

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑰ Anmeldenummer: **86112603.5**

⑤① Int. Cl.<sup>4</sup>: **C 14 C 1/00**  
**C 14 C 3/00, C 14 C 9/02**  
**B 01 F 17/00**

⑲ Anmeldetag: **11.09.86**

③① Priorität: **18.09.85 DE 3533203**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**01.04.87 Patentblatt 87/14**

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:  
**DE FR GB IT SE**

⑦① Anmelder: **Röhm GmbH**  
**Kirschenallee Postfach 4242**  
**D-6100 Darmstadt 1(DE)**

⑦② Erfinder: **Christner, Jürgen, Dr.**  
**Bahnhofstrasse 42**  
**D-6101 Bickenbach(DE)**

⑦② Erfinder: **Pfleiderer, Ernst**  
**Grimmelshausenstrasse 3**  
**D-6100 Darmstadt(DE)**

⑦② Erfinder: **Taeger, Tilmann, Dr.**  
**Breslauer Strasse 35**  
**D-6104 Seeheim-Jugenheim(DE)**

⑤④ **Verwendung von Phosphonsäurederivaten als Lederhilfsmittel.**

⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Leder aus tierischen Fellen und Häuten unter Mitverwendung von oberflächenaktiven Substanzen, wobei man an Stelle, bzw. in Verbindung mit den bekannten oberflächenaktiven Substanzen Phosphonsäurederivate verwendet und die damit hergestellten Leder.

## Verwendung von Phosphonsäurederivaten als Lederhilfsmittel

### Gebiet der Erfindung

- 5 Die Erfindung betrifft die Verwendung von Phosphonsäurederivaten als Lederhilfsmittel bei der Lederherstellung, insbesondere bei den Naßoperationen der Lederherstellung.

### Stand der Technik

- 10 Bei bestimmten technologischen Schritten der Lederherstellung speziell in der Wasserwerkstatt verwendet man zumindest teilweise Netzmittel als Zusätze zu den wässrigen Flotten. Die Wirkung dieser oberflächenaktiven Netzmittel
- 15 kann dadurch anschaulich erklärt werden, daß die Oberflächenspannung des Wassers gegenüber der Haut herabgesetzt und dadurch deren Benetzbarkeit erhöht wird. Diese Netz-
- 20 wirkung unterstützt z. B. den Weichvorgang beim technologischen Schritt der Weiche (vgl. F Stather "Gerberchemie und Gerbertechnologie", S. 159 Akademie-Verlag, Berlin 1967). Als Netzmittel finden in der Weiche z. B. aliphatische bzw.
- 25 aromatische Schwefelsäureester oder Sulfonsäuren und deren Salze, hydroaromatische Verbindungen, aliphatische und aromatische Amine und deren Salze bereits in geringen Konzentrationen (beispielsweise 1 - 2 g/l) Anwendung. Durch die Beschleunigung des Weichvorgangs wird vor allem ein

- 2 -

Abbau der Hautsubstanz verhindert. Durch radioaktive Markierung hat man festgestellt, daß die häufig angewandte Gruppe der Arylbenzolsulfate in erster Linie von der Narbenschicht und der Fleischseite aufgenommen und während der alkalischen Arbeitgänge der Lederherstellung wieder weitgehend abgegeben werden. Auch anorganische Polyphosphate wurden als Weichhilfsmittel eingesetzt.

Auch bei dem in der Regel auf die Weiche folgenden Äscher-schritt bzw. der Enthaarung gilt die Verwendung von Netzmitteln als vorteilhaft, da durch ihre Wirkung die Äscher-chemikalien in kürzester Zeit in die Haut eindringen und einen schonenden Hautaufschluß bei relativer Einsparung von Anschärfungsmitteln ermöglichen. Von Bedeutung kann auch die fettlösende Wirkung von Netzmitteln sein. Im Vordergrund stehen auch hier Alkylsulfate bzw. Alkylbenzolsulfonate. Für die Schwöde werden im allgemeinen die gleichen Chemikalien angewendet wie beim Äscher. Bei den nachfolgenden technologischen Schritten der Entkalkung und der Beize kommt es u. a. auf das Eindiffundieren der Entkalkungsmittel und das Herauslösen des Kalks aus der Haut an. (Vgl. Ullmann's Encyclopädie der Techn. Chemie 3. Auflage Bd. 11, S. 560 - 561 und 4. Auflage Bd. 16, S. 111 - 164.) Bei der Beize sollten auch restliche Hautfettanteile entfernt werden. Die modernen Beizverfahren wenden gemeinhin Enzyme an.

Bei der enzymatischen Beize werden verschiedentlich auch emulgierende oberflächenaktive Fettalkoholsulfate mitverwendet.

