

①⑨



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

①①

Veröffentlichungsnummer: **0 015 478**
B1

①②

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

④⑤

Veröffentlichungstag der Patentschrift:
16.09.81

⑤①

Int. Cl.³: **C 14 C 3/06**

②①

Anmeldenummer: **80100936.6**

②②

Anmeldetag: **26.02.80**

⑤④

Alterungsbeständige Chromgerbstoffe.

③①

Priorität: **07.03.79 DE 2908967**

④③

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
17.09.80 Patentblatt 80/19

④⑤

Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
16.09.81 Patentblatt 81/37

⑧④

Benannte Vertragsstaaten:
DE GB IT

⑤⑥

Entgegenhaltungen:
FR-A-1 304 531

⑦③

Patentinhaber: **BAYER AG, Zentralbereich Patente,
Marken und Lizenzen, D-5090 Leverkusen 1, Bayerwerk
(DE)**

⑦②

Erfinder: **Knopf, Herbert, Dr.,
Berta-von-Suttner-Strasse 35, D-5090 Leverkusen 1 (DE)**
Erfinder: **Spahrkäs, Heinrich, Dr., Am Plattenbusch 109,
D-5090 Leverkusen 1 (DE)**
Erfinder: **Luck, Wolfhard, Dr., Im Jücherfeld 21,
D-5090 Leverkusen 1 (DE)**

EP 0 015 478 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).

Alterungsbeständige Chromgerbstoffe

Die vorliegende Erfindung betrifft besonders alterungsbeständige Chromgerbstoffe, deren Löslichkeit in Wasser auch über längere Zeit erhalten bleibt.

Es ist bekannt, pulverförmige Chromgerbstoffe mit einem Formiatgehalt von etwa 2 Mol/Mol Cr_2O_3 und einer Basizität von etwa 50% zum Gerben von tierischen Häuten und Fellen zu verwenden (vgl. z.B. H. Erdmann, «Das Leder», 16, (1965), Seite 262). Gerbstoffe dieser Art zeichnen sich durch eine milde Gerbwirkung und eine gute Färbbarkeit der damit hergestellten Leder aus. Sie sind in Wasser leicht löslich, verlieren aber diese Eigenschaft, bei längerem Lagern. Dies ist für die praktische Anwendung von Nachteil, da Chromgerbstoffe in der Regel ohne vorangehendes Lösen in Pulverform in die Gerbfässer gegeben werden. Längere Zeit gelagerte Gerbstoffe der genannten Art lösen sich dann vielfach in der für die Gerbung zur Verfügung stehenden Zeit zu langsam oder nur unvollständig auf. Dadurch kann es zu verzögerten Gerbungen oder zu Fleckenbildungen durch ungelöst gebliebene Gerbstoffteilchen auf den gegerbten Ledern kommen, und der Handelswert der Leder wird dadurch herabgesetzt.

Es wurde nun gefunden, dass pulverförmige Chromgerbstoffe mit einem Formiatgehalt von 1,8–2,6 Mol/Mol Cr_2O_3 und einer Basizität von wenigstens 42%, vorzugsweise etwa 50%, die vor dem Trocknen auf einen Sulfatgehalt von wenigstens 1,8 Mol $\text{SO}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ eingestellt und dann sprühtrocknet worden sind, ihre Löslichkeit auch bei längerer Lagerdauer beibehalten.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher alterungsbeständige sprühtrocknete Chromgerbstoffe mit einem Formiatgehalt von etwa 1,8–2,6 Mol/Mol Cr_2O_3 und einer Basizität von mindestens 42%, welche dadurch gekennzeichnet sind, dass sie einen Sulfatgehalt von mindestens 1,8 Mol $\text{SO}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ aufweisen.

Die eingangs genannten bekannten pulverförmigen Chromgerbstoffe mit einem Formiatgehalt von etwa 2 Mol/Mol Cr_2O_3 und einer Basizität von etwa 50% weisen nur einen Sulfatgehalt von etwa 1,6 Mol $\text{SO}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ auf.

