

Erteilt auf Grund der Verordnung vom 12. Mai 1943
(RGBl. II S. 150)

DEUTSCHES REICH

AUSGEGEBEN AM
1. NOVEMBER 1944



REICHSPATENTAMT

PATENTSCHRIFT

Nr. 748312

KLASSE 28a GRUPPE 9

B 197399 IV d/28a

3297

Dr. Friedrich Schmitt in Chemnitz

ist als Erfinder genannt worden

Böhme Fettchemie G. m. b. H. in Chemnitz

Verfahren zur Herstellung von Lederfettungsmitteln

Patentiert im Deutschen Reich vom 3. März 1942 an

Patenterteilung bekanntgemacht am 6. April 1944

Es wurde gefunden, daß man sehr gut brauchbare Lederfettungsmittel, die Tran und bzw. oder Talg mit Vorteil ganz oder teilweise ersetzen können, erhält, indem man die in dem sogenannten Kühleröl enthaltenen 5 verseifbaren und unverseifbaren Bestandteile miteinander verestert. Unter Kühleröl ist das ölartige Gemisch aus Fettsäuren, Alkoholen, Aldehyden, Ketonen und Kohlenwasserstoffen zu verstehen, das als Nebenerzeugnis der Fettsäuresynthese durch Paraffinoxydation aus der Abluft der Oxydationsöfen durch Kondensation in indirekten Kühlern gewonnen wird und beim üblichen Oxydationsverfahren durch 10 Blasen mit Luft in einer Ausbeute von etwa 6 bis 9%, berechnet auf den vorarbeiteten Frischgatsch, anfällt.

Da in dem rohen Kühleröl die verseifbaren, Carboxylgruppen enthaltenden Bestandteile 20 die unverseifbaren, Hydroxylgruppen enthaltenden Verbindungen überwiegen, ist es zweckmäßig, vor der Veresterung dem Kühleröl

noch gewisse Mengen von aus dem Kühleröl abgetrennten unverseifbaren, Hydroxylgruppen enthaltenden Bestandteilen hinzuzufügen, 25 und zwar so viel, daß in dem Gemisch die Carboxyl- und Hydroxylgruppen in annähernd äquivalenten Mengen vorhanden sind. Es ist aber auch möglich, direkt das rohe Kühleröl, gegebenenfalls nach Abdestillieren geringer 30 Mengen (etwa 6%) der flüchtigsten Bestandteile, die neben Wasser niedere wasserlösliche Fettsäuren enthalten, der Veresterung zu unterwerfen. Ferner kann man auch aus dem Kühleröl noch eine weitere Fraktion bis zu 35 einem Siedepunkt von etwa 170° abtrennen und nur den über 170° siedenden Anteil des Kühleröls mit den aus dem Kühleröl abgetrennten unverseifbaren, Hydroxylverbindungen enthaltenden Bestandteilen oder den höher 40 siedenden Anteilen daraus verestern, wobei Ester von höherer Viscosität erhalten werden. Solche kann man aber auch dadurch gewinnen, daß man als saure Komponente des Esters das

rohe Kühleröl als solches einsetzt, aber aus dem fertigen Ester die niedrigsiedenden Bestandteile abdestilliert. Beispielsweise kann man in solchen Fällen den erhaltenen Rohester bei 2 mm Druck fraktionieren und den Vorlauf bis etwa 150° abtrennen. Das von 150 bis 200°/2 mm siedende Estergemisch kann in der Lederfettung mit vorzüglichem Erfolg zum teilweisen Austausch von Tran eingesetzt werden.

Die Veresterung der verseifbaren mit den unverseifbaren Anteilen des Kühleröls erfolgt in an sich bekannter Weise, z. B. durch Erhitzen bei Gegenwart von Katalysatoren, wie konzentrierte Schwefelsäure oder Chlorwasserstoff.