Gegebenenfalls erhalten die in der Wasserwerkstatt vorbereiteten Blößen vor der Gerbung eine Behandlung mit einer Lösung von Säuren und Salzen, den sogenannten Pickel. Vorgeschlagen wurde u. a. die Mitverwendung polymerer anorganischer Phosphate in Mengen von etwa 0,5 bis 1 Gew.-% bezogen auf den Pickel. Gewisse Vorteile kann allgemein die Anwendung von Desinfektionsmitteln mit gleichzeitig netzender Wirkung bringen. Auch auf dem Gebiet der eigentlichen Gerbung kommt es zur Verwendung oberflächenaktiver Stoffe. Sie gehören in die Gruppe der Hilfsgerbstoffe wie z. B. die dispergierenden und schlammlösenden Ligninsulfonate (vgl. K. Faber Bd. 3 "Gerbmittel, Gerbung und Nachgerbung" in "Bibliothek des Leders" Hrsg. H. Herfeld, Umschau-Verlag, Frankfurt 1985). Zur Vorgerbung, in der Neutralisation und bei der Nachgerbung werden Polyphosphate angewendet.

Schließlich wird die Wirkung der Fettungsmittel für Leder durch den Zusatz von Fettungshilfsmitteln verstärkt, die chemisch den Emulgatoren und Tensiden nahestehen.

#### Aufgabe

Der Stand der Technik eröffnet zwar vielfältige Einsatzmöglichkeiten für Tenside, Emulgatoren und komplexaktive Substanzen bei der Lederherstellung, aber die individuellen Anwendungen stehen ziemlich ohne Verbindung nebeneinander insbesondere was die Typen und die anzuwendenden Mengen anbetrifft. Der Zwang zu einer differenzierten Anwendung hängt u. a. mit den Veränderungen des Milieus insbesondere des pH-Wertes mit dem Gang der Lederherstellung von der

Weiche bis zur Zurichtung zusammen. Diese Umstände erschweren auch die Einordnung der gesamten Hilfsstoffe in ein oekologisches Konzept, auf das sich die ledererzeugende Industrie wie andere Industriezweige wird einstellen müssen.

5

Prinzipiell dürfte gelten, daß der geringeren Belastung mit Hilfsstoffen wie mit chemischen Wirkstoffen eindeutig der Vorzug zu geben ist. Auf anderen Gebieten der Technik z. B. in der Waschmittelindustrie und in der Landwirtschaft wurden Zusammenhänge zwischen der Belastung des Abwassers und oekologischen Fehlentwicklungen festgestellt, die zu tiefgreifenden Umstellungen zwangen. Es bestand demnach Bedarf an Hilfsmitteln mit oberflächenaktiver Wirkung bei der Lederherstellung die sich möglichst universell verwenden lassen und die es gestatten die Mengen an oberflächenaktiven Substanzen herabzusetzen.

10

15

#### Lösung

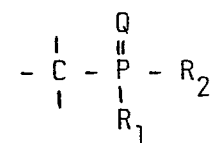
20

Es wurde nun gefunden, daß sich die Forderungen der Technik durch die Lehre der vorliegenden Erfindung weitgehend erfüllen lassen.

25

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Leder, bei dem als Lederhilfsmittel Phosphonsäurederivate insbesondere bei den Naßoperationen eingesetzt werden. Die Phosphonsäurederivate sind charakterisiert durch die Anwesenheit mindestens einer Gruppierung

30



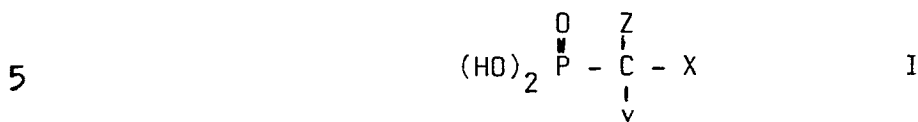
im Molekül wobei Q für Sauerstoff oder Schwefel und  $R_1$  und  $R_2$  unabhängig voneinander für -OH, -SH oder daraus abgeleitete Ammonium-, Alkali- oder Erdalkalisalze oder für -NR<sub>3</sub>R<sub>4</sub> stehen, wobei R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeuten. Vorzugsweise weisen die Phosphonsäurederivate wenigstens eine saure -OH Gruppe pro Phosphoratom auf bzw. es handelt sich um Salze derselben. Weiter enthalten die Phosphonsäurederivate vorzugsweise ein vorteilhafterweise tertiäres (nicht am P befindliches) aliphatisch substituiertes Stickstoffatom im Molekül. Weiter können vorteilhaft Substituenten -OR'<sub>3</sub>, -SR'<sub>4</sub> - COOM, wobei R'<sub>3</sub> und R'<sub>4</sub> die gleichen Bedingungen wie R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> besitzen, und M für Wasserstoff, Ammoniumion oder ein Alkali- bzw. Erdalkaliumion steht, in den Phosphonsäurederivaten vorhanden sein.

