

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: 85106854.4

51 Int. Cl.⁴: **C 14 C 1/08**
C 14 C 3/28

22 Anmeldetag: 03.06.85

30 Priorität: 08.06.84 DE 3421305

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
15.01.86 Patentblatt 86/3

84 Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR IT NL

71 Anmelder: Benckiser-Knapsack GmbH
Dr. Albert-Reimann-Strasse 2
D-6802 Ladenburg(DE)

72 Erfinder: Oehler, Hans
Continentalstrasse 3
D-6832 Hockenheim(DE)

72 Erfinder: Schmidt, Rudolf
Wonnegaustrasse 7
D-6520 Worms 28(DE)

74 Vertreter: Patentanwälte Zellentin
Zweibrückenstrasse 15
D-8000 München 2(DE)

54 **Verfahren zur Schnellgerbung von Leder und Vorgerbemittel zur Durchführung des Verfahrens.**

57 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Schnellgerbung von Leder, wobei geäscherte Blößen vor einer vegetabilen Hauptgerbung vorpräpariert werden. Das Vorpräparieren wird erfindungsgemäß mit einer Mischung aus wasserlöslichen Polyphosphaten mit anorganischen wasserlöslichen Salzen vorgenommen. Die Erfindung betrifft auch Vorgerbemittel, welche eine Mischung aus wasserlöslichen Polyphosphaten und wasserlöslichen anorganischen Salzen enthalten.

-|-

Benckiser-Knapsack GmbH
D-6802 Ladenburg

3. Juni 1985
Eu 85 385

1

5

"Verfahren zur Schnellgerbung von Leder und Vorgerbmittel zur Durchführung des Verfahrens"

10

15

20

25

30

Die vegetabile Schnellgerbung von Bodenledern ist schon seit langer Zeit bekannt und hat sich aus dem Bedürfnis ergeben, die bis dahin sehr lange Gerbdauer einer Altgruben- gerbung von ca. einem Jahr und noch länger drastisch abzu- kürzen. Dabei mußten aber neben einer andersartigen Techno- logie auch die Gerbmittel modifiziert werden. Die Gerbmit- tel mußten besser wasserlöslich gemacht werden und möglichst auch kaltlöslich sein. Mit der Technologie der Trockenger- bung, d.h. mit nur ganz geringen Flottenmengen und einer Faß- behandlung ist es möglich, eine relativ rasche Gerbstoff- durchdringung der Blößen zu erreichen. Voraussetzung und dringende Empfehlung ist jedoch, die Blößen vor der vegeta- bilen Hauptgerbung mit synthetischen Gerbstoffen zu präpa- rieren. Durch diese sogenannten Syntane werden Bindungsstel- len für die pflanzlichen Gerbstoffe vorübergehend besetzt, so daß die pflanzlichen Gerbstoffe nicht spontan an die Haut anfallen und deren obere Schichten derart zusetzen kön- nen, daß eine weitere Diffusion der Gerbstoffe ins Haut- innere unmöglich gemacht wird. Man spricht dann von einer Totgerbung.

Bei einer Trockengerbung im Faß ist die Durchgerbung nach der Zugabe der vegetabilen Gerbstoffe im allgemeinen nach

1 8 bis 16 Stunden erreicht. Danach werden die Leder noch
feucht abgelagert, um eine bessere Gerbstoffbindung in
einer Zeitreaktion zu ermöglichen. Die Gerbstoff-Fixierung
ist neben den äußeren qualitativen Ledereigenschaften ein
5 wichtiges Kriterium, da bei mangelhafter Fixierung, analy-
tisch erfaßbar, der Zahlenwert der auswaschbaren Stoffe über
die geforderten Richtlinien hinaus zu hoch ausfällt. Allge-
mein sollen die auswaschbaren Bestandteile, wozu neben den
nichtfixierten Gerbstoffen auch mineralische Bestandteile
10 hinzukommen, nicht mehr als 10% des wasserfreien Fertigle-
ders ausmachen. Hochliegende Auswaschverluste hingegen
schließen die für sehr gute Lederqualität bekannten Altgru-
bengerbungen aus. (Grassmann, Handbuch der Gerbereichemie
und Lederfabrikation, III. Bd., 1. Teil, 2. Aufl., S. 1396).

