

⑫

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

④⑤ Veröffentlichungstag der Patentschrift:
27.04.88

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

②① Anmeldenummer: **85106854.4**

②② Anmeldetag: **03.06.85**

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

③⑩ Priorität: **08.06.84 DE 3421305**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
15.01.86 Patentblatt 86/3

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
27.04.88 Patentblatt 88/17

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR IT NL

⑤⑥ Entgegenhaltungen:
CH-A-445 711
DE-C-671 712
FR-A-1 025 179

⑦③ Patentinhaber: **Benckiser- Knapsack GmbH, Dr.**
Albert- Reimann- Strasse 2, D-6802 Ladenburg (DE)

⑦② Erfinder: **Oehler, Hans, Continentalstrasse 3,**
D-6832 Hockenheim (DE)
Erfinder: **Schmidt, Rudolf, Wonnegastrasse 7,**
D-6520 Worms 28 (DE)

⑦④ Vertreter: **Patentanwälte Zellentin, Rubensstrasse**
30, D-6700 Ludwigshafen (DE)

EP 0 167 809 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).

Beschreibung

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 Altgrubengerbung von ca. einem Jahr und noch länger drastisch abzukürzen. Dabei mußten neben einer andersartigen Technologie auch die Gerbmittel modifiziert werden. Die Gerbmittel mußten besser wasserlöslich gemacht werden und möglichst auch kaltlöslich sein. Mit der Technologie der Trockengerbung, d.h. mit nur ganz geringen Flottenmengen und einer Faßbehandlung ist es möglich, eine relativ rasche Gerbstoffdurchdringung der Blößen zu erreichen. Voraussetzung und dringende Empfehlung ist jedoch, die Blößen vor der vegetabilen Hauptgerbung mit synthetischen Gerbstoffen zu präparieren. Durch diese sogenannten Syntane werden Bindungsstellen für die pflanzlichen Gerbstoffe vorübergehend besetzt, so daß die pflanzlichen Gerbstoffe nicht spontan an die Haut anfallen und deren obere Schichten derart zusetzen können, daß eine weitere Diffusion der Gerbstoffe ins Hautinnere 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 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 wichtiges Kriterium, da bei mangelhafter Fixierung, analytisch erfaßbar, der Zahlenwert der auswaschbaren Stoffe über die geforderten Richtlinien hinaus zu hoch ausfällt. Allgemein sollen die auswaschbaren Bestandteile, wozu neben den nichtfixierten Gerbstoffen auch mineralische Bestandteile hinzukommen, nicht mehr als 10 % des wasserfreien Fertgleders ausmachen. Hochliegende Auswaschverluste hingegen schließen die für sehr gute Lederqualität bekannten Altgrubengerbungen aus. (Grassmann, Handbuch der Gerbereichemie und Lederfabrikation, III. Bd., 1. Teil, 2. Aufl., S. 1396).

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 Gerbstoffe an die Haut der Verfahrensschritt der Fixierung separat an die Hauptgerbung angeschlossen werden. Dies geschieht am wirkungsvollsten durch eine Behandlung mit kationischen Stoffen, z. B. mit organischen Kondensationsprodukten oder mit bestimmten Metallsalzen. Eine weitere Möglichkeit 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 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 Gerbstoffteilchen aus und sperren sich mehr oder weniger im Fasergefüge fest, ohne dabei eine chemische Bindung mit dem oberflächlich bereits reichlich mit Gerbstoff abgesättigten Fasermaterial eingehen zu können. Bindungsmöglichkeiten wären gegebenenfalls noch im innersten Feinbau vorhanden, jedoch kommt der Gerbstoff da nicht hin, schon gar nicht im angesäuerten pH-Bereich. Der lediglich zwischen den Lederfasern 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 normalen wirklichen Gerbung verdankt, verliert seine Festigkeit beim Dampfmachen, beim Tragen in der Nässe, die Sohlen treten sich breit und fransen aus. Entsprechend ist eine über ein gewisses Maß hinausgehende Einlagerung solcher auswaschbarer Substanzen nichts anderes als eine künstliche Beschwerung zur Erhöhung des meist nach Gewicht verkauften Leders und die Vortäuschung einer beim Gebrauch in Wirklichkeit nicht vorhandenen Lederqualität (Stather, Gerbereichemie und Gerbereitechnologie, III. Aufl. S. 329).

