

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 496 745 B2

(12)

NEUE EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Entscheidung über den Einspruch:

03.09.1997 Patentblatt 1997/36

(51) Int Cl.⁶: **C14C 9/02**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP90/01702

(45) Hinweis auf die Patenterteilung:
01.06.1994 Patentblatt 1994/22

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 91/05878 (02.05.1991 Gazette 1991/10)

(21) Anmeldenummer: **90914734.0**

(22) Anmeldetag: **10.10.1990**

(54) **Verfahren zur Walkfettung von Pelzfellen mit carbonsäurepartialesterhaltigen Walkölen**

Method of fulling pelts with carboxylic acid partial ester-containing fulling oils

Procédé de foulonnage de fourrures avec huiles de foulonnage à teneur en esters partiels d'acides carboxyliques

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL SE

(30) Priorität: **19.10.1989 DE 3934902**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
05.08.1992 Patentblatt 1992/32

(73) Patentinhaber: **Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien**
40191 Düsseldorf (DE)

(72) Erfinder:

- **BUNTE, Reinhard**
D-4047 Dormagen 11 (DE)
- **FRIESE, Hans-Herbert**
D-4019 Monheim (DE)
- **HIEBER, Jochen**
D-4010 Hilden (DE)
- **PIEPER, Friedrich**
D-4018 Langenfeld (DE)
- **ZAUNS-HUBER, Rudolf**
D-4000 Düsseldorf 13 (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
DE-A- 2 231 162 **FR-A- 1 210 636**
US-A- 4 762 522

- **Journal of the American Leather Chemists Association, Vol. 73, No. 3, March 1978 (Cincinnati, Ohio, US), K.J. Kedlaya et al: "Leather lubricants Part IV. Waterproofing of sole leather with hydrophilic fat products", p. 133**
- **Chemical Abstracts, vol. 104, no. 18, November 1985; (Columbus, Ohio, US), P: Su: "Synthetic aliphatic carboxylic acid fatliquors for leather", p. 125, abstract 151207q**
- **Produktübersicht-"Stockhausen-interessant für die Pelzindustrie"4/34-12/65-1000Ph**
- **Technisches Produktblatt WALKOPOL BON 3/34-3/65-500 Ph**
- **Sammelblatt über WALKOPOLE (4-2/D(1976))**
- **Ullmann, 4. Auflage, Band 24, Seite 772 bis 775, 1983**
- **Sicherheitsdatenblatt"WALKOPOL BON" vom Februar 1979**
- **Herstellungsbescheinigung "WALKOPOL BON" vom 27.4.1976**

EP 0 496 745 B2

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Walkfettung von Pelzfellen sowie die Verwendung bestimmter Monocarbonsäurepartialester zur Walkfettung von Pelzfellen.

Für die Fettung von Pelzfellen in Hammerwalken und ähnlichen für diesen Zweck konzipierten Einrichtungen werden sogenannte Walköle eingesetzt, die als Hauptbestandteile Wollfett und Mineralöle enthalten ("Rauchwarenherstellung und Pelzkonfektion", Seite 123, VEB Fachbuchverlag Leipzig, 1970).

Wollfett als solches läßt sich aufgrund seiner pastösen Konsistenz nur schwer in Pelzfelle einarbeiten. Es wird daher üblicherweise mit Mineralölen verflüssigt, wodurch die Penetration des Wollfettes in die Pelzfelle erheblich verbessert wird.

Nach dem Walkprozeß mit wollfethaltigen Walkölen und gegebenenfalls Dünnschneiden werden die Pelzfelle zunächst einer Extraktion mit Lösungsmitteln unterworfen, wobei Mineralöle praktisch quantitativ und Wollfett aufgrund seiner schlechteren Löslichkeit nur zu geringen Teilen extrahiert wird. Anschließend werden die Pelzfelle geläutert, um anhaftendes Wollfett aus den Fellen zu entfernen.