Über die genannten hinaus enthalten die Phosphonsäurederivat im allgemeinen keine weiteren funktionellen Gruppen und keine Heteroatome. Das Molgewicht (in der Säureform) liegt in der Regel unter 1000, vorzugsweise unter 600. Unter Alkalisalzen seien insbesondere die Natrium und Kaliumsalze, unter Erdalkalisalze die Magnesium- und Calciumsalze verstanden. Im allgemeinen besitzen die Phosphonsäuren ein Komplexbindungsvermögen gegenüber Ca CO<sub>3</sub> von 200 - 700 mg/g Aktivsubstanz.

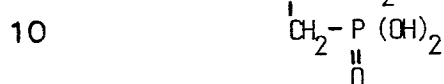
Die erfindungsgemäß anzuwendenden Phosphonsäurederivate sind zum Teil im Handel erhältlich. Dies gilt z. b. für die Derivate der Formel I (siehe Blatt 6).

- 6 -

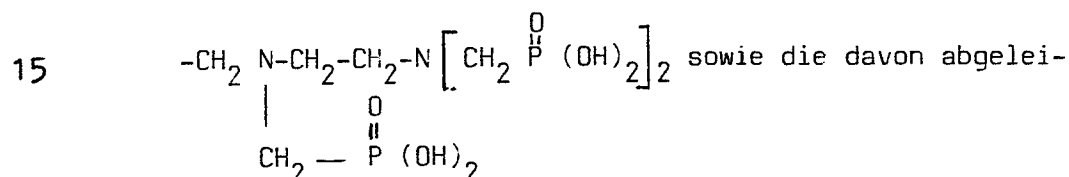
Besonders bevorzugt sind die Phosphonsäurederivate der allgemeinen Formel I



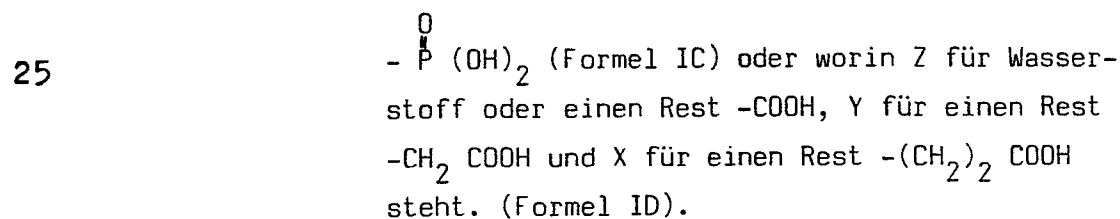
worin Z und Y für Wasserstoff stehen und X für einen Rest  $-N - CH_2 - L$  steht,



worin L einen Rest  $- \overset{\overset{O}{\parallel}}{P} (OH)_2$ ,  $-CH_2 N \left[ CH_2 - \overset{\overset{O}{\parallel}}{P} (OH)_2 \right]_2$



20 teten Ammonium-, Alkali- oder Erdalkalisalze bedeutet (Formel IA) oder X für einen Rest  $(-CH_2)_n COOH$  steht (= Formel IB), oder worin Z für einen Alkylrest mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise für Methyl, Y für eine  $-OH$ -Gruppe und X für einen Rest



30 Unter den Alkalisalzen seien insbesondere die Natrium- und

\*) worin n für null oder eine Zahl von 1 bis 4 steht

Kalium- unter den Erdalkalisalzen die Magnesium und Calciumsalze verstanden.

5

Unter den Ammoniumsalzen seien im Sinne der vorliegenden Erfindung auch die von Alkylaminen und Hydroxyalkylaminen abgeleiteten verstanden, wobei die Alkylreste in der Regel bis 6 Kohlenstoffatome besitzen sollen.

10

Die Verwendung von Phosphonsäurederivaten als Lederhilfsmittel gemäß der vorliegenden Erfindung kann sich

A. auf die Verfahren der Wasserwerkstatt mit den Verfahrensschritten

15

- a) Weichen
- b) Haarlockerung und Hautaufschluß (Äscher bzw. Schwöde)
- c) Entkälken und Beize
- d) Pickeln, bzw. Entwicklung von Schafspickelblößen

20

d. h. zur Herstellung von gerbfertigen Blößen aus Fellen und Häuten und

B. auf die eigentliche Gerbung, insbesondere die Verfahrensweisen

25

- α) Chromgerbung bzw.
- β) synthetisch-vegetabilische Schnellgerbung und
- γ) Kombinationsgerbung und

30

C. auf die Naßvorgänge zur Zurichtung des Leders

- i) Neutralisation von Chromleder
- ii) Nachgerbung von Chromleder
- iii) Färbung und Fettung von Chromleder erstrecken.



Die erfindungsgemäße Verwendung von Phosphonsäurederivaten schließt sich vorteilhafterweise weitestgehend an die etablierten Verfahrensschnitte des Standes der Technik an (siehe Blatt 7).

