

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

Anmeldenummer: 80106296.9

Int. Cl.³: **C 14 C 1/00**
C 14 C 3/00

Anmeldetag: 16.10.80

Priorität: 24.10.79 DE 2942858

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
10.06.81 Patentblatt 81/23

Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft**
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen(DE)

Erfinder: **Lassen, Knud**
Albrecht-Duerer-Strasse 8
D-6840 Lampertheim(DE)

Erfinder: **Knaflitz, France**
Taunusstrasse 28
D-6710 Frankenthal(DE)

Erfinder: **Leppmeier, Franz Dr.**
Rusiconstrasse 47
D-6700 Ludwigshafen(DE)

54 Verfahren zur Verminderung der Reibung bei Nassprozessen der Lederherstellung.

57 In der Praxis der Lederherstellung werden im Zuge der Rationalisierung immer größere Gefäße und immer kürzere Flotten für die Naßprozesse verwendet, wodurch die Reibung der Häute und Felle an den Gefäßwänden und aneinander zunimmt. Dadurch kommt es immer häufiger zu mechanischen Beschädigungen der Rohware, und wegen Verwicklung der Häute zu schlechterer Verteilung der Chemikalien. Dem hilft die Erfindung ab, indem pro Liter Flotte 0,05 bis 2 g eines wasserlöslichen Polymeren mit einem K-Wert nach Fikentscher von über 150 als Gleitmittel eingesetzt werden.

EP 0 029 906 A1

Verfahren zur Verminderung der Reibung bei Naßprozessen
der Lederherstellung

5 In der Praxis der Lederherstellung werden im Zuge der Rationalisierung immer größere Gefäße und immer kürzere Flotten für die Naßprozesse verwendet, wodurch die Reibung der Häute und Felle an den Gefäßwänden und aneinander zunimmt. Dadurch kommt es immer häufiger zu mechanischen Beschädigungen der Rohware, und wegen Verwicklung der Häute zu schlechterer Verteilung der Chemikalien.

15 Es wurde daher schon versucht, die Reibung durch Zugabe von Gleitmitteln zu vermindern; z.B. werden für diesen Zweck, besonders in den USA, bei der Gerbung und Nachgerbung Produkte auf Basis von natürlichen Phyllosilikaten (Silikate mit Schichtstruktur) eingesetzt. Sie führen jedoch häufig zu Schwierigkeiten beim Färben des Leders.

20 Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein inertes, d.h. bei keinem Arbeitsgang der Lederherstellung störendes Gleitmittel für die Naßprozesse, insbesondere für die Weiche und den Äscher, zu entwickeln. Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren gemäß den Ansprüchen gelöst.

25 Mit Naßprozessen sind Arbeitsgänge in der Wasserwerkstatt von der Weiche über den Äscher, die Entkalkung, den Pickel, die Gerbung, die Nachgerbung bis zur Färbung gemeint.

30 Als erfindungsgemäß einzusetzende wasserlösliche Polymere sind in erster Linie carboxylgruppenhaltige Polymere geeignet, beispielsweise Polymerisate der Acrylsäure, Methacrylsäure, partiell verseifte Poly-(meth-)acrylester,

35 BR/sk

Jeweils partiell verseiftes Poly-(meth-)acrylnitril oder Poly-(meth-)acrylamid, Carboxymethylcellulose, Copolymerisate des Maleinsäureanhydrids mit copolymerisierbaren Monomeren, wie Styrol; Vinylisobutyläther; Äthylen; 1-Olefinen, wie Isobuten, wobei die Anhydridgruppen des Polymerisates hydrolysiert und die entstandenen Carboxylgruppen durch Basen neutralisiert sind. Weniger bevorzugt, aber auch geeignet sind wasserlösliche Hochpolymere ohne Carboxylgruppen, beispielsweise Poly-(meth-)acrylamid, Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Polyäthylenoxid, kationische, d.h. Aminogruppen enthaltende Poly-(meth-)acrylester, beispielsweise Acryloyloxyäthyl-diäthylamin sowie von sämtlichen genannten Monomeren mit und ohne Carboxylgruppen die Copolymerisate untereinander und mit anderen, copolymerisierbaren Monomeren in solchen Mengen, daß die Polymerisate noch ausreichend wasserlöslich sind (mindestens 2 g/l). Bei reinmineralisch (kationisch) gegerbtem Leder werden kationische und nichtionische wasserlösliche Polymere bevorzugt.