15 Da aber als zwangsläufige Begleiterscheinung einer jeden
Schnellgerbung die Verwendung von relativ gut löslichen
Gerbstoffen und auch Syntanen bis dato unerläßlich scheint,
muß wegen der nicht besser erreichbaren Bindung der Gerb-
20 stoffe an die Haut der Verfahrensschritt der Fixierung se-
parat an die Hauptgerbung angeschlossen werden. Dies ge-
schieht am wirkungsvollsten durch eine Behandlung mit ka-
tionischen Stoffen, z.B. mit organischen Kondensationspro-
dukten oder mit bestimmten Metallsalzen. Eine weitere Mög-
25 lichkeit wäre, durch oftmaliges Spülen die nicht weiter
bindungsfähigen Gerbstoffanteile weitgehendst aus dem Leder
zu waschen (Grassmann, Handbuch der Gerbereichemie und
Lederfabrikation, III. Bd., 1. Teil, 2. Aufl., S. 1398).
Dies würde aber sehr hohe Wasser/Abwasserkosten mit sich
30 bringen, sowie zu große Gerbstoffverluste und entsprechend
verringerte Lederqualitäten bedeuten. Bei der Fixierung
spielt auch der pH-Wert eine Rolle, zumindest für eine
momentane Fixierung. Mit sinkendem pH-Wert flocken die im
Lederinnern befindlichen ungebundenen Gerbeextrakt- oder
35 Gerbstoffteilchen aus und sperren sich mehr oder weniger
im Fasergefüge fest, ohne dabei eine chemische Bindung mit

- 1 dem oberflächlich bereits reichlich mit Gerbstoff abgesättig-
ten Fasermaterial eingehen zu können. Bindungsmöglichkeiten
wären gegebenenfalls noch im innersten Feinbau vorhanden,
jedoch kommt der Gerbstoff da nicht hin, schon gar nicht im
5 angesäuerten pH-Bereich. Der lediglich zwischen den Leder-
fasern abgelagerte, nicht gebundene Gerbeextrakt läßt sich
also mit Wasser wieder auswaschen. Leder, das in fertigem
Zustand seinen Stand, seine Festigkeit und Härte lediglich
einer solchen Extrakteinlagerung, nicht dagegen der norma-
10 len wirklichen Gerbung verdankt, verliert seine Festigkeit
beim Dampfmachen, beim Tragen in der Nässe, die Sohlen tre-
ten sich breit und fransen aus. Entsprechend ist eine über
ein gewisses Maß hinausgehende Einlagerung solcher aus-
waschbarer Substanzen nichts anderes als eine künstliche
15 Beschwerung zur Erhöhung des meist nach Gewicht verkauften
Leders und die Vortäuschung einer beim Gebrauch in Wirk-
lichkeit nicht vorhandenen Lederqualität (Stather, Gerberei-
chemie und Gerbereitechnologie, III. Aufl., S. 329).
- 20 Eine durch Ansäuerung verbesserte, letztendlich auch nicht
ausreichende Fixierung am Ende der Gerbung kann logischer-
weise nur dann durchgeführt werden, wenn das Hauptmaterial
insgesamt vom Gerbstoff schon durchdrungen ist und die
Gerbflotte somit schon gut ausgezehrt ist. Säuert man zu
25 stark oder zu früh an, so führt dies zu Verstopfungen der
Diffusionswege im Leder, so daß eine Totgerbung resultiert
(Grassmann, Handbuch der Gerbereichemie und Lederfabrika-
tion, III. Bd., 1. Teil, 2. Aufl., S. 1159). In der Praxis
hat sich also ein pH-Wert eingespielt, der bei zusätzlicher
30 Behandlung der Blößen durch ein Syntan vor der Hauptger-
bung bei 3,5 bis 4,0 liegt, wobei eine unterste Grenze von
3,0 nicht ohne die oben bereits geschilderten Probleme her-
vorzurufen unterschritten werden darf. Die Durchreaktion
des Gerbstoffes mit der Haut wird dabei mit sinkendem pH-
35 Wert immer schwieriger, besonders wenn eine pH-Erniedrigung
mit Mineralsäuren bewerkstelligt wird (Stather, Gerberei-
chemie und Gerbereitechnologie, 3. Aufl., S. 342).