5

Im allgemeinen wird die Verwendung analog dem Einsatz der vorstehend geschilderten (vgl. "Stand der Technik") oberflächenaktiven Stoffe vorgenommen. Die angewendeten Mengen tragen dabei den besonderen Bedingungen des betreffenden Verfahrensschrittes Rechnung wie dies bei den oberflächenaktiven Hilfsstoffen des Standes der Technik stets der Fall ist. In der Regel liegen die anzuwendenden Mengen im Bereich 0,01 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-% bezogen auf die grüne Haut, die Blöße bzw. das Leder, die jeweils das Substrat des Verfahrensschrittes darstellen. Im allgemeinen wird man die Phosphonsäuren den Flotten bzw. Bädern vor Beginn des jeweiligen Behandlungsschrittes zusetzen. Besonders bevorzugt ist die Verwendung der Verbindungen der Formel IA.

20

Amino-tri-methylenphosphonsäure (Verbindung IA-1)

25

Ethylendiamintetra-methylenphosphonsäure (Verbindung IA-2)

30

Diethylentriaminpenta-methylenphosphonsäure (Verbindung IA-3) bzw. deren Salze, insbesondere der Natrium- und Kaliumsalze, sowie der Ethanol-1,1-diphosphonsäure besonders in Form ihrer Salze, insbesondere des Natriumsalzes (Verbindung IC-1).

Im einzelnen ist zu den Verfahrensschritten festzuhalten:

Aa) Weiche

- 5 Die Weiche wird in an sich üblicher Form durchgeführt,  
nach Art der Schmutzweiche und der Hauptweiche. Die Weiche  
führt bekanntlich die verschmutzte bzw. die konservierte  
und gelagerte Haut in eine für die weiteren Bearbeitungs-  
10 schritte geeignete Form über, wobei die Salze aus dem  
Hautgefüge herausgelöst werden und die Faser wieder Wasser  
aufnimmt. Vorteilhaft werden den Weichbrühen Weichhilfs-  
mittel zugesetzt. Die Weiche dauert in der Regel 5 bis 24  
Stunden, wobei nach 6 bis 8 Stunden die Flotte gewechselt  
15 wird. Unverändert bleibt vorteilhaft das gesamte Vorgehen  
(vgl. F. Stather, loc. cit pg 161 - 164, bzw. Ullmann  
4. Auflage loc. cit. Bd. 16 pg. 118) bis auf die Anwendung  
der Tenside.
- 20 Vorteilhafterweise werden die üblicherweise angewendeten  
Tenside vom Typ beispielsweise der nichtionischen Tenside  
(z. B. ROHAGAL 12 N<sup>(R)</sup>), ganz oder vorzugsweise teilweise  
durch die erfindungsgemäß anzuwendenden Phosphonsäurederi-  
vate ersetzt.
- 25 Im allgemeinen liegt der Gehalt an den Phosphonsäurederi-  
vaten der Formel I bei 0.01 bis 3 Gew.-% bezogen auf die  
Weichflotte. Dabei kann der Tensidgehalt (der im Stand der  
Technik bei 0,1 bis 3 Gew.-% liegt, um (als Richtwert)  
30 ca. 1/3 vermindert werden, sofern der Prozentsatz des einge-  
setzten Phosphonsäurederivats 1/5 - 1/3 des Prozentgehalts  
an verwendetem Tensid beträgt.

- 10 -

Im Ergebnis stellt man eine mindestens gleichwertige schmutzlösende und quellungssteigernde Wirkung fest.

5        Besonders interessant ist auch die Möglichkeit die Phosphonsäurederivate in Kombination mit Enzymen einzusetzen, z. B. in der Weiche und in der Beize (vgl. DE-PS 20 59 453, DE-OS 29 44 462, DE-OS 29 44 461, DE-OS 29 29 844; US-PS 3 939 040, DE-OS 28 56 320, GB-PS 1 450 232, GB-PS 1 450 231).

10       In der Hauptweiche wird die Wirkung der Weichenzyme (z. B. ERHAZYM C der Röhm GmbH) verbessert, d. h. der Weicheffekt (Wasseraufnahme) wird beschleunigt. Man beobachtet z. B. eine um 10 - 20 % schnellere Wasseraufnahme.

15       Hinsichtlich der Fettextraktion ergibt die Kombination aus Phosphonsäurederivat und konventionell eingesetztem Tensid ebenfalls Vorteile, z. B. eine Einsparung an Tensid. So ergibt eine Kombination aus 0,05 Gew.-% Phosphonsäurederivat und 0,15 Gew.-% konventionelles Tensid (z. B. ROHAGAL 12n)  
20       die gleichen Fettextraktionswerte wie bei Anwendung von 0,3 Gew.-% des Tensids alleine.

25       Die mit der gesamten Kombination aus Enzym, Tensid und Phosphonsäurederivat beschickten Weichflotten ergeben Fettwerte, die um 20 - 30 % höher liegen als bei den Enzymweichen des Standes der Technik.