Überraschenderweise hat es sich gezeigt, dass durch die Erhöhung des Sulfatgehaltes vor dem Sprühtrocknen die Löslichkeit dieser Produkte auch bei längerer Lagerung erhalten bleibt.

Die Herstellung der anspruchsgemässen Produkte erfolgt nach an sich bekannten Verfahren (vgl. z.B. Ullmann, Enz. der Techn. Chemie, 4. Aufl. 1975, Bd. 9, S. 614–615). So kann man die bekannten Chromgerbstoffe mit einem Formiatgehalt von etwa 2 Mol Formiat/Mol Cr_2O_3 mit einem Sulfatgehalt von etwa 1,6 Mol $\text{SO}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ vor dem Sprühtrocknen auf einen Sulfatgehalt von wenigstens 1,8 Mol $\text{SO}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ einstellen und dann sprühtrocknen. Man kann aber auch direkt von Chromsulfatgerbstoffen ausgehen und einen Formiatgehalt von 1,8–2,6 Mol Formiat/Mol Cr_2O_3 und einen Sulfatgehalt von wenigstens 1,8 Mol

$\text{SO}_3/\text{Mol Cr}_2\text{O}_3$ mit z.B. Ameisensäure, Natriumformiat oder Calciumformiat unter entsprechender Einstellung der Basizität auf den üblichen Wegen herstellen.

Die gerberischen Eigenschaften der erfindungsgemässen Gerbstoffe unterscheiden sich nicht von denen, der bekannten Formiat-maskierten Gerbstoffe mit einem niedrigeren Sulfatgehalt. Dementsprechend kann die Anwendung der erfindungsgemässen Gerbstoffe in üblicher Weise erfolgen. Die erfindungsgemässen Gerbstoffe können als solche verwendet werden, oder aber auch in Mischung mit Basifizierungsmitteln, wie Magnesiumoxid, Natriumhydrogencarbonat oder Dolomit oder/und mit anderen Maskierungsmitteln, wie z.B. Salzen von Dicarbonsäuren.

Besonders geeignet sind die erfindungsgemässen Chromgerbstoffe für ein Gerbverfahren bei dem durch Vorgerben der gepickelten Blößen mit Chrom(III)-Salzen und Ausgerben mit Chrom(III)-Salzen und säurebindenden Mitteln eine sehr gute Auszehrung der Chrombrühen erreicht wird. Dabei beträgt die insgesamt angebotene Chromoxid-Menge etwa 1,0 bis 1,8%, bezogen auf Blössengewicht, und die Gerbung wird bei einer Flottenlänge $\leq 100\%$ (wiederum bezogen auf Blössengewicht) und bis zu einem End-pH-Wert von $\geq 3,6$ durchgeführt.

Für die Praxis der Lederherstellung besonders wertvolle pulverförmige Chromgerbstoffe mit besonders guter Lagerbeständigkeit hinsichtlich Löslichkeit in Wasser, enthalten etwa 1,8–2,4 Mol Formiat/Mol Cr_2O_3 und 1,8–2,8 Mol $\text{SO}_3/\text{Mol Cr}_2\text{O}_3$ bei einer Basizität von 48–52%.

Anhand der folgenden Beispiele soll die vorliegende Erfindung noch näher erläutert werden. Die %-Angaben beziehen sich bei den Zusammensetzungen auf Gew.-%.

Beispiel 1

5000 kg Chromsulfatlauge mit einem Gehalt von 11% Cr_2O_3 , 14,4% SO_3 , 11,2% Na_2O und 6,8% Ameisensäure werden in einem Sprühtrockner bei 200 °C Eintrittstemperatur und 90 °C Austrittstemperatur getrocknet. Das getrocknete Produkt enthält 21,5% Cr_2O_3 , 13,3% Ameisensäure (2,0 Mol Ameisensäuren/Mol Cr_2O_3) und 2,5 Mol $\text{SO}_3/\text{Mol Cr}_2\text{O}_3$ bei einer Basizität von 50%. Der ungelöste Rückstand beträgt bei sofortiger Prüfung 0% und nach 30 Tagen Schnellalterung 0,1%.