Durch die Walkfettung mit wollfethaltigen Walkölen erhalten Pelzfelle günstige Gebrauchseigenschaften, insbesondere Weichheit, Zügigkeit und Griffigkeit. Die Verwendung von Wollfett in Walkölen ist jedoch mit einigen Nachteilen verbunden: die erzielten Gebrauchseigenschaften gewalkter Pelzfelle hängen von dem in der Qualität immer schwankenden Naturprodukt Wollfett ab. Um Pelzfelle mit gleichbleibend guten Gebrauchseigenschaften zu erhalten, ist es daher erforderlich, das Mischungsverhältnis Wollfett zu Mineralölen und/oder die Walkdauer der Qualität des eingesetzten Wollfettes anzupassen. Die Notwendigkeit, Mineralöle in wollfethaltigen Walkölen einzusetzen, erfordert darüberhinaus eine Extraktion der Mineralöle mit Lösungsmitteln, beispielsweise halogenierten Kohlenwasserstoffen, wodurch sich Entsorgungsprobleme der lösungsmittelhaltigen Extraktionsrückstände ergeben. Des weiteren besitzen Pelzfelle, die mit wollfethaltigen Walkölen behandelt wurden, immer den typischen Wollfettgeruch.

Die der Erfindung zugrunde liegende Aufgabe bestand daher in der Entwicklung von Walkölen konstanter Qualität, die Pelzfellen gleichbleibend gute Gebrauchseigenschaften verleihen. Des weiteren sollen die zu entwickelnden Walköle keinen Eigengeruch besitzen, flüssig sein und sich gut in Pelzfellen einarbeiten lassen.

Es wurde nun gefunden, daß die an die zu entwickelnden Walköle gestellten hohen Anforderungen von bestimmten C_{12-18} -Monocarbonsäurediglycerinpartialestern und/oder C_{12-18} -Monocarbonsäuretriglycerinpartialestern erfüllt werden.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Walkfettung von Pelzfellen, wobei die Pelzfelle bei 30 bis 50 °C mit Walkölen, enthaltend C_{12-18} -Monocarbonsäurediglycerinpartialester und/oder C_{12-18} -Monocarbonsäuretriglycerinpartialester gewalkt werden und anschließend die an den Pelzfellen oberflächlich anhaftenden Monocarbonsäurepartialester in an sich bekannter Weise durch Läutern entfernt werden.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von C_{12-18} -Monocarbonsäurediglycerinpartialestern und/oder C_{12-18} -Monocarbonsäuretriglycerinpartialestern zur Walkfettung von Pelzfellen.

Die erfindungsgemäßen Walköle können nichtflüchtige Kohlenwasserstoffe, beispielsweise Mineralöle und/oder Alkylbenzole, enthalten, wobei sich der Gehalt an Kohlenwasserstoffen aus der gewünschten Viskosität und aus dem gewünschten Penetrationsvermögen der einzusetzenden Walköle ergibt. Die meisten erfindungsgemäß einzusetzenden flüssigen Carbonsäurepartialester besitzen bereits ein so gutes Penetrationsvermögen in die Pelzfelle, daß sich ein Zusatz von Kohlenwasserstoffen erübrigt. Ferner können die erfindungsgemäßen Walköle komplexaktive Emulgatoren, zum Beispiel Citronensäure- C_{8-22} -alkylester und/oder Phosphorsäureester alkoxylierter C_{8-22} -Fettalkohole, und/oder nichtionische Emulgatoren, wie alkoxylierte C_{8-22} -Fettalkohole, enthalten.

Die erfindungsgemäß in Walkölen einzusetzenden Monocarbonsäurepartialester können in an sich bekannter Weise durch Veresterung von linearen und/oder verzweigt-kettigen, gesättigten und/oder ungesättigten C_{12-18} -Carbonsäuren mit Diglycerin und/oder Triglycerin in Gegenwart von Katalysatoren, beispielsweise Schwefelsäure, p-Toluolsulfonsäure oder Natronlauge, mit und ohne