Die Polymeren kommen in Konzentrationen von 0,05 bis 2, vorzugsweise 0,2 bis 1,7 g/l zur Anwendung. Darunter ist die Wirkung zu gering; andererseits ist mehr nicht nötig und auch nicht wünschenswert, weil das Gleitmittel später wieder ausgewaschen werden muß und das Abwasser belastet.

Entscheidend für die Eignung der Polymeren im Sinne der Erfindung ist (neben ihrer ausreichenden Wasserlöslichkeit) deren Molekulargewicht. Dieses wird hier gemessen durch den K-Wert nach H. Fikentscher, Cellulosechemie 13 (1932), Seiten 58 bis 64 und 71 bis 74, und zwar in 1 %iger Konzentration in einer 5 %igen Kochsalzlösung bei 20°C. Er soll mehr als 150, vorzugsweise 180 bis 250 betragen. Polymere mit niedrigeren K-Werten geben nicht oder (in-

Folge Absorption durch die Haut) nur vorübergehend den gewünschten Gleiteffekt, solche mit wesentlich höheren K-Werten sind in der Regel schwer herstellbar.

- 5 Gemäß der FR-PS 1 415 763 wird Polyacrylsäure mit einer Engler-Viskosität bei 25°C in 20 %iger wäßriger Lösung von 1 bis 50, vorzugsweise 2 bis 8, beim Pickeln und Gerben mitverwendet. Eine Verminderung der Reibung der Häute ist dort nicht erwähnt, dazu wäre das Molekulargewicht der Polyacrylsäure auch viel zu gering.

- 10 Das gleiche gilt für die quaternäre Ammoniumsalze enthaltenden Copolymerisate der Acrylsäure, die gemäß DE-OS 19 30 225 beim Behandeln, insbesondere beim Gerben von Häuten mitverwendet werden und eine Engler-Viskosität bei 20°C in 20 %iger wäßriger Lösung von 1,2 bis 2,5 bzw. Molekulargewichte von 1000 bis 50.000 aufweisen.

- 20 Die Molekulargewichte der erfindungsgemäß einzusetzenden wasserlöslichen Polymeren liegen in der Größenordnung von Millionen. 20 %ige Lösungen von ihnen sind nicht mehr handhabbar. Schon bei etwa 1 % ist die Lösung im allgemeinen viskos und daher im Sinne der Erfindung nicht mehr brauchbar. Die Ansprüche basieren auf dem K-Wert und nicht auf dem Molekulargewicht, weil ersterer unvergleichlich viel einfacher und sicherer zu bestimmen ist.

- 25 30 Mit einem derartigen Zusatz werden über die gewünschte Gleitwirkung und damit über die Vermeidung von Scheuerstellen und Falten hinaus noch zusätzliche Vorteile erzielt:

1. sehr feinporiges, geschlossenes, glattes Narbenbild;
2. obwohl das Gleitmittel nach dem Äschern entfernt werden muß, damit die weitere mechanische Bearbeitung nicht erschwert wird, können die Spülvorgänge verkürzt werden (Wasser- und Zeiteinsparung);
3. die Blößen sind sauberer, Färbungen werden brillanter und egal;
4. die Sedimentation von Feststoffen im Abwasser wird beschleunigt;
5. beim Gerben wird als indirekte Folge der Verbesserung des Gleitens eine bessere Chemikalienverteilung und langsamerer Temperaturanstieg und damit eine bessere Lederqualität erreicht;
6. bei modernen Gefäßen (Y-Gefäße und Mischer) wird ein Verwickeln der Häute und Felle weitgehend vermieden;
7. bei der Nachgerbung, besonders von dünnen Ledern, können die Fässer ohne Gefahr des Verknotens der Leder stärker beladen werden;
8. der Abfall durch Zerreißen wird vermindert, also das Rendement verbessert;
9. Der Energieaufwand zum Rotieren der Fässer wird vermindert.

25

30

35

Beispiel 1

Weichen von Rindhäuten im Mischer

Prozentangaben bezogen auf das Salzgewicht

- 5 100 % Wasser, 25 bis 28°C
 0,2 % einer 25 %igen Lösung des Natriumsalzes eines
 Copolymerisates aus 36 Gew.-Teilen Acrylsäure
 und 64 Gew.-Teilen Acrylamid vom K-Wert 220
 30 min walken, dann über Nacht:
10 5 min walken/2 Std. ruhen.