1 Es stellte sich deshalb die Aufgabe, ein Gerbverfahren zu
finden, durch das eine raschere und vollständigere Durch-
dringung und Bindung der vegetabilen Gerbstoffe an das
Hautmaterial bewirkt wird.

5

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe durch die im Anspruch 1
enthaltenen Maßnahmen gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen
der Erfindung sind den Unteransprüchen zu entnehmen.

10 Mit der erfindungsgemäßen Vorbehandlung wurde nun zur aller-
größten Überraschung gefunden, daß entgegen der in der Fach-
literatur allgemein herrschenden Auffassung bei viel nie-
drigeren pH-Werten durchaus pflanzlich gegerbt werden kann.
Dabei tritt zutage, daß bei der Analyse von erfindungsge-
15 mäß behandelten Ledern die mit Wasser auswaschbaren Be-
standteile sehr niedrig sind. Die Zahlenwerte geraten so-
gar in die gleichen Größenordnungen, wie sie von Analyse-
daten altgrubengegerbter Leder bekannt sind, so daß der Zah-
lenwert der auswaschbaren Bestandteile nunmehr kein eindeu-
20 tiges Merkmal dafür ist, ob ein Leder durch eine Schnell-
gerbung oder durch eine Altgrubengerbung gefertigt wurde.
Die Zahlenwerte lassen auf sehr hohe Durchreaktion und
Gerbstoffbindung schließen, die sonst nur durch eine sehr
lange Gerbzeit erreichbar sind (Stather, Gerbereichemie
25 und Gerbereitechnologie, 3. Aufl., S. 346) und die mit den
bisherigen Verfahren durch eine Gerbung alleine nicht er-
reicht wurden.

Allgemein wird die Fixierung pflanzlicher Gerbstoffe auch
30 durch erhöhte Temperatur am Ende der Gerbung erreicht. Die
notwendige Temperaturerhöhung ergibt sich durch Reibung
der Lederstücke untereinander im Laufe der Walkdauer zwangs-
läufig. Erfindungsgemäß vorbehandelte Leder bedürfen jedoch
keiner langen Laufzeiten bis zur Durchgerbung, so daß die
35 Gerbung zweckmäßig schon bei höherer Temperatur zu Anfang
der Gerbphase begonnen werden kann. Dadurch ist - parallel

1 zur Gerbstoffdurchdringung - schon nach wenigen Stunden die
Durchgerbung und die nötige Endtemperatur erreicht. Eine
Laufzeitverlängerung über die Durchgerbedauer hinaus zwecks
Erzielung einer bestimmten Endtemperatur wird dadurch hin-
5 fällig, wodurch das Leder weniger Reibung erfährt und mehr
geschont wird.

Auch äußerlich sind erfindungsgemäß behandelte Leder von
hoher Qualitätsgüte und zeichnen sich durch eine kompakte
10 Festigkeit aus. Die Auszehrung der Gerbstoffe in den gerin-
gen Flottenmengen von Trockengerbungen geht so weit, daß
am Gerbungsende in der Regel eine Dichte von 12° bis 18° Bé
vorliegt. Da nach der Gerbung von erfindungsgemäß vorbehan-
15 delten Ledern eine Dichte der Pestbrühe von unter 10° Bé
vorliegt, ist auch hier ein weiterer wirtschaftlicher Vor-
teil zu sehen. Bei den resultierenden Analysenergebnissen
brauchen mittels erfindungsgemäß vorbehandelt hergestellte
Leder nicht weiterhin fixiert zu werden, was wiederum Ar-
beitgänge und Kosten spart. Die erfindungsgemäße Vorbe-
20 handlung selbst ist vom Chemikalieneinsatz und technologi-
schen Aufwand her viel einfacher als bisherige Vorbehand-
lungen, wobei sich noch der Verfahrensschritt der Teil- oder
Vollentkalkung erübrigt.