Lösungsmittel bei erhöhten Temperaturen hergestellt werden (Drew Myers: "Surfactant Science and Technology", Seiten 69 bis 71, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim 1988; Fette, Seifen, Anstrichmittel 82, 93 (1980); J. Am. Oil Chem. Soc. 66, 153 (1989)). Geeignete C_{12-18} -Carbonsäuren natürlichen und/oder synthetischen Ursprungs sind beispielsweise Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, C_{16} -Guerbetsäure, Pamitoleinsäure, Stearinsäure, 2-Methylheptadecansäure, Ölsäure, C_{20} -Guerbetsäure. Guerbetsäuren können aus Fettalkoholen hergestellt werden, die in Gegenwart alkalischer Katalysatoren in Guerbetalkohole überführt und anschließend zu den entsprechenden Guerbetsäuren oxidiert werden (G. Dieckelmann und H. J. Heinz: "The Basics of Industrial Oleochemistry, S. 145 - 147, Peter Pomp GmbH 1988).

Die Monocarbonsäurepartialester werden in Mengen von 50 bis 400 g pro Pelzfell eingesetzt.

Die Walkfettung wird nach der Gerbung der Pelzfelle beispielsweise in einer Hammer- oder Kurbelwalke durchgeführt. Die Walköle werden entweder vor dem Walken auf die Felle aufgetragen oder direkt beim Walken zugegeben. Die Walkzeit liegt üblicherweise zwischen 1 und 3 Stunden. Nach dem Walkprozeß werden die Felle in an sich be-

kannter Weise dünn geschnitten - sofern nicht bereits gegerbte, dünn geschnittene Pelzfelle eingesetzt werden - und in einer Läutertrommel mit Sägespänen, die mit Wasser und Netzmitteln angefeuchtet sind, geläutert, um oberflächlich anhaftende Carbonsäurepartialester aus den Fellen zu entfernen.

Die erfindungsgemäßen Walköle sind flüssig und besitzen ein Wasseraufnahme- bzw. Emulgiervermögen, das einer überdurchschnittlichen Wollfettqualität entspricht. Des weiteren haben die meisten Carbonsäurepartialester bereits ein so gutes Penetrationsvermögen in die Felle, daß sich die Mitverwendung von Kohlenwasserstoffen, beispielsweise Mineralölen und/oder Alkylbenzolen, erübrigt. Wird die Walkfettung mit Walkölen durchgeführt, die keine oder nur geringe Mengen an Mineralölen enthalten, so erübrigt sich die Lösungsmittelextraktion vor dem Läuterungsprozeß und es entfallen die Entsorgungsprobleme lösungsmittelhaltiger Extraktionsrückstände.

Pelzfelle, die mit carbonsäurepartialesterhaltigen Walkölen gefettet wurden, sind sehr weich und geschmeidig, besitzen im Vergleich zu Pelzfellen, die mit Wollfett behandelt wurden, einen deutlich besseren Geruch sowie sehr gute Lichtechtheits- und Wärmevergilbungseigenschaften.

Mit den erfindungsgemäßen Walkölen lassen sich auf allen Pelzfelltypen, beispielsweise Kaninchenfellen, Nerzfellen, Bisamfellen und Nutriafellen, gute Gebrauchseigenschaften erzielen.

Beispiele

Nach üblichen Verfahren gegerbte, dünn geschnittene Zuchtkaninchenfelle wurden mit einem der folgenden Walköle in einer Hammerwalke behandelt:

Walköl A:

Diglycerinmonooleat

Walköl B:

Diglycerindioleat

Walköl C:

Triglycerin mit 2,5 mol Ölsäure verestert.

Walköl D:

Handelsübliches Walköl bestehend aus 50 Gew.-% Wollfett und 50 Gew.-% Mineralöl
Pro Pelzfell wurden 200 g Walköl eingesetzt. Die Walkzeit betrug 2 Stunden und die Walktemperatur 33 bis 40 °C. Anschließend wurden die Pelzfelle über Nacht abgelagert und anschließend 24 Stunden hängegetrocknet.

Zur Weiterverarbeitung wurden die mit einem der Walköle A, B oder C behandelten Pelzfelle in einer Läutertrommel mit Sägespänen, die mit Wasser und etwas Netzmittel angefeuchtet waren, eine Stunde geläutert. Danach wurden die gebrauchten Sägespäne durch frische, wiederum mit Wasser und Netzmittel angefeuchtete Sägespäne ersetzt und eine Stunde geläutert. Danach wurden die gebrauchten Sägespäne durch trockene ersetzt und eine weitere Stunde geläutert.