Ab) Äscher

30       Auch beim Äscher beeinflußt der Zusatz von Phosphonsäure-

5 derivaten die Äscherwirkung günstig, ohne daß eine Umstellung der Äschertechnologie vonnöten wäre. Der Äscher dient bekanntlich zur Haarlockerung und zum Hautaufschluß mit dem Ziel der Entfernung der Oberhaut und sonstiger störender Hautbestandteile. Parallel dazu tritt ein für die spätere Bearbeitung erwünschter Hautaufschluß ein. Dabei wird in alkalischer Flotte unter Einsatz von Äscherchemikalien gearbeitet (vgl. F. Stather loc. cit. S 166 - 199). Überwiegend wird mit "angeschärftem Äscher" gearbeitet, einer Kombination von Calciumhydroxid und Natriumsulfid bzw. Natriumhydrogensulfid. Vorteilhaft ist oft der Zusatz puffernder, quellungsdämpfender Äscherhilfsmittel.

15 Zum Äscher wird traditionell das Hautmaterial in Gruben in die Äscherbrühen eingehängt oder zusammen mit einer Äscherflotte in Behältern wie Fässern oder Gerbmaschinen bewegt. Auch enzymatische Äscherverfahren sind in Betracht gezogen worden (DE-PS 977 414, DE-PS 10 23 183, DE-PS 12 03 416).

20 Die Zusätze der Phosphonsäurederivate zum Äscher erhöhen nach vorliegenden Ergebnissen die Schmutz- und Fettdispersion wesentlich. Je nach Einsatzmenge des Phosphonsäurederivats kann eine verbesserte bzw. schnellere Sedimentation beobachtet werden, was sich teilweise in einer Abwasserentlastung von 25 - 30 % bezogen auf den CSB-Wert bzw. 10 - 15 % bezüglich des Gesamtstickstoffs bemerkbar macht.

30 Im allgemeinen beträgt der Gehalt der Äscherbrühen an den Phosphonsäurederivaten, insbesondere vom Typ IA vorteilhaft

0,01 bis 3, vorzugsweise 0,1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Salzgewicht. Im Resultat wird ein um 10 - 15 % geringerer Calciumgehalt in der Blöße nach dem Äscher festgestellt. Dadurch wird nicht nur die Entkalkung erleichtert, sondern man erhält auch ein weiches Leder. Die Verwendung der erfindungsgemäßen Phosphonsäuren in Form ihrer Natriumsalze in der Äscherspülflotte trägt zu einer Verhinderung der Bildung von Kalkflecken auf den Ledern bei. Darüber hinaus wird der Calciumgehalt der gewaschenen Blößen um ca. 10 % gesenkt. Im Äscherabwasser werden die Phosphonsäuren erfindungsgemäß in Mengen von 0,01 bis 2 Gew.-% bezogen auf das Salzgewicht eingesetzt.

Ac)

15

Ein wichtiger Anwendungsbereich der erfindungsgemäßen Phosphonsäurederivate liegt in der Entkalkung. Die enthaarte und geäscherte Blöße muß nach dem Äscher von pH 13 - 14 auf pH 8 gebracht werden. Hierbei soll annähernd der natürliche Hydratationszustand der geweichten Haut erreicht werden. Für diesen Vorgang werden vorteilhaft mittelstarke bzw. schwache organische Säuren bzw. deren Ammoniumsalze oder die Ammoniumsalze von starken anorganischen Säuren allein verwendet. Wichtig dabei ist, daß die durch Calciumhydroxid alkalisch geschwellte Haut nicht nur neutralisiert und weitgehend entquellt wird, sondern gleichzeitig das kapillar bzw. salzartig ans Collagen gebundene Calcium entfernt wird. Phosphonsäuren allein oder in Verbindung mit den üblichen Entkalkungsmitteln bilden leichtlösliche Calciumsalze (Komplexbildung) und reduzieren je nach Einsatzmenge den

25

30

Calciumgehalt der Blöße. Die Phosphonsäuren werden 0,01 bis 5 %ig, vorzugsweise 0,1 bis 3 %ig bezüglich des Blößengewichts, allein oder in Verbindung mit anderen Entkalkungsmitteln (z. B. organischen Säuren und Estern oder Ammoniumsalzen) eingesetzt (vgl. F. Stather, loc. cit. pg. 212 - 217).

Der Ammoniumanteil in den Produkten gemäß der Erfindung läßt sich gegenüber handelsüblichen Produkten auf etwa die Hälfte reduzieren. Bevorzugt wird bei der Entkalkung die Verwendung der Diethylen-triaminpentamethylen-phosphonsäure (Verbindung IA-3), der Hydroxyethan-1,1-Diphosphonsäure (Verbindung IC-1) sowie der Amino-tri(methylenphosphonsäure) (Verbindung IA-1).