Keine Verwicklung der Häute im vollbeladenen Mischer und
beim Entladen desselben.

15 Beispiel 2

Weiche von getrockneten Ziegenfellen im Faß

Prozentangaben bezogen auf das Trockengewicht

Vorweiche:

- 20 400 % Wasser, 30°C
 0,4 % Natronlauge 50 %ig,
 2 Std. ruhen,
 5 min walken, 2 Std. ruhen, Flotte ablassen.

25 Hauptweiche:

- 400 % Wasser, 28°C
 0,2 % Natronlauge 50 %ig, 0,8 % einer 25 %igen Lösung
30 des Natriumsalzes eines Copolymerisates von
 70 Gew.-Teilen Acrylsäure und 30 Gew.-Teilen
 Acrylamid vom K-Wert 200;
 30 min walken, dann über Nacht 10 min walken/1 Std.
 ruhen.

35

Kein Verfilzen der Haare, dadurch bessere Weichwirkung,
leichteres Entladen der Häute.

Beispiel 3

5 Äscher für Rindhäute im Faß

Prozentangaben bezogen auf das Salzgewicht

- | | | |
|----|-------|--|
| | 150 % | Wasser, 28°C |
| | 2,0 % | Natriumsulfid, 60 %ig |
| 10 | 1,0 % | Natriumsulfhydrat (NaHS), 98 %ig |
| | 3 % | Kalkhydrat |
| | 0,4 % | der 25 %igen Polymerlösung von Beispiel 1
(36 Teile Acrylsäure, 64 Teile Acrylamid,
Natriumsalz, K= 220) |
| 15 | | 30 min walken, dann über Nacht 10 min
walken/2 Std. ruhen. |

- Gegenüber einem Äscher ohne den erfindungsgemäßen Zusatz
sind die Chemikalien besser verteilt, dadurch bessere
- 20 Lederqualität (Verminderung der schlechten Enthaarung in
der Schultergegend); der Energieverbrauch beim Rotieren
der Fässer ist geringer; die Bildung von Scheuerstellen
und "falschen Rücken" wird weitgehend vermieden, auch das
Einrollen bei der Verarbeitung von Hälften tritt nicht
- 25 mehr auf; schließlich sind die Blößen deutlich sauberer,
obwohl Spülzeit und Spülwasserverbrauch geringer sind
als sonst üblich.

30

35

Beispiel 4

Hauptweiche und Äscher für Rindhäute im Mixer
 Prozentangaben bezogen auf das Salzgewicht:

- 5
 70 % Wasser, 30°C
 0,4 % Soda
 0,3 % einer 30 %igen Lösung eines Polymerisates aus
 75 Gew.-Teilen Acryloyloxyäthyl-diäthyl-ammonium-
 10 sulfat und 25 Gew.-Teilen Acrylamid vom K-Wert 220
 30 min walken bei 6 Upm
 5 Stunden walken bei 2 Upm
 + 2 % Natriumsulfid 60 %ig
 1 % Natriumsulfhydrat 30 %ig
 15 10 min walken bei 6 Upm
 + 2 % Kalkhydrat
 1 Std. walken bei 4 Upm, dann über Nacht:
 10 min walken/2 Std. ruhen.
- 20 Auch hier treten keine Scheuerstellen und kein Verwickeln
 der Häute auf, auch nicht bei voller Beladung des Mixers;
 die Chemikalienverteilung ist verbessert, der Energieauf-
 wand für das Rotieren der Fässer vermindert. Das Spülen
 kann abgekürzt werden.

25

Beispiel 5

Äscher für Kleintierfelle im Faß

Prozentangaben bezogen auf das Streckgewicht

- 30 200 % Wasser 25°C
 2,5 % Natriumsulfid 60 %ig
 4 % Kalkhydrat
 0,2 % eines Polyäthylenoxids vom K-Wert 230
 1 Std. walken, dann über Nacht:
 35 5 min walken/1 Std. ruhen.

Die Blößen sind schneller durchgeäschert, glatter und haben einen feineren Narben als bei einem Äscher ohne den erfindungsgemäßen Zusatz. Auch das Spülen geht schneller.

5 Beispiel 6

Chromgerbung von Rindhäuten im 3-Kammer-Gefäß

Prozentangaben bezogen auf das Blößengewicht

Pickel, Gerbung:

- | | | |
|----|---------|---|
| 10 | 80 % | Wasser 25°C |
| | 8 % | Kochsalz |
| | 1 % | Natriumformiat |
| | | 10 min walken |
| | + 0,4 % | einer 25 %igen Lösung eines Copolymerisates von |
| 15 | | 65 Gew.-Teilen Acrylamid und 35 Gew.-Teilen |
| | | Acryloyloxiäthyl-diäthylammoniumsulfat vom |
| | | K-Wert 220 |
| | 1,2 % | Schwefelsäure, 10 %ig |
| | | 2 Std.: 5 min walken/1 Std. ruhen |
| 20 | + 6 % | Chromsulfat 50 % basisch, |
| | | 30 % Cr ₂ O ₃ |
| | | 5 Std.: 5 min walken/1 Std. ruhen. |

- Die Temperatur steigt auch bei voller Beladung geringer als ohne den erfindungsgemäßen Zusatz; die Leder verwickeln sich nicht und weisen ein glatteres und geschlosseneres Narbenbild auf.

Beispiel 7

- 30 Nachgerbung von Polsterleder 1,2 mm im Faß
- Prozentangaben berechnet auf Chromfalzgewicht
- Waschen:

300 % Wasser, 35°C 10 min., Flotte ablassen

Entsäuerung:

- 5 200 % Wasser, 35°C
 1 % Natriumformiat
 1 % Natriumbicarbonat 1 Std., Flotte ablassen

Nachgerbung:

10

- 200 % Wasser 40°C
 1 % anionischer handelsüblicher Farbstoff,
 20 min

15

- + 0,3 % der 25 %igen wäßrigen Lösung eines Copoly-
 merisates aus 64 Gew.-Teilen Acrylamid und
 36 Gew.-Teilen Acrylsäure vom K-Wert 240
 5 % Mimosaextrakt, Pulver
 5 % handelsüblicher, phenolischer synthetischer
 Gerbstoff

20

- 1 Std. bewegen
 +10 % anionischer Licker, 80 %ig
 1 Std. bewegen.

25

Keine Verwicklungsgefahr bei voller Beladung; weniger
 Abrißstücke, dadurch bessere Flächenausbeute; egalere
 Färbung durch gleichmäßigere Chemikalienverteilung.

30

35

Beispiel 8

Pflanzliche Gerbung vorgegerbter ungespaltener Häute
im Faß

Prozentangaben bezogen auf das Blößengewicht

5

Ausgerbung:

- | | | |
|----|--------|------------------------------|
| | 30 % | Wasser 25°C |
| | 1 % | Fettlicker 80 %ig |
| 10 | 10 % | Quebrachoextrakt, Pulver |
| | | 30 min |
| | +10 % | Quebrachoextraktpulver |
| | 10 % | Kastanienholzextraktpulver |
| | 0,05 % | Polyacrylamid vom K-Wert 240 |
| 15 | | 12 Std. walken. |

Es bilden sich kaum Scheuerstellen oder "falsche Rücken";
die Temperatur steigt nur schwach an; die Chemikalienver-
teilung ist besser und die Lederfarbe heller als ohne den
20 erfindungsgemäßen Zusatz.

25

30

35

Patentansprüche

1. Verfahren zur Verminderung der Reibung bei Naßprozessen der Lederherstellung durch Zusatz von Gleitmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man als Gleitmittel pro Liter Flotte 0,05 bis 2 g eines wasserlöslichen Polymeren mit einem K-Wert nach Fikentscher von >150 einsetzt.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man carboxylgruppenhaltige Polymere einsetzt.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0029906

Nummer der Anmeldung
EP 80 10 6296

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 3)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
DA	<u>FR - A - 1 415 763</u> (PROGIL)	1,2	C 14 C 1/00 3/00
DA	<u>DE - A - 1 930 225</u> (PROGIL)	1,2	
A	<u>DE - A - 1 469 727</u> (BAYER)	1,2	

			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 3)
			C 14 C 1/00 3/00 D 06 P 3/30 3/32
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: mündliche 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
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	29-01-1981	GIRARD	