Die mit dem handelsüblichen Walköl behandelten Pelzfelle wurden in einer Böwe-Entfettungsanlage in einem geschlossenen System 2 x 3 Minuten mit Perchlorethylen extrahiert und anschließend in einer Läutertrommel mit Sägespänen, die mit Wasser und etwas Netzmittel angefeuchtet waren, 2 Stunden geläutert.

Nach dem Läuterungsprozeß wurden die mit einem der Walköle A bis D behandelten Pelzfelle in eine Schütteltrommel gegeben und innerhalb von 30 Minuten von den an den Fellen anhaftenden Sägespänen befreit. Nach dem Strecken auf einer Kürschnerbank wurden die Pelzfelle in einer Läutertrommel mit trockenen Sägespänen eine Stunde geläutert und anschließend in einer Schütteltrommel innerhalb von 30 Minuten von anhaftenden Sägespänen befreit.

Die nachfolgende Tabelle enthält die Beurteilung der mit den Walkölen A bis D behandelten Pelzfelle.

Tabelle

Walköl	A	B	C	D
Griff / Weichheit	5	5	5	3
Zügigkeit	5	5	5	3
Schmalzigkeit (5 = schmalzig)	4	5	5	4

Tabelle (fortgesetzt)

Walköl	A	B	C	D
Farbton / Wolle	5	5	5	4
Farbton / Leder	5	5	5	4
Glanz	5	5	5	4
Haarspiel	5	5	5	4
Gesamturteil ¹	5	5	5	4
Beurteilung:	5 = sehr gut 1 = sehr schlecht			

¹ Das Gesamturteil ist kein Mittelwert der Einzelwerte. Im Gesamturteil wird der Gesamteindruck bewertet.

Patentansprüche

- Verfahren zur Walkfettung von Pelzfellen, dadurch gekennzeichnet, daß Pelzfelle bei 30 bis 50 °C mit Walkölen, enthaltend C₁₂₋₁₈-Monocarbonsäurediglycerinpartialester und/oder C₁₂₋₁₈-Monocarbonsäuretriglycerinpartialester, gewalkt werden und anschließend die an den Pelzfellen oberflächlich anhaftenden Monocarbonsäurepartialester in an sich bekannter Weise durch Läutern entfernt werden.
- Verwendung von C₁₂₋₁₈-Monocarbonsäurediglycerinpartialestern und/oder C₁₂₋₁₈-Monocarbonsäuretriglycerinpartialestern zur Walkfettung von Pelzfellen.

Claims

- Process for oil-fulling skins, characterised in that skins are fulled at 30 to 50°C with fulling oils containing C₁₂₋₁₈ monocarboxylic acid diglycerol partial esters and/or C₁₂₋₁₈ monocarboxylic acid triglycerol partial esters, after which the monocarboxylic acid partial esters adhering to the surface of the skins are removed in a manner known *per se* by washing.
- Use of C₁₂₋₁₈ monocarboxylic acid diglycerol partial esters and/or C₁₂₋₁₈ monocarboxylic acid triglycerol partial esters for oil-fulling skins.

Revendications

- Procédé de graissage par foulage des fourrures, caractérisé en ce que lesdites fourrures sont foulées entre 30 et 50°C à l'aide d'huiles de foulage, qui renferment des esters partiels de diglycérine et d'acides monocarboxyliques en C₁₂₋₁₈ et/ou d'esters partiels de triglycérine et d'acides monocarboxyliques en C₁₂₋₁₈, et en ce que lesdits esters partiels d'acides monocarboxyliques adhérant superficiellement aux fourrures sont ensuite éliminés par purification d'une manière connue en soi.
- Mise en oeuvre des esters partiels de diglycérine et d'acides gras en C₁₂₋₁₈ et/ou des esters partiels de triglycérine et d'acides gras monocarboxyliques en C₁₂₋₁₈ pour le graissage par foulage des fourrures.