Ad)

Ein besonders vorteilhafter Einsatzbereich der erfindungsgemäßen Phosphonsäurederivate liegt in der Beize, speziell in der enzymatischen Beize. Ihre Aufgabe ist es, das Collagenfasergefüge aufzulockern, die Einzelfasern anzupeptisieren und nichtstrukturierte Proteine (Keratinreste, Albumine, Globuline) vornehmlich aus dem Bereich der Narbenschicht zu entfernen. Die selbst nach dem Entkälken noch vorhandene Quellung bzw. Spannung der Haut wird aufgehoben und in einen quasi "nativen" Zustand versetzt. Die Gerbstoffe können in diesem Zustand die Haut gleichmäßig durchdringen. Die Beize verläuft in der Regel bei 30 - 40°C in mäßig bewegter Flotte unter Einwirkung proteolytischer Enzyme, insbesondere Pankreas- und Bakterienproteasen (vgl. US-PS 3 939 040, DE-OS 28 56 320)

- 14 -

5 vorteilhaft setzt man diesen Schritten die Phosphonsäuren,  
vorzugsweise in Form der Natriumsalze der Formel IA in  
Mengen von 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Salzgewicht  
zu, vorteilhaft zusammen mit 0,1 bis 3 Gew.-% Tensid, vor-  
zugsweise aus der Gruppe der nichtionischen Tenside. Es  
gelingt durch diese Maßnahme grundreinere Blößen mit  
besserer Grundlockerung herzustellen. Der Fettgehalt der  
Beizflotte mit der Kombination Phosphonsäure plus Tensid  
10 liegt bis zu 20 % höher als derjenige einer Beizflotte mit  
proteolytischem Enzym allein.

#### B. Gerbung

15 Bei den Verfahrensschritten "Pickel und "Chromgerbung"  
werden die Phosphonsäurederivate vorzugsweise nach dem  
Pickel und vor der Chromgerbung bzw. auch gleichzeitig mit  
dem Chrom zugesetzt.

20 Im allgemeinen finden 0,1 - 2 Gew.-% der Phosphonatver-  
bindungen, vorzugsweise des Dinatriumsalzes der Ethanol-1,1-  
diphosphonsäure (Verbindung IC-1) Anwendung; im Übrigen  
schließen sich die Verfahrensschritte an den Stand der  
25 Technik an.

Die Phosphonate können eine leichte Vorgerbung bewirken  
und in Kombination mit der anschließenden, konventionellen  
Chromgerbung (F. Stather loc. cit. pg. 401 - 450; Ullmann,  
30 loc. cit. Bd 18 pg. 120 - 122) tritt eine Maskierung und

damit eine gleichmäßige Chromverteilung im Schnitt auf;  
man erhält Leder, die einen sehr feinen, festen und glatten  
Narben aufweisen und im Griff weicher und voller sind.

- 5 Die Dispergier- und Sequestrierwirkung der Phosphonsäure-  
derivate trägt dazu bei, daß bei stark naturfetthaltiger  
Rohware das Fett gut verteilt wird und keine Naturfett-  
flecken auftreten.

10 C) Zurichtung des Leders

- Bei den Nachgerbungsoperationen werden zumeist Harzgerb-  
stoffe auf der Basis von Harnstoff-, Melamin - oder  
15 Dicyandiamid-Derivaten angewendet. Relativ häufig wird die  
Nachgerbung von Chromleder mit synthetischen Gerbstoffen  
angewendet.

- Die Nachgerbung wird vorteilhaft im gleichen Arbeitsgang  
mit der Färbung und Fettung der Leder durchgeführt. Dabei  
20 wird das neutralisierte bzw. entsäuerte und gefalzte Chrom-  
leder in der Nachgerbflotte bewegt.

- Bei der Neutralisation und der Nachgerbung von Chromleder  
wird eine besonders rasche Gerbstoffaufnahme sowie bei der  
25 Prüfung des Schnittes mit Bromkresolgrünlösung einheitliche  
Färbung (als Ausdruck einheitlicher pH-Verhältnisse) in  
der ganzen Stärke des Leders gefunden. Bei erfindungs-  
gemäßem Vorgehen in der Färbung werden egale, brillante  
Farbtöne erreicht. Eine Aufhellung des Farbtönen, wie häufig  
30 bei Anwendung synthetischer Gerbstoffe, tritt nicht ein.



Die erfindungsgemäß angewendeten Phosphonsäurederivate sind daher besonders geeignet als Egalisierungsmittel bei der Färbung. Sie werden in der Regel in Mengen von 0,01 bis 1 Gew.-% bezogen auf das Falzgewicht angewendet.

5

Insbesondere bei bestimmten Brauntönen kommt es zu einer Intensivierung der Färbung, welche eine Reduzierung der angewendeten Farbstoffmenge zuläßt.

10

Bei der Fettung wird ein gutes Aufziehen sowie ein hoher Auszehrungsgrad der Flotte festgestellt. Auch für die Verfahrensschritte der Neutralisation, der Nachgerbung von Chromleder, der Färbung und der Fettung kann bei dem erfindungsgemäßen Vorgehen auf die entsprechenden Verfahrensschritte des Standes der Technik zurückgegriffen werden.