Eine durch Ansäuerung verbesserte, letztendlich auch nicht ausreichende Fixierung am Ende der Gerbung kann logischerweise nur dann durchgeführt werden, wenn das Hauptmaterial insgesamt vom Gerbstoff schon durchdrungen ist und die Gerbflotte somit schon gut ausgezehrt ist. Säuert man zu stark oder zu früh an, so führt dies zu Verstopfungen der Diffusionswege im Leder, so daß eine Totgerbung resultiert (Grassmann, Handbuch der Gerbereichemie und Lederfabrikation, III. Bd., 1. Teil, 2. Aufl., S. 1159). In der Praxis hat sich also ein pH-Wert eingespielt, der bei zusätzlicher Behandlung der Blößen durch ein Syntan vor der Hauptgerbung bei 3,5 bis 4,0 liegt, wobei eine unterste Grenze von 3,0 nicht ohne die oben bereits geschilderten Probleme hervorzurufen unterschritten werden darf. Die Durchreaktion des Gerbstoffes mit der Haut wird dabei mit sinkendem pH-Wert immer schwieriger, besonders wenn eine pH-Erniedrigung mit Mineralsäuren bewerkstelligt wird (Stather, Gerbereichemie und Gerbereitechnologie, 3. Aufl., S. 342).

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

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe durch

die im Anspruch 1 enthaltenen Maßnahmen gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung sind den Unteransprüchen zu entnehmen.

Mit der erfindungsgemäßen Vorbehandlung wurde nun zur allergrößten Überraschung gefunden, daß entgegen der in der Fachliteratur allgemein herrschenden Auffassung bei viel niedrigeren pH-Werten durchaus pflanzlich gegerbt werden kann. Dabei tritt zutage daß bei der Analyse von erfindungsgemäß behandelten Ledern die mit Wasser auswaschbaren Bestandteile sehr niedrig sind. Die Zahlenwerte geraten sogar in die gleichen Größenordnungen, wie sie von Analysedaten altgrubengegerbter Leder bekannt sind, so daß der Zahlenwert der auswaschbaren Bestandteile nunmehr kein eindeutiges Merkmal dafür ist, ob ein Leder durch eine Schnellgerbung 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 und Gerbereitechnologie, 3. Aufl., S 346) und die mit den bisherigen Verfahren durch eine Gerbung alleine nicht erreicht wurden.

Allgemein wird die Fixierung pflanzlicher Gerbstoffe auch durch erhöhte Temperatur am Ende der Gerbung erreicht. Die notwendige Temperaturerhöhung ergibt sich durch Reibung der Lederstücke untereinander im Laufe der Walkdauer zwangsläufig. Erfindungsgemäß vorbehandelte Leder bedürfen jedoch keiner langen Laufzeiten bis zur Durchgerbung, so daß die Gerbung zweckmäßig schon bei höherer Temperatur zu Anfang der Gerbphase begonnen werden kann. Dadurch ist - parallel 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 hinfällig, 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 Festigkeit aus. Die Auszehrung der Gerbstoffe in den geringen Flottenmengen von Trockengerbungen geht so weit, daß am Gerbungsende in der Regel eine Dichte von 1,091 - 1,143 g/ml vorliegt. Da nach der Gerbung von erfindungsgemäß vorbehandelten Ledern eine Dichte der Restbrühe von unter 1,074 g/ml vorliegt, ist auch hier ein weiterer wirtschaftlicher Vorteil zu sehen. Bei den resultierenden Analyseergebnissen brauchen mittels erfindungsgemäß vorbehandelt hergestellte Leder nicht weiterhin fixiert zu werden, was wiederum Arbeitgänge und Kosten spart. Die erfindungsgemäße Vorbehandlung selbst ist vom Chemikalieneinsatz und technologischen Aufwand her viel einfacher als bisherige Vorbehandlungen, wobei sich noch der

Verfahrensschritt der Teil- oder Vollentkalkung erübrigt.

Wasserlösliche Phosphate im Sinne dieser Erfindung sind vorzugsweise mit Alkalien, insbesondere Natriumionen, ganz oder teilweise neutralisierte Polyphosphorsäuren, die 10 bis 100 und bevorzugt 10 bis 40 Phosphorsäureeinheiten enthalten. Durch die nicht neutralisierte Phosphorsäure zusammen mit einem Zusatz weiterer organischer Säuren, insbesondere Citronensäure, Ameisensäure oder Mineralsäuren, insbesondere Schwefelsäure, Natriumbisulfat oder Salzsäure, wird ein pH-Wert der Polyphosphatflotte zwischen 1 bis 4,5, bevorzugt 1,5 bis 3,5 und insbesondere von 2,0 bis 3,0 eingestellt. Die Polyphosphate werden zweckmäßigerweise in einer Menge von 0,5 bis 5 Gewichtsprozent, insbesondere 1,5 bis 3 Gewichtsprozent, bezogen auf die eingesetzten Blößen eingesetzt.