25 Wasserlösliche Phosphate im Sinne dieser Erfindung sind vor-
zugsweise mit Alkalien, insbesondere Natriumionen, ganz
oder teilweise neutralisierte Polyphosphorsäuren, die 2
bis 1000, insbesondere 4 bis 100 und bevorzugt 10 bis 40
Phosphorsäureeinheiten enthalten. Durch die nicht neutra-
30 lisierte Phosphorsäure zusammen mit einem Zusatz weiterer
organischer Säuren, insbesondere Citronensäure, Ameisen-
säure oder Mineralsäuren, insbesondere Schwefelsäure, Na-
triumbisulfat oder Salzsäure, wird ein pH-Wert der Poly-
phosphatflotte zwischen 1 bis 4,5, bevorzugt 1,5 bis 3,5
35 und insbesondere von 2,0 bis 3,0 eingestellt. Die Polyphos-
phate werden zweckmäßigerweise in einer Menge von 0,5 bis

- 1 5 Gewichtsprozent, insbesondere 1,5 bis 3 Gewichtsprozent,
bezogen auf die eingesetzten Blößen eingesetzt.

Die zur Einstellung des gewünschten pH-Wertes dienenden son-
5 stigen Säuren können entweder in einem gesonderten Schritt
vor dem Zusatz der Polyphosphate in die geäscherten Blößen
eingearbeitet werden, wodurch eine vollständige oder teil-
weise Entkalkung bewirkt wird, oder mit oder nach dem Poly-
phosphatzusatz zugesetzt werden, wodurch dann eine gesonder-
10 te Entkalkung entbehrlich wird. Bevorzugt wird ein Teil der
Säure vorher eingearbeitet und in Form der gebildeten Salze
wieder ausgewaschen, wodurch die Blößen bereits teilweise
sauer gestellt werden, und der Rest der Säure zur Einstel-
lung des gewünschten pH-Wertes für die Gerbung nach Einarbei-
15 tung der Polyphosphate zugesetzt. Üblicherweise ist ein Säure-
zusatz von 0,5 bis 3%, vorzugsweise 0,6 bis 1,5% erforder-
lich.

Obwohl üblicherweise ein Salzgehalt der Blößen, der aus der
20 Kalkung stammt, möglichst vor der Gerbung ausgewaschen wird,
hat es sich als notwendig erwiesen, die Polyphosphate zusam-
men mit 1 bis 10 Gewichtsprozent, insbesondere 2,5 bis 3,5
Gewichtsprozent anorganische Salze als Mischung in die Häute
einzuarbeiten. Natriumsulfat und Natriumbisulfat sowie Na-
25 triumchlorid wurden als besonders preiswert bevorzugt, an-
dere gut lösliche Alkali- und Erdalkalisalze sind jedoch
ebenfalls geeignet. Soweit saure Salze verwendet werden,
ist dies natürlich bei der pH-Wert-Einstellung der Flotte
zu berücksichtigen.

30

Die Einarbeitung der Polyphosphate und anorganischen Salze
erfolgt aus relativ konzentrierter Lösung 10 bis 150, vor-
zugsweise 50 bis 100 Gewichtsprozent Wasserzusatz, wiederum
bezogen auf das Gewicht der Blößen, haben sich als besonders
35 vorteilhaft herausgestellt. Die Flotte wird normalerweise
mit Raumtemperatur zugefügt und erwärmt sich durch die Walk-
arbeit im Gerbfäß, kann jedoch zur Beschleunigung der

1 Durchdringung der Häute auch auf 30 bis 40°C erwärmt wer-
den. Aus dem gleichen Grunde erweist sich auch ein Zusatz
von Netzmitteln (0,1 bis 10%) als vorteilhaft. Einarbeitungs-
zeiten von 0,5 bis 2 Stunden sind erforderlich, jedoch kön-
5 nen die Kontaktzeiten ohne Bedenken auch erhöht werden und
die Blößen beispielsweise über Nacht mit der Flotte in Kon-
takt bleiben. Danach wird die an der Oberfläche der Blößen
haftende Polyphosphatflotte ein- bis zweimal mit 50 bis
100% Wasser von 30 bis 40°C abgespült.