15

#### Die Phosphonsäurederivate

20

Die besondere Eignung der Phosphonsäurederivate im Sinne der gestellten Aufgabe ist nicht nur auf eine peptisierende, dispergierende und komplexierende Wirkung, sondern auch auf ihre Verträglichkeit mit den Gerbereichemikalien und -hilfsmitteln des Standes der Technik, insbesondere auf ihre außerordentliche Hydrolysestabilität unter extremen Milieubedingungen z. B. bei extremen pH-Werten im sauren und im alkalischen pH-Bereich zurückzuführen.

25

30

Die von der Technik häufig angewendeten Polyphosphate sind z. B. hydrolyseempfindlich und oekologisch nicht unbedenklich. Die herkömmlichen organischen Komplexbildner sind

zwar in der Regel hydrolysestabil, sie entfalten jedoch keine Dispergierwirkung, greifen z. T. hemmend in enzymatische Abläufe ein.

- 5        Hervorzuheben sind die stark komplexierenden Eigenschaften der Phosphonate gegenüber Schwermetallkationen, welche als Enzymgifte wirken. Die Komplexbildungskonstanten von  $10^{14}$  -  $10^{16}$  liegen hier um zehn Zehnerpotenzen höher als gegenüber  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen. Auch  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen, welche für unerwünschte Flockenbildung bei Vegetabiliedern verantwortlich sind, werden vollkommen komplexiert.
- 10

- 15        Das Komplexbildungsvermögen wird in der Regel durch Titration einer sodahaltigen Komplexbildner-Lösung mit einer eingestellten Calciumacetatlösung bei zur bleibenden Trübung bei pH 11 - 12 ermittelt. [Vgl. Ullmanns Encyclopädie der Techn. Chemie, 4. Auflage Bd. 24. Seite 93, Verlag Chemie 1983 und G. Jacobi. M. Schwuger Chem. Z. 99, 182 - 193 (1975)]
- 20

- 25        Die nachfolgenden Beispiele dienen zur Erläuterung des erfindungsgemäßen Verfahrens, sollen aber den nachgesuchten Schutz in keiner Weise einschränken.

- 30        Bei den enzymatischen Verfahrensschritten gemäß der vorliegenden Erfindung können an sich bekannte Zusätze zu der enzymatischen Reaktion, wie Aktivatoren, Stabilisatoren u. ä., verwendet werden. Die proteolytische Wirksamkeit von Enzymen wird gebräuchlicherweise nach der Anson-Hämoglobin-Methode (M.L. Anson J. Gen. Physiol. 22, 79

(1939) bzw. nach der Löhlein-Volhard-Methode (die Löhlein-Volhard'sche Methode zur Bestimmung der Proteolytischen Aktivität, Gerbereichem. Taschenbuch, Dresden-Leipzig 1955) als "LVE" (Löhlein-Volhard-Einheit) bestimmt. Unter einer Löhlein-Volhard-Einheit ist diejenige Enzymmenge zu verstehen, die unter den spezifischen Bedingungen der Methode 1,725 mg Casein verdaut. Bei den Prozentangaben zu den eingesetzten Produkten handelt es sich um Gewichtsprozent.

5

10

15

20

25

30

Beispiel 1

Schmutzweiche zur Herstellung von Schuhoberleder

Ausgangsmaterial:

5

Gesalzene deutsche Rindshäute (schwarzbunt),  
Salzgewicht 1 000 kg (Prozentangaben beziehen  
sich im folgenden auf das Salzgewicht).

10

Schmutzweiche (Faß):

150 % Wasser, 28°C

15

0,15 % einer 35 %igen Lösung des Na-Salzes der  
Diethylen-triamin-penta-methylenphosphonsäure,  
(z. B. Sequion 40 Na<sup>32</sup>® Produkt der Polygon  
Chemie AG, Olten, Schweiz) und

0,04 % nichtionisches Tensid, z. B. Nonylphenol mit  
8,5 Mol Ethylenoxid veräthert, (ROHAGAL 12 n<sup>®</sup>,  
Produkt der Röhm GmbH)

20

60 Minuten bewegen, Dichte 5,5°Bé, pH der  
Brühe 6,6.

25

Die Wasseraufnahme der mit Tensid und Phos-  
phonsäurederivat behandelten Häute ist ca. 10 %  
schneller als ohne jeglichen Hilfsmittelzu-  
satz und gleich gut wie bei Verwendung von 0,1 %  
Tensid. Das Abwasser der Schmutzweiche zeigt  
einen um 15 - 30 % höheren Anteil an absetz-  
baren Stoffen gegenüber einem Abwasser ohne  
Phosphonatbehandlung.

30

Der CSB-Wert eines Abwassers einer Schmutzweiche mit Phosphonatzusatz betrug z. B. 5 230 mg O<sub>2</sub>/l gegenüber 10 460 mg O<sub>2</sub>/l bei einem Prozeß ohne Phosphonat.

5

Beispiel 2

Hauptweiche von Rindshäuten für die Schuhoberlederherstellung

10

Ausgangsmaterial:

Vorgeweichte bzw. entschlutzte deutsche Rinds-  
häute; (Prozentangaben beziehen sich auf ein  
Salzgewicht von 1 000 kg).

15

Hauptweiche (Faß):

150,0 % Wasser, 20°C

20

0,25 % proteolytisches Enzym mit Aktivatoren mit  
4 500 LVE/g (ERHAZYM C<sup>®</sup> der Fa. Röhm GmbH)

0,5 % Natronlauge 33 %ig, 1 : 5

0,25 % Na-Salz der Diethylen-triamin<sup>pentamethylen-</sup>  
phosphonsäure (Sequion 40 Na 32<sup>®</sup>, Produkt der  
Polygon Chemie AG, Schweiz)

25

0,5 % nichtionisches Tensid (ROHAGAL 12 n, Produkt  
der Fa. Röhm GmbH)

4 Stunden laufen lassen,  
Dichte 6 - 7°Bé, End-pH 9,5

30

Die Wasseraufnahme erfolgt um ca. 10 - 15 %  
schneller als gegenüber einem Prozeß ohne

5 Tensid und Phosphonat. Der Fettgehalt der Weichflotte beträgt 1,82 g/l gegenüber 1,37 g/l einer rein enzymatischen Weichflotte ohne Zusätze. Analog zur Schmutzweiche ist auch hier die Schlammsedimentation bei Phosphonatzusatz stärker, was sich in einer Reduzierung des CSB-Wertes bemerkbar macht.

### Beispiel 3

10 Äscher von geweichten Rindshäuten zur Schuhoberlederherstellung

#### Ausgangsmaterial:

15 Enzymatisch geweichte, deutsche Rindshäute  
Prozentangaben beziehen sich auf 1 000 kg  
Salzgewicht)

20 Äscher (Faß):

30,0 % Wasser, 27°C  
1,5 % Schwefelnatrium, 60 %  
1,2 % reduzierendes Mercaptan (ERHAVIT F<sup>®</sup>, Produkt  
25 der Röhm GmbH)  
3,0 % Kalkhydrat pulv.  
0,5 % Natronlauge 33 %ig, 1 : 5  
0,1 % Natriumsalz der Diethylen-triaminpentamethylenphosphonsäure (Sequion 40 Na 32<sup>®</sup>, Produkt  
30 der Polygon Chemie AG, Schweiz)  
60 Minuten laufen lassen, 15 Minuten ruhen,

dann 15 Minuten laufen lassen und 15 Minuten  
ruhen, wenn Haare versulzt:

100,0 % Wasser, 26°C

5

15 Minuten laufen lassen, pH 12,5, über Nacht  
stündlich 5 Minuten bewegen, am Morgen pH 12,3,  
Flotte ablassen.

10

Mit diesem Prozeß erhält man grundreinere  
Blößen als ohne Phosphonat. Der Calciumge-  
halt der mit Phosphonat behandelten Blößen  
ist um 10 - 15 % geringer als derjenige ohne  
Phosphonatzusatz. Die Sedimentation der Äscher-  
brühen ist ebenfalls verbessert, was sich in  
einem um mindestens 10 % geringeren CSB-Wert  
ausdrückt.

15

#### Beispiel 4:

Verhinderung von Kalkschatten auf frisch geäscherten Rinds-  
blößen.

20

#### Ausgangsmaterial

25

Frisch geäscherte Großviehhautblößen aus  
Rindshäuten, Blößengewicht 1 000 kg; Prozent-  
angaben beziehen sich auf Salzgewicht

#### Spülflotte Äscher (Faß):

30

200,0 % Wasser, 25°C

0,03 % Na-Salz der Diethylen-triaminpentamethylen-

phosphonsäure (Sequion 40 Na 32<sup>®</sup>)

dann 10 Minuten bewegen bei 25°C

5 Die mit Phosphonat behandelten Blößen zeigen nach einstündigem Begasen mit Kohlendioxid und anschließendem Antrocknen an der Luft keine Kalkflecken am fertig gearbeiteten Crustleder.

Beispiel 5:

10 Entkalkung von Rindshautblößen zur Schuhoberlederherstellung

Ausgangsmaterial:

15 Geäscherte, entfleischte, gespaltene Großviehhautblößen aus Rindshäuten, Spaltstärke 2 mm, Blößengewicht 1 000 kg.

Entkalkung (Faß):

20

50,0 % Wasser, 30°C

25 3,5 % einer Mischung aus 300 Gew.-Teilen Diethylentriaminpenta-(methylenphosphonsäure) (Z. B. Sequion 40 H 50<sup>®</sup>, Produkt der Polygon Chemie AG, Olten/Schweiz) und 123 Gew.-Teilen NH<sub>3</sub> (25 %), pH in der Flotte nach 5 Minuten 5,