Die zur Einstellung des gewünschten pH-Wertes dienenden sonstigen Säuren können entweder in einem gesonderten Schritt vor dem Zusatz der Polyphosphate in die geäscherten Blößen eingearbeitet werden, wodurch eine vollständige oder teilweise Entkalkung bewirkt wird, oder mit oder nach dem Polyphosphatzusatz zugesetzt werden, wodurch dann eine gesonderte 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 Einstellung des gewünschten pH-Wertes für die Gerbung nach Einarbeitung der Polyphosphate zugesetzt. Üblicherweise ist ein Säurezusatz von 0,5 bis 3 %, vorzugsweise 0,6 bis 1,5 % erforderlich.

Obwohl üblicherweise ein Salzgehalt der Blößen, der aus der Kalkung stammt, möglichst vor der Gerbung ausgewaschen wird, hat es sich als notwendig erwiesen, die Polyphosphate zusammen mit 1 bis 10 Gewichtsprozent, insbesondere 2,5 bis 3,5 Gewichtsprozent anorganische Salze als Mischung in die Häute einzuarbeiten. Natriumsulfat und Natriumbisulfat sowie Natriumchlorid wurden als besonders preiswert bevorzugt, andere 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.

Die Einarbeitung der Polyphosphate und anorganischen Salze erfolgt aus relativ konzentrierter Lösung 10 bis 150, vorzugsweise 50 bis 100 Gewichtsprozent Wasserzusatz, wiederum bezogen auf das Gewicht der Blößen, haben sich als besonders vorteilhaft herausgestellt. Die Flotte wird normalerweise mit Raumtemperatur zugefügt und erwärmt sich durch die Walkarbeit im Gerbfaß, kann jedoch zur Beschleunigung der Durchdringung der Häute auch auf 30 bis 40°C erwärmt werden. Aus dem gleichen Grunde erweist sich auch ein Zusatz von Netzmitteln (0,1 bis 10 %) als vorteilhaft.

Einarbeitungszeiten von 0,5 bis 2 Stunden sind erforderlich, jedoch können die Kontaktzeiten ohne Bedenken auch erhöht werden und die Blößen beispielsweise über Nacht mit der Flotte in Kontakt 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.

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 ein geringer Wasserzusatz von zusammen 10 bis 50 %, vorzugsweise 20 % zur Auflösung der Gerbstoffe dient. Aufgrund der Vorbehandlung verteilen sich die Gerbstoffe relativ schneller in den Häuten, so daß nach ca. 4 bis 10 Stunden durchgegerbt ist und die Restbrühe fast auf die Gleichgewichtskonzentration der Gerbstoffe abgereichert ist. Solcher Art bearbeitete Leder weisen bereits ohne zusätzliche Fixierung nur noch weniger als 10, vorzugsweise ca. 5 bis 7 % auswaschbare Bestandteile auf, wodurch sie eine ausgezeichnete Naßfestigkeit erreichen.

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

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 erscheint. Ein derart exakter Vergleich erscheint in Anbetracht der Schwankungen bezüglich Gerbstoffart und -menge in den einzelnen Betrieben bei der Herstellung dieser Lederart auch deshalb nicht sinnvoll, da auch in den daraus resultierenden Analyseergebnissen entsprechende Schwankungen zu finden sind. Eine Vorbehandlung der Häute - dies gilt auch für die erfindungsgemäße Vorbehandlung - sollte uneingeschränkt jede Ausgerbung erlauben. Entscheidend für eine 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 dem dem Stand der Technik entsprechenden Verfahren nicht erreicht werden können.

Soweit nicht anders vermerkt, wird unter allen Prozentangaben Gewichtsprozent bezogen auf die verarbeiteten Blößen verstanden.