Für die Lederfettung geeignete Estergemische können beispielsweise folgendermaßen gewonnen werden:

1. 3300 Gewichtsteile rohes Kühleröl (Kennzahlen: S. Z. 176, V. Z. 221, J. Z. 7, OH. Z. 90, CO. Z. 62) werden mit 2000 Gewichtsteilen Unverseifbarem aus Kühleröl, Fraktion 170 bis 300° (Kennzahlen: S. Z. 10, V. Z. 18, J. Z. 7, OH. Z. 170), bei Gegenwart von 106 Gewichtsteilen konzentrierter Schwefelsäure verestert. Die Anfangstemperatur beträgt 110°. Sie steigt während der Veresterung, die 3 Stunden dauert, auf 170°. Der Rohester wird zweimal mit Wasser von 50 bis 60° gewaschen, um die Hauptmenge der Mineralsäure zu entfernen. Dann wird nochmals mit einer 1%igen Sodalösung und schließlich mit Wasser von 50 bis 60° nachgewaschen, bis Kongorot keine Blaufärbung mehr zeigt. Der Rohester (Ausbeute etwa 4890 Gewichtsteile) wird bei 2 mm Druck fraktioniert. Der bis 150° übergehende Vorlauf ist flüssig, hat Lösungsmittelcharakter und kann entsprechend verwendet werden. Die Fraktion von 150 bis 200°/2 mm ist ölig und hat folgende Kennzahlen: S. Z. 0,4, V. Z. 64, J. Z. 67, OH. Z. —, CO. Z. 11.

Die Ausbeute beträgt 900 Gewichtsteile. Dieses Estergemisch läßt sich zum teilweisen Austausch von Tran sowohl beim Lickern als auch beim Schmieren des Leders verwenden. Die über 200°/2 mm siedende Fraktion ist salbenartig und hat folgende Kennzahlen: S. Z. 1,3, V. Z. 65, J. Z. 72, OH. Z. —, CO. Z. —.

Die Ausbeute beträgt 290 Gewichtsteile. Dieses Erzeugnis kann in der Lederschmiere verwendet werden, wodurch Tran und Talg teilweise erspart werden.

2. 1000 Gewichtsteile rohes Kühleröl werden mit 500 Gewichtsteilen Unverseifbarem aus Kühleröl, Fraktion 170 bis 300°, und 100 Teilen Unverseifbarem aus Kühleröl, Fraktion über 300°, bei Gegenwart von 50 Gewichtsteilen konzentrierter Schwefelsäure verestert. Die Veresterung und Aufarbeitung des Esters erfolgt, wie vorstehend beschrieben. Die Frak-

tion über 150 bis 200° ist ölig und dient als Ersatz für Tran. Höher siedende Anteile sind schmalz- bzw. talgartig und dienen zum Austausch gegen Gerbertalg.

3. 500 kg rohes Kühleröl und 1500 kg Unverseifbares aus Kühleröl, Siedepunkt über 300° (Kennzahlen: S. Z. 7,8, V. Z. 21, J. Z. —, OH. Z. 30,5, CO. Z. 31) werden mit 40 kg konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Die Veresterung und Aufarbeitung erfolgt, wie oben unter 1 angegeben. Der Rohester wird bei 2 bis 3 mm fraktioniert. Man erhält folgende Fraktionen: Vorlauf bis 150° 394 kg = 29,7% des Rohstoffes, Hauptlauf I, 150 bis 200° 419 kg = 20,95% des Rohstoffes, Hauptlauf II, 200 bis 250° 565 kg = 28,25% des Rohstoffes, Rückstand 217 kg = 10,85% des Rohstoffes.

Die über 150 bis 200° übergehenden Anteile sind öllartig und neigen etwas zum Gelatinieren. Schon bei gelindem Erwärmen wird das Estergemisch aber ölig und ist dann äußerlich einem niedrigviscosen Heringstran ähnlich.

Die von 200 bis 250° siedenden Anteile sind schmalzartig und dienen in Lederschmierern zum teilweisen Austausch gegen Gerbertalg. Der verbleibende Rückstand hat eine talgartige Beschaffenheit und ist etwas dunkel gefärbt. Er kann gegebenenfalls nach Raffination in Lederschmierern verwendet werden.

Man kann auch den Vorlauf nur bis zu einem Siedepunkt von 130° abtrennen und die Fraktion 130 bis 200° als Austauschstoff gegen Tran verwenden, während für die Herstellung von Lederschmierern der gesamte über 130° siedende Anteil verwendet werden kann. Es läßt sich hierdurch in Lederfettungsmitteln der Tran vollständig und der Talg bis zur Hälfte austauschen.