10

Die so erhaltenen feuchten Häute werden dann in üblicher
Weise mit vegetabilischen Gerbstoffen (z.B. Quebracho-,
Mimosa-, Eichen-, Kastanien- oder andere Rinden-Pulver)
versetzt, wobei eine Restfeuchte aus der Vorbehandlung oder
15 ein geringer Wasserzusatz von zusammen 10 bis 50%, vorzugs-
weise 20% zur Auflösung der Gerbstoffe dient. Aufgrund der
Vorbehandlung verteilen sich die Gerbstoffe relativ schnel-
ler in den Häuten, so daß nach ca. 4 bis 10 Stunden durch-
gegerbt ist und die Restbrühe fast auf die Gleichgewichts-
20 konzentration der Gerbstoffe abgereichert ist. Solcher Art
bearbeitete Leder weisen bereits ohne zusätzliche Fixierung
nur noch weniger als 10, vorzugsweise ca. 5 bis 7% auswasch-
bare Bestandteile auf, wodurch sie eine ausgezeichnete Naß-
festigkeit erreichen.

25

Die Unterschiede gegenüber dem Stand der Technik sollen an
den folgenden Beispielen deutlicher erläutert werden. Pro-
zentangaben beziehen sich auf Blößengewicht.

30

Die in den Beispielen angeführten Gerbstoffe zur Ausgerbung
variieren etwas in Art bzw. Menge, wodurch ein ganz genau
auf den Zahlenwert bezogener Vergleich nicht angebracht er-
scheint. Ein derart exakter Vergleich erscheint in Anbe-
tracht der Schwankungen bezüglich Gerbstoffart und -menge
35 in den einzelnen Betrieben bei der Herstellung dieser Leder-
art auch deshalb nicht sinnvoll, da auch in den daraus

1 resultierenden Analyseergebnissen entsprechende Schwankun-
gen zu finden sind. Eine Vorbehandlung der Häute - dies gilt
auch für die erfindungsgemäße Vorbehandlung - sollte unein-
geschränkt jede Ausgerbung erlauben. Entscheidend für eine
5 Bewertung ist der Umstand, daß die Analyseergebnisse der
nach erfindungsgemäßer Vorbehandlung hergestellten Leder
nicht nur im unteren Toleranzbereich sich eventuell decken,
sondern daß die Unterschiede enorm groß sind, die bekannten
Grenzwerte deutlich unterschritten werden und von den dem Stand
10 der Technik entsprechenden Verfahren nicht erreicht werden
können.

Beispiel 1 - Gerbung nach dem Stand der Technik

Nach üblichem Verfahren geäscherte Blößen wurden gründlich
15 gewaschen und dann in einer Gerbtrommel ohne Flotte mit
0,5% Ammoniumsulfat und 0,6% einer handelsüblichen Mischung
von Citronensäure und Schwefelsäure bei Raumtemperatur ge-
walkt. Nach 1 Stunde Walkdauer waren die Blößen im Quer-
schnitt zur Hälfte entkalkt. 150% Wasser von 20°C wurden
20 zugesetzt und nach 15 Minuten Walkdauer wurde die Flotte
abgelassen. Eine Spülung mit 150% Wasser und 20°C und einer
Walkdauer von 10 Minuten schloß die Teilentkalkung ab. Da-
nach erfolgte die erste Vorgerbung in 100% Wasser, 20°C,
und 2% eines kondensierten Phosphates, wozu nach 15 Minuten
25 Walkdauer 0,6% Schwefelsäure, 1:5 verdünnt, zugesetzt wurde.