Beispiel 1 - Gerbung nach dem Stand der Technik

Nach üblichem Verfahren geäscherte Blößen wurden gründlich gewaschen und dann in einer Gerbtrommel ohne Flotte mit 0,5 %

Ammoniumsulfat und 0,6 % einer handelsüblichen Mischung von Citronensäure und Schwefelsäure bei Raumtemperatur gewalkt. Nach 1 Stunde Walkdauer waren die Blößen im Querschnitt zur Hälfte entkalkt. 150 % Wasser von 20° C wurden 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. Danach erfolgte die erste Vorgerbung in 100 % Wasser, 20° C, und 2 % eines kondensierten Phosphates, wozu nach 15 Minuten 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 Innenzone wurde durch Zusatz von 1,5 % Formalin (40 prozentig) erreicht. Nach einer Walkdauer von 4 Stunden wurde die Gerbtrommel nur noch zeitweise über Nacht bewegt. Am nächsten Morgen lag ein pH-Gleichgewicht von 4,2 vor. Die Flotte wurde abgelassen und die Häute wurden zweimal mit je 150 % Wasser gewaschen. Danach erfolgte eine dritte Vorgerbung mit 5 % eines handelsüblichen Syntans bei einer Walkdauer von 1 Stunde in der vom Spülen zuvor verbleibenden Restflotte von ca. 20 %, wobei die Temperatur 25 bis 28° C und der pH-Wert 4,0 betrug. Danach wurden 25 % Quebracho (Mittel sulfittiert) und 15 % Kastanie ASD (versüßt) zugesetzt. Nach einer Walkdauer von 7 Stunden waren die Leder nahezu durchgegerbt und wurden fester. Nach Zusatz von 1 % eines handelsüblichen Fettstoffes wurde weiterhin 7 Stunden gewalkt. Um den Gerbstoff im Leder zu fixieren, wurden 0,5 % Ameisensäure zugesetzt und weitere 2 Stunden gewalkt. Danach wurden die Leder ausgeladen, abgelagert und ohne erneute Fixierung fertiggestellt.

Obwohl verschiedene Möglichkeiten zur optimalen Gerbstoffaufnahme und -bindung genutzt und mit relativ hohem Aufwand technisch durchgeführt wurden, wird die Brühe am Ende solcher Gerbungen nur auf 1,107-1,125 g/ml herunter ausgezehrt. Die Auswaschverluste bei der Analyse solcher Fertiglleder liegen, sofern nicht noch zusätzlich fixiert wird, zwischen 14 % und 17 %.

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 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 abgelassen. Ohne neue Flotte wurde nun mit 5 % eines handelsüblichen 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 abgelassen. pH = 3,8. Nach Zusatz von 15 % Wasser von 30° C (= ca. 20 % Restflotte von Beispiel 1) und 25 % Quebracho (sulfitiert) wurde 90 Minuten gewalkt, 15 % Kastanie N zugesetzt und weitere 20 Stunden gewalkt. Während dieser Walkdauer konnte nach 7 Stunden festgestellt werden, daß die Brühendichte 1,102 g/ml betrug, wobei die Häute völlig durchgegerbt waren. Nach 20 Stunden Walkdauer betrug die Brühendichte immerhin noch 1,093 g/ml. 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 Auswaschverluste am Fertigleder - sofern nicht wiederum zusätzliche Fixierungsarbeiten vorgenommen werden - über 15 %, z.T. sogar erheblich darüber.

Beispiel 3 - Erfindungsgemäße Gerbung

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 zugesetzt und 30 Minuten gewalkt. Danach wurde 1,5 % Schwefelsäure in zwei Portionen zugesetzt und über Nacht zeitweise bewegt.

Am nächsten Morgen wurden nochmals 0,5 % Schwefelsäure zugesetzt, wobei nach 2 Stunden Walkdauer der Hautquerschnitt 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, wobei zunächst 2 Stunden gewalkt wurde. Danach wurden weitere 5 % Quebracho (sulfitiert) und 7 % Kastanie N zugesetzt. Nach 6 Stunden waren die Häute völlig durchgegerbt und die Brühe auf 1,076 g/ml herunter ausgezehrt. Nach weiteren 2 Stunden sank die Brühendichte auf 1,072 g/ml. Die Leder wurden danach wie üblich, jedoch ohne zusätzliche Fixierung, fertiggestellt. Die Analyse ergab auswaschbare Bestandteile in 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
10 Vorbehandlung durch Zugabe von 5 % einer Mischung aus 40 % kondensiertem Phosphat und 60 % Natriumsulfat, bei einer Walkdauer von 30 Minuten. Nun wurden portionsweise 2 %
15 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. 35° C wurde nach 10 Minuten abgelassen. Der
20 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.
25 Es erfolgte ein Zusatz von 0,5 % sulfoniertem Rindertalg zur besseren Gleitung der Häute beim Walken sowie von 0,1 % EDTA Ethylendiamintetraessigsäure zur Vermeidung von Eisenflecken auf dem Leder. Aus organisatorischen Gründen mußte nun über
30 Nacht, d.h. insgesamt 15 Stunden gewalkt werden. Man darf jedoch davon ausgehen, daß nach vorangegangener erfindungsgemäßer Vorbehandlung die absolute Durchgerbung schon nach 6 Stunden Walkdauer erreicht ist.
35 Die Restbrühe war auf 1,064g/ml herunter ausgezehrt. Die Analyse des fertiggestellten Leders ergab einen Auswaschverlust von 5,0 % insgesamt.