4. 1200 Gewichtsteile über 170° siedende Anteile des Kühleröls (Kennzahlen: S. Z. 106, V. Z. 187, J. Z. 2,8, OH. Z. 50), 300 Gewichtsteile Unverseifbares aus Kühleröl, Siedepunkt 170 bis 300°, 1000 Gewichtsteile Unverseifbares aus Kühleröl, Siedepunkt über 300°, werden mit 50 Gewichtsteilen konzentrierter Schwefelsäure verestert und der Rohester, wie beschrieben, gewaschen. Ausbeute an Rohester 2355 Gewichtsteile = 94,2%.

Der Rohester wird bei 2 mm Druck fraktioniert und der bei 150° übergehende Vorlauf abgetrennt. Von 150 bis 200° geht eine tranartige Fraktion (36,1% vom Ausgangsstoff), von 200 bis 250° eine schmalzartige Fraktion (25,6% vom Ausgangsstoff) über, die in Lederschmierern entsprechend verwendet werden können. Der Rückstand (8% vom Ausgangsstoff) ist wachsartig.

5. 1000 Gewichtsteile über 170° siedende Anteile des Kühleröls, 3000 Gewichtsteile über

300° siedende unversciffbare Anteile aus Kühleröl werden bei Gegenwart von 80 Gewichtsteilen konzentrierter Schwefelsäure verestert und, wie beschrieben, aufgearbeitet. Die Ausbeute an Rohester beträgt 3800 Gewichtsteile = 95%. Die Kennzahlen des Rohesters sind folgende: S.Z. 0,4, V.Z. 45, J.Z. 16, OH.Z. 18, CO.Z. 15.

Der Rohester wird bei 2 mm Druck fraktioniert und der bis 150° übergehende Vorlauf abgetrennt (580 Gewichtsteile = 14,5% des Ausgangsstoffes). Bei 150 bis 200° geht eine tranartige Fraktion über, die bei längerem Stehen bei 20° geringe Ausscheidungen zeigt (Ausbeute 1370 Gewichtsteile = 34,25% des Ausgangsstoffes). Von 200 bis 250° geht eine talgartige Masse vom Schmelzpunkt etwa 35° über (Ausbeute 1250 Gewichtsteile = 31,25% vom Ausgangsstoff). Der wachsartige Rückstand beträgt 470 Gewichtsteile = 11,75% des Ausgangsstoffes. Die Verwendungsweise entspricht derjenigen der entsprechenden unter 4. angegebenen Fraktionen.

Im folgenden werden einige Ausführungsbeispiele für das Fetten von Leder mit den Fettungsmitteln gemäß der Erfindung gegeben. Unter Ester aus Kühleröl sind in diesen Beispielen die gemäß den obenstehenden Vorschriften 2 und 3 gewonnenen Esterfraktionen 150 bis 200°/2 mm zu verstehen.

a. Fettung von Boxcalf

Wie üblich gegerbte und gefärbte Kalbleder werden während 45 Minuten bei einer Temperatur von 45 bis 50° im Walkfaß mit 1,2% (berechnet auf das Falzgewicht des Leders) eines Lickeröls folgender Zusammensetzung behandelt: 70 Teile sulfonierter Tran, 30 Teile Ester aus Kühleröl oder 50 Teile sulfonierter Tran, 45 Teile Ester aus Kühleröl, 5 Teile Natriumdodecylsulfat. Nach dem Fetten werden die Leder kurz durch Wasser gezogen und 24 Stunden auf den Bock gelegt. Anschließend werden sie abgewelkt, getrocknet und, wie üblich, zugerichtet. Gegenüber Fettungsmitteln, die bei sonst gleicher Zusammensetzung an Stelle des Esters aus Kühleröl Tran enthalten, ist eine raschere und bessere Fettaufnahme festzustellen, was daran zu erkennen ist, daß die Restflotte bei der Esterfettung fast klar ist. Die gemäß der Erfindung gefetteten Leder lassen sich gut zurichten. Die fertiggestellten Leder haben einen geschmeidigen vollen Griff, feinen Narben und schönen Glanz.

b. Schmierung von vegetabilisch gegerbtem Kalbleder (Fahlleder).

In der üblichen Lederschmiere für Fahlleder, die aus 35 Teilen Gerbertalg, 45 Teilen Tran, 20 Teilen Mineralöl besteht, kann man

den Tran zum Teil (beispielsweise zu 15, 25 oder 50%) oder auch ganz durch Ester aus Kühleröl ersetzen. Die Fettgemische werden vor der Anwendung auf dem Wasserbad geschmolzen und mit der Hand auf das Leder aufgetragen. Dann wird das Leder 45 Minuten bei etwa 45° im Heißluftfaß gewalkt. Die Fettaufnahme ist in allen Fällen sehr gut. Es zeigen sich beim späteren Stoßen der Leder keine Fettrückstände. Die Leder trocknen sehr gut auf. Die unter Mitverwendung des Esters aus Kühleröl geschmierten Leder machen einen besseren Eindruck als die wie üblich geschmierten. Sie sind in der Farbe heller, gleichmäßiger und haben einen besseren Griff.

c. Fettung von Blankleder

Eine übliche Schmiere für Blankleder besteht aus 60 Teilen Talg und 40 Teilen Tran. Statt dessen läßt sich mit noch besserem Erfolg eines der folgenden Gemische verwenden: 45 Teile Talg, 44 Teile Tran, 11 Teile Ester aus Kühleröl oder 42,5 Teile Talg, 27,5 Teile Tran, 30 Teile Ester aus Kühleröl oder 45 Teile Talg, 20 Teile Mineralöl, 35 Teile Ester aus Kühleröl. Die angewandte Fettmenge beträgt 4 1/2% vom Abwelkgewicht der Leder. Vor der Verwendung der Lederschmierer werden diese in einem doppelwandigen Kessel aufgeschmolzen und dann durch die hohle Achse in das Heißluftfaß gegeben. Das Faß wird durch Heißluft erwärmt, wobei die Einlaßtemperatur 85° und die Innentemperatur etwa 55° beträgt. Vor der Fettung werden die Leder etwa 5 Minuten im Faß zum Anwärmen bewegt. Nach 30 Minuten Walkdauer sind die Schmierer restlos vom Lederaufgenommen. Die unter Mitverwendung von Estern aus Kühleröl gefetteten Leder haben eine hellere gleichmäßige Farbe, und auf der Fleischseite sind im Gegensatz zum üblichen Fettungsverfahren keine Fettrückstände zu beobachten. Die Leder lassen sich, wie in der Praxis festgestellt wurde, einwandfrei färben, appretieren und zurichten. Auch beim Stoßen der Leder tritt kein Fett aus. Die erfindungsgemäß gefetteten Leder haben einen guten Stand.

Folgende Vorteile der Fettungsmittel gemäß der Erfindung sind besonders hervorzuheben:

Die Ester aus Kühleröl lassen sich leichter als Tran emulgieren, so daß man bei der Herstellung von Läckern weniger Emulgator braucht. Die Emulsionen sind besonders beständig. Licker und Fettschmierer dringen rascher und besser in das Leder ein als bei den üblichen Fettungsmitteln. Die mit Estern aus Kühleröl gefetteten Oberleder fühlen sich besonders voll und griffig an. Sehr gut sind auch die beim Schmieren der Leder erzielten

Ergebnisse. Die vegetabilisch gegerbten Leder zeigen keine Fettflecken, haben eine helle, gleichmäßige Farbe, und das Fettgemisch ist so gut aufgenommen, daß es sich auch beim Liegen der Leder nicht ausdrücken läßt. Der Extraktionsbefund steht in günstigem Verhältnis zur eingewalkten Fettmenge.

PATENTANSPRÜCHE:

- 10 1. Verfahren zur Herstellung von Lederfettungsmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man in bekannten Lederfettungsmitteln den Fettstoff ganz oder teilweise durch Estergemische ersetzt, die durch Veresterung der verseifbaren mit den unverseifbaren Bestandteilen des Kühleröls aus der Paraffinoxydation nach Abtrennung der unterhalb etwa 130° bei 2 mm Druck siedenden Anteile erhalten werden.
- 15 2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch
- 20

gekennzeichnet, daß man die zwischen 130 und 200° bei 2 mm Druck siedende Esterfraktion als Austauschstoff gegen Tran in Lederfettungsmitteln verwendet.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man den gesamten über 130° bei 2 mm Druck siedenden Anteil des Esters als Austauschstoff gegen Tran und Talg in Lederfettungsmitteln verwendet.

30

4. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die von 200 bis 250° bei 2 mm Druck siedenden Anteile als Austauschstoff gegen Gerbertalg in Lederschmierem verwendet.

35

Zur Abgrenzung des Anmeldegegenstandes vom Stand der Technik sind im Erteilungsverfahren keine Druckschriften in Betracht gezogen worden.

40