Im Vergleich hierzu liegt bei einem Produkt mit 30% Cr_2O_3 , 20% Ameisensäure (2,2 Mol Ameisensäure/Mol Cr_2O_3), 1,57 Mol $\text{SO}_3/\text{Mol Cr}_2\text{O}_3$ und einer Basizität von 50% unter gleichen Bedingungen wie oben getrocknet der ungelöste Rückstand bei sofortiger Prüfung bei 1% und nach 30 Tagen Schnellalterung bei 24%.

Die Schnellalterung und die Prüfung der Löslichkeit werden wie folgt beschrieben durchgeführt. Das getrocknete Produkt wird unter Verschluss in einem Trockenschrank bei 50 °C über einen Zeitraum von 30 Tagen gelagert. Zur Prü-

fung der Löslichkeit werden 20 g des frischen bzw. des so gealterten Produktes mit 200 ml Wasser versetzt und während 1 Stunde bei Raumtemperatur unter Schütteln gelöst. Danach wird der Rückstand durch Filtrieren über eine Filternutsche gewichtsmässig bestimmt.

Beispiel 2

2,2 kg Chromsulfatlauge mit einem Gehalt von 13% Cr_2O_3 , 12,6% SO_3 , 6,4% Na_2O und 8,7% Ameisensäure werden in einem Sprühtrockner bei 190 °C Eintrittstemperatur und 120 °C Austrittstemperatur getrocknet. Das getrocknete Produkt enthält 28% Cr_2O_3 , 18,7% Ameisensäure (2,2 Mol Ameisensäure/Mol Cr_2O_3) und 1,85 Mol SO_3 /Mol Cr_2O_3 bei einer Basizität von 50%. Der ungelöste Rückstand beträgt bei sofortiger Prüfung 0% und nach 30 Tagen Schnellalterung 2%.

Die Schnellalterung und die Prüfung der Löslichkeit werden wie in Beispiel 1 beschrieben durchgeführt.

Beispiel 3

2,2 kg Chromsulfatlauge mit einem Gehalt von 12% Cr_2O_3 , 13,3% SO_3 , 7,2% Na_2O und 7,9% Ameisensäure werden in einem Sprühtrockner bei 190 °C Eintritts- und 110 °C Austrittstemperatur getrocknet. Das getrocknete Produkt enthält 26,4% Cr_2O_3 , 17,4% Ameisensäure (2,2 Mol Ameisensäure/Mol Cr_2O_3) und 2,1 Mol SO_3 /Mol Cr_2O_3 bei einer Basizität von 50%. Der ungelöste Rückstand beträgt bei sofortiger Prüfung 0%, nach 30 Tagen Schnellalterung 0,2%.

Die Schnellalterung und die Prüfung der Löslichkeit wird wie in Beispiel 1 beschrieben durchgeführt.

Beispiel 4

2,2 kg Chromsulfatlauge mit einem Gehalt von 11,1% Cr_2O_3 , 12,2% SO_3 , 8,2% Na_2O und 7,3% Ameisensäure werden in einem Sprühtrockner bei 190 °C Eintritts- und 110 °C Austrittstemperatur getrocknet. Das getrocknete Produkt enthält 24,4% Cr_2O_3 , 16% Ameisensäure (2,2 Mol Ameisensäure/Mol Cr_2O_3) und 2,4 Mol SO_3 /Mol Cr_2O_3 bei einer Basizität von 50%. Der ungelöste Rückstand beträgt bei sofortiger Prüfung 0% und nach 30 Tagen Schnellalterung 0,3%.