Beispiel 5

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

Patentansprüche

55 1. Verfahren zur Schnellgerbung von Leder, wobei geäscherte Blößen vorpräpariert und einer vegetabilen Hauptgerbung unterzogen werden, dadurch gekennzeichnet, daß man zur
60 Vorpräparierung die nicht oder nur teilweise entkalkten Blößen mit einer Mischung aus wasserlöslichen Polyphosphaten, die einen Kondensationsgrad von 10 - 100, bevorzugt von 10
65 - 40 aufweisen, und anorganischen,

wasserlöslichen Salzen behandelt, wobei bezogen auf eingesetzte Blößen 0,5 - 5 Gew.-%, vorzugsweise 1,5 - 3 Gew.-% Polyphosphate und 1 - 10 Gew.-%, vorzugsweise 2,5 - 3,5 Gew.-% anorganische Salze eingesetzt werden und 10 - 150 Gew.-%, vorzugsweise 50 - 100 Gew.-% Wasser enthalten ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als organische Salze Sulfate, insbesondere Natriumsulfat oder Natriumbisulfat verwendet werden.

3. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 - 2, dadurch gekennzeichnet, daß gegebenenfalls durch die Entkalkung, den Zusatz der Polyphosphate und gegebenenfalls den Zusatz weiterer Säuren, ein pH-Wert der Häute vor der vegetabilen Hauptgerbung von 1,5 - 3,5, bevorzugt von 2,0 - 3,0 eingestellt wird.

4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 - 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Verfahren bei Temperaturen zwischen 20 - 40° C durchgeführt wird.

Claims

1. Process for the rapid tanning of leather, whereby limed pelts are pre-prepared and subjected to a main tanning, characterised in that, for the pre-preparation, one treats the non-delimed or only partly delimed pelts with a mixture of water-soluble polyphosphates which have a degree of condensation of 10 - 100, preferably of 10 - 40, and inorganic, water-soluble salts, whereby, referred to the pelts used, there are used 0.5 - 5 wt.%, preferably 1.5 - 3 wt.% of polyphosphate and 1 - 10 wt.%, preferably 2.5 - 3.5 wt.% of inorganic salts and 10 - 150 wt.%, preferably 50 - 100 wt.% of water is contained therein.

2. Process according to claim 1, characterised in that, as inorganic salts, there are used sulphates, especially sodium sulphate or sodium bisulphate.

3. Process according to one of claims 1 - 2, characterised in that possibly due to the delimiting, the addition of the polyphosphates and possibly the addition of further acids, a pH value of the skins, before the vegetable main tanning, is adjusted of 1.5 - 3.5, preferably of 2.0 - 3.0.

4. Process according to one of claims 1 - 3, characterised in that the process is carried out at temperatures between 20 - 40° C.

Revendications

1. Procédé de tannage rapide de cuir, dans lequel des peaux épilées, pelanées sont préparées au préalable et soumises à un tannage principal végétal, caractérisé en ce que, pour la préparation préalable, on traite les peaux épilées, non déchaulées ou uniquement partiellement, par

un mélange de polyphosphates solubles dans l'eau, qui présentent un degré de condensation de 10 à 100, de préférence de 10 à 40, et de sels inorganiques, solubles dans l'eau, 0,5 à 5 % en poids, de préférence 1,5 à 3 % en poids, de polyphosphates et 1 à 10 % en poids, de préférence 2,5 à 3,5 % en poids, de sels inorganiques étant introduits par rapport aux peaux épilées mises en oeuvre, avec une teneur de 10 à 150 % en poids, de préférence de 50 à 100 % en poids, d'eau.

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'on utilise, comme sels inorganiques, des sulfates, en particulier du sulfate ou du disulfate de sodium.

3. Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 1 et 2, caractérisé en ce qu'éventuellement, par le déchaulage, l'addition des polyphosphates et éventuellement l'addition d'autres acides, on ajuste une valeur de pH des peaux, avant le tannage principal végétal, à 1,5 - 3,5, de préférence 2,0 - 3,0.

4. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le procédé est effectué à des températures comprises entre 20 et 40° C.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65