Nach 30 Minuten Laufzeit waren die Außenschichten der Häute
vorgegerbt und die zweite Vorgerbung der alkalischen Innen-
zone wurde durch Zusatz von 1,5% Formalin (40prozentig)
30 erreicht. Nach einer Walkdauer von 4 Stunden wurde die Gerb-
trommel nur noch zeitweise über Nacht bewegt. Am nächsten
Morgen lag ein pH-Gleichgewicht von 4,2 vor. Die Flotte wur-
de abgelassen und die Häute wurden zweimal mit je 150% Was-
ser gewaschen. Danach erfolgte eine dritte Vorgerbung mit
35 5% eines handelsüblichen Syntans bei einer Walkdauer von
1 Stunde in der vom Spülen zuvor verbleibenden Restflotte

1 von ca. 20%, wobei die Temperatur 25 bis 28°C und der pH-
Wert 4,0 betrug. Danach wurden 25% Quebracho (Mittel sul-
fitiert) und 15% Kastanie ASD (versüßt) zugesetzt. Nach
einer Walkdauer von 7 Stunden waren die Leder nahezu durch-
5 gegerbt und wurden fester. Nach Zusatz von 1% eines handels-
üblichen Fettstoffes wurde weiterhin 7 Stunden gewalkt.
Um den Gerbstoff im Leder zu fixieren, wurden 0,5% Ameisen-
säure zugesetzt und weitere 2 Stunden gewalkt. Danach wur-
den die Leder ausgeladen, abgelagert und ohne erneute Fi-
10 xierung fertiggestellt.

Obwohl verschiedene Möglichkeiten zur optimalen Gerbstoff-
aufnahme und -bindung genutzt und mit relativ hohem Aufwand
technisch durchgeführt wurden, wird die Brühe am Ende sol-
15 cher Gerbungen nur auf 14 bis 16° Bé herunter ausgezehrt.
Die Auswaschverluste bei der Analyse solcher Fertigleder
liegen, sofern nicht noch zusätzlich fixiert wird, zwischen
14% und 17%.

20 Beispiel 2 - Gerbung nach dem Stand der Technik

Nach üblichem Verfahren geäscherte Spaltblößen wurden mit
300% Wasser von 30°C in einer Gerbtrommel 15 Minuten lang
gewalkt, danach wurde die Flotte abgelassen.
Zu den Blößen mit einer verbleibenden, minimalen Restflotte
25 wurden 4% einer handelsüblichen Mischung saurer Salze zur
Entkalkung und Sauerstellung von Blößen zugesetzt, sowie
2% Ameisensäure. Nach einer Walkdauer von 4 Stunden wurde
die Gerbtrommel nur noch zeitweise über Nacht bewegt. Die
Blößen waren am Morgen einheitlich schwach sauer und hatten
30 einen pH-Wert von 3,6. Die angesammelte Flotte wurde abge-
lassen. Ohne neue Flotte wurde nun mit 5% eines handels-
üblichen Syntans wie aus Beispiel 1, 90 Minuten gewalkt
und erneut abgelassen. Danach wurde mit 200% Wasser von
30°C 15 Minuten lang gewaschen und die Flotte vollständig
35 abgelassen. pH = 3,8. Nach Zusatz von 15% Wasser von 30°C
($\hat{=}$ ca. 20% Restflotte von Beispiel 1) und 25% Quebracho

1 (sulfitiert) wurde 90 Minuten gewalkt, 15% Kastanie N zu-
gesetzt und weitere 20 Stunden gewalkt. Während dieser Walk-
dauer konnte nach 7 Stunden festgestellt werden, daß die
Brühendichte 13,3° Bé betrug, wobei die Häute völlig durch-
5 gegerbt waren. Nach 20 Stunden Walkdauer betrug die Brühen-
dichte immerhin noch 12,3° Bé. Es darf davon ausgegangen
werden, daß nach einer Gerbdauer von ca. 10 Stunden das
Hautmaterial praktisch keinen Gerbstoff mehr aufnehmen kann.
Wie aus der gerberischen Praxis bekannt ist, liegen die
10 Auswaschverluste am Fertigleder - sofern nicht wiederum zu-
sätzliche Fixierungsarbeiten vorgenommen werden - über 15%,
z.T. sogar erheblich darüber.

Beispiel 3 - Erfindungsgemäße Gerbung

15 Nach üblichem Verfahren geäscherte Spaltblößen wurden mit
100% Wasser von 25°C 10 Minuten lang gewaschen, die Flotte
wurde abgelassen. Ohne Flotte wurde nun 5% einer Mischung
aus 40% kondensiertem Phosphat und 60% Natriumsulfat zuge-
setzt und 30 Minuten gewalkt. Danach wurde 1,5% Schwefel-
20 säure in zwei Portionen zugesetzt und über Nacht zeitweise
bewegt.