Die Schnellalterung und die Prüfung der Löslichkeit wird wie in Beispiel 1 beschrieben durchgeführt.

Beispiel 5

2,5 kg Chromsulfatlauge mit einem Gehalt von 8,1% Cr_2O_3 , 12,3% SO_3 , 11,4% Na_2O und 4,4% Ameisensäure werden in einem Sprühtrockner bei 190 °C Eintritts- und 120 °C Austrittstemperatur getrocknet. Das getrocknete Produkt enthält 20,5% Cr_2O_3 , 11,2% Ameisensäure (1,8 Mol Ameisensäure/Mol Cr_2O_3) und 2,9 Mol SO_3 /Mol Cr_2O_3 bei einer Basizität von 50%. Der ungelöste Rückstand beträgt bei sofortiger Prüfung 0% und nach 30 Tagen Schnellalterung 0,1%.

Die Schnellalterung und die Prüfung der Löslichkeit wird wie in Beispiel 1 beschrieben durchgeführt.

Beispiel 6

2,5 kg Chromsulfatlauge mit einem Gehalt von 7,8% Cr_2O_3 , 11,9% SO_3 , 11,9% Na_2O und 4,7% Ameisensäure werden in einem Sprühtrockner bei 190 °C Eintritts- und 120 °C Austrittstemperatur getrocknet. Das getrocknete Produkt enthält 20% Cr_2O_3 , 12% Ameisensäure (2,0 Mol Ameisensäure/Mol Cr_2O_3) und 2,9 Mol SO_3 /Mol Cr_2O_3 bei einer Basizität von 54%. Der ungelöste Rückstand beträgt bei sofortiger Prüfung 0% und nach 30 Tagen Schnellalterung 0,1%.

Die Schnellalterung und die Prüfung der Löslichkeit wird wie in Beispiel 1 beschrieben durchgeführt.

Patentansprüche

1. Pulverförmige sprühgetrocknete Chromgerbstoffe mit einem Formiatgehalt von etwa 1,8–2,6 Mol Formiat/Mol Cr_2O_3 und einer Basizität von mindestens 42%, dadurch gekennzeichnet, dass sie einen Sulfatgehalt von mindestens 1,8 Mol SO_3 /Mol Cr_2O_3 aufweisen.

2. Chromgerbstoffe gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass deren Basizität etwa 50% beträgt.

3. Chromgerbstoffe gemäss einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie einen Sulfatgehalt von 1,8 bis 2,8 Mol SO_3 /Mol Cr_2O_3 aufweisen.

Revendications

1. Substances de tannage au chrome en poudre, séchées par pulvérisation, ayant une teneur en formiate d'environ 1,8–2,6 moles de formiate/mole de Cr_2O_3 et une basicité d'au moins 42%, caractérisées en ce qu'elles présentent une teneur en sulfate d'au moins 1,8 mole de SO_3 /mole de Cr_2O_3 .

2. Substances de tannage au chrome suivant la revendication 1, caractérisées en ce que leur basicité s'élève à environ 50%.

3. Substances de tannage au chrome suivant la revendication 1 ou 2, caractérisées en ce qu'elles présentent une teneur en sulfate de 1,8 à 2,8 moles de SO_3 /mole de Cr_2O_3 .

Claims

1. Pulverulent spray dried chrome tanning agents having a formate content of from ca. 1.8 to 2.6 mol formate/mol Cr_2O_3 and a basicity of at least 42%, characterised in that they have a sulphate content of at least 1.8 mol SO_3 /mol Cr_2O_3 .

2. Chrome tanning agents according to Claim 1, characterised in that the basicity thereof is ca. 50%.

3. Chrome tanning agents according to one of the Claims 1 or 2, characterised in that they have a sulphate content of from 1.8 to 2.8 mol SO_3 /mol Cr_2O_3 .