Hilfe von Ameisensäure ausgezogen.

10

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 feucht gespänt, gestollt und nachgetrocknet.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 1 zu Patentbeispielen 2–8: Beurteilung der gefetteten Rindbox-Leder

a) vor der Chemisch-Reinigung
b) nach der Chemisch-Reinigung mit einem fluorierten Chlorkohlenwasserstoff

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

*) 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.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Fetten von Leder und Pelzfellen, dadurch gekennzeichnet, daß man flüssige Einstellungen von Phospholipiden, welche durch Extraktion aus einer durch Methanol-Fermentation mit Methanol verwertenden Bakterien gezüchteten mikrobiellen Zellmasse erhalten und anschließend in Wasser emulgiert oder durch Überführung von in den Phospholipiden vorhandenen funktionellen Gruppen in eine wasserlöslichmachende Form bzw. durch Einführung von wasserlöslichmachenden Gruppen in die Phospholipide chemisch modifiziert worden sind, 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. 5
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Flüssigeinstellung Phospholipide enthält, die durch Züchtung von Bakterien der Gattung *Pseudomonas* oder *Methylomonas* auf Methanol gewonnen worden sind. 10
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Flüssigeinstellung Phospholipide enthält, die unter Zuhilfenahme von anionischen, kationischen oder nicht-ionischen Emulgatoren in eine wasserverdünnbare Form übergeführt worden sind. 15
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Flüssigeinstellung Phospholipide enthält, die durch Verseifung in eine wasserverdünnbare Form übergeführt worden sind.
5. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Flüssigeinstellung Phospholipide enthält, die durch Sulfonierung in eine wasserverdünnbare Form übergeführt worden sind. 20

Claims

1. A process for greasing leather or fur skins, which comprises treating, by batchwise exhaustion, said substratum which is optionally dyed, at temperatures below boiling point and at normal pressure with liquid formulations of phospholipids, each obtained by extraction from a microbial cellular mass which is cultivated in a methanol-containing nutrient medium by fermentation with methanol-consuming bacteria and subsequently emulsified in water or chemically modified by conversion of functional groups present in said phospholipid into a water-solubilizing form or by introduction into the phospholipid of water-solubilizing groups, and then acidifying the treated substratum as usual. 30
2. A process as claimed in claim 1, wherein the liquid formulation contains phospholipids obtained by cultivation of bacteria of *Pseudomonas* or *Methylomonas* species on methanol. 35
3. A process as claimed in claim 1 or 2, wherein the liquid formulation contains phospholipids converted into a water-dilutable form by means of an anionic, cationic or nonionic emulsifying agent.
4. A process as claimed in claim 1 or 2, wherein the liquid formulation contains phospholipids converted into a water-dilutable form by way of saponification.
5. A process as claimed in claim 1 or 2, wherein the liquid formulation contains phospholipids converted into a water-dilutable form by way of sulfonation. 40

Revendications

1. Procédé pour nourrir les cuirs et les peaux, caractérisé en ce qu'on fait agir par la méthode d'épuisement, sur le substrat éventuellement teint, à des températures inférieures au point d'ébullition et sous la pression normale, des compositions liquides de phospholipides qui ont été obtenus par extraction à partir d'une masse cellulaire microbienne cultivée par fermentation dans du méthanol de bactéries utilisatrices de méthanol, puis ont été mis en émulsion dans de l'eau ou ont été modifiés chimiquement par transformation de groupes fonctionnels présents dans les phospholipides en une forme hydrosolubilisante ou par introduction, dans les phospholipides, de groupes hydrosolubilisants, puis on acidifie de la manière habituelle le substrat ainsi traité. 45
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la composition liquide contient des phospholipides qui ont été obtenus par culture, sur du méthanol, de bactéries du genre *Pseudomonas* ou *Méthylomonas*. 50
3. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que la composition liquide contient des phospholipides qui ont été mis, à l'aide d'émulsifiants anioniques, cationiques ou non ioniques, sous une forme diluable à l'eau.
4. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que la composition liquide contient des phospholipides qui ont été convertis par saponification en une forme diluable à l'eau. 60
5. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que la composition liquide contient des phospholipides qui ont été convertis, par sulfonation, en une forme diluable à l'eau. 65