Am nächsten Morgen wurden nochmals 0,5% Schwefelsäure zu-
gesetzt, wobei nach 2 Stunden Walkdauer der Hautquerschnitt
25 einen pH von 3,0 bis 3,5 zeigte. Nach zweimaligem Spülen
mit je 100% Wasser von 35°C wurde nach 10 Minuten die Flotte
abgelassen. Die Ausgerbung mit dem pflanzlichen Gerbstoff
erfolgte in der verbleibenden Restflotte von ca. 20% durch
Zusatz von 20% Quebracho (sulfitiert) und 8% Mimosapulver,
30 wobei zunächst 2 Stunden gewalkt wurde. Danach wurden wei-
tere 5% Quebracho (sulfitiert) und 7% Kastanie N zugesetzt.
Nach 6 Stunden waren die Häute völlig durchgegerbt und die
Brühe auf 10,2° Bé herunter ausgezehrt. Nach weiteren 2
Stunden sank die Brühendichte auf 9,7° Bé. Die Leder wurden
35 danach wie üblich, jedoch ohne zusätzliche Fixierung, fertig-
gestellt. Die Analyse ergab auswaschbare Bestandteile in

- 1 Höhe von 5,8%. Die Fertigleder hatten eine angenehme helle Farbe und waren spürbar kompakter als in Beispiel 2.

Beispiel 4 - Erfindungsgemäße Gerbung

- 5 Nach üblichem Verfahren geäscherte Spaltblößen wurden mit 125% Wasser und 0,2% eines nichtionogenen Netzmittels versetzt und während einer Walkdauer von 1 Stunde gewaschen. Danach erfolgte in einer Restflotte von ca. 10% die erfindungsgemäße Vorbehandlung durch Zugabe von 5% einer Mischung
10 aus 40% kondensiertem Phosphat und 60% Natriumsulfat, bei einer Walkdauer von 30 Minuten. Nun wurden portionsweise 2% Schwefelsäure zugesetzt und insgesamt 4,5 Stunden gewalkt. Die Flotte wurde abgelassen, der pH-Wert betrug 2,8. Nach zweimaligem Spülen mit je 60% Wasser von 30°C bzw.
15 35°C wurde nach 10 Minuten abgelassen. Der verbleibenden Restflotte von ca. 20% wurden nun 32% Mimosapulver und 5% eines handelsüblichen Fettstoffes zugesetzt und 1,5 Stunden gewalkt. Die Häute waren danach schon zu 75% durchgegerbt.
- 20 Es erfolgte ein Zusatz von 0,5% sulfoniertem Rindertalg zur besseren Gleitung der Häute beim Walken sowie von 0,1% EDTA zur Vermeidung von Eisenflecken auf dem Leder. Aus organisatorischen Gründen mußte nun über Nacht, d.h. insgesamt 15 Stunden gewalkt werden. Man darf jedoch davon ausgehen,
25 daß nach vorangegangener erfindungsgemäßer Vorbehandlung die absolute Durchgerbung schon nach 6 Stunden Walkdauer erreicht ist. Die Restbrühe war auf 8,7° Bé herunter ausgezehrt. Die Analyse des fertiggestellten Leders ergab einen Auswaschverlust von 5,0% insgesamt.

30

Beispiel 5

- In einer dem Beispiel 4 entsprechenden erfindungsgemäßen Vorbehandlung wurde mit Schwefelsäure ein pH-Wert von 2,2 vor der vegetabilen Ausgerbung eingestellt. Trotz dieses
35 exotisch niedrigen pH-Wertes betrug der Gesamtauswaschverlust nur 6,8%, wobei nebenbei sehr kompakte Leder mit sehr guter Reißfestigkeit erzielt wurden.

- 1 -

Renckiser-Knapsack GmbH

3. Juni 1985

D-6802 Ladenburg

Eu 85 385

1

Patentansprüche:

5

1. Verfahren zur Schnellgerbung von Leder, wobei geäscherte
Blößen vor einer vegetabilen Hauptgerbung vorpräpariert
werden,
dadurch gekennzeichnet,
10 daß man das Leder mit einer Mischung aus wasserlöslichen
Polyphosphaten und anorganischen, wasserlöslichen Salzen
vorpräpariert.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
15 als anorganische Salze Sulfate, insbesondere Natriumsul-
fat oder Natriumbisulfat verwendet werden.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet,
20 daß die verwendeten Phosphate einen Kondensationsgrad von
2 bis 1000, bevorzugt von 4 bis 100, besonders bevorzugt
von 10 bis 40 aufweisen.
4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch ge-
25 kennzeichnet, daß die geäscherten Blößen nicht oder nur
teilweise entkalkt sind.
5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch ge-
kennzeichnet, daß gegebenenfalls durch die Entkalkung,
30 den Zusatz der Polyphosphate und gegebenenfalls den
Zusatz weiterer Säuren, ein pH-Wert der Häute vor der
vegetabilen Hauptgerbung von 1 bis 4,5, bevorzugt von

35

- 1 1,5 bis 3,5, insbesondere bevorzugt von 2,0 bis 3,0 eingestellt wird.
- 5 6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß bezogen auf eingesetzte Blößen 0,5 bis 5%, vorzugsweise 1,5 bis 3 Gewichtsprozent Polyphosphate und 1 bis 10 Gewichtsprozent, vorzugsweise 2,5 bis 3,5 Gewichtsprozent anorganische Salze eingesetzt werden.
- 10 7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Verfahren bei Temperaturen zwischen 20 bis 40°C durchgeführt wird.
- 15 8. Vorgerbemittel zur Verwendung in der vegetabilen Schnellgerbung, enthaltend eine Mischung aus wasserlöslichen Polyphosphaten und wasserlöslichen anorganischen Salzen im Mischungsverhältnis von 1:5 bis 1:1, vorzugsweise 2:3 bis 1:2.
- 20 9. Vorgerbemittel gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyphosphate Alkali-, vorzugsweise Natriumpolyphosphate sind und die anorganischen Salze Sulfate, vorzugsweise Natriumsulfate oder Natriumbisulfat sind.
- 25 10. Vorgerbemittel gemäß einem der Ansprüche 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyphosphate einen Kondensationsgrad von 2 bis 1000, bevorzugt von 4 bis 100, besonders bevorzugt von 10 bis 40 aufweisen.
- 30



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0167809
Nummer der Anmeldung

EP 85 10 6854

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE																	
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)														
X	DE-C- 671 712 (CHEMISCHE FABRIK JOH. A. BENCKISER GmbH) * Anspruch 1; Seite 2, Beispiel 4 *	1, 3, 5, 7, 10	C 14 C 1/08 C 14 C 3/28														
A	--- CH-A- 445 711 (JOH. A. BENCKISER GmbH) * Spalte 2, Zeilen 13-19; Spalte 3, Beispiel 1 *	2, 8, 9															
A	--- FR-A-1 025 179 (UNION CHIMIQUE INDUSTRIELLE) * Zusammenfassung; Seite 1, rechte Spalte, Zeilen 28-30 * -----																
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)														
			C 14 C														
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt																	
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 02-10-1985	Prüfer GIRARD Y.A.														
<table border="0"><tr><td>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</td><td>E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</td></tr><tr><td>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet</td><td>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument</td></tr><tr><td>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie</td><td>L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</td></tr><tr><td>A : technologischer Hintergrund</td><td></td></tr><tr><td>O : nichtschriftliche Offenbarung</td><td></td></tr><tr><td>P : Zwischenliteratur</td><td></td></tr><tr><td>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</td><td>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</td></tr></table>				KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN	E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument	A : technologischer Hintergrund		O : nichtschriftliche Offenbarung		P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN	E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist																
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument																
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument																
A : technologischer Hintergrund																	
O : nichtschriftliche Offenbarung																	
P : Zwischenliteratur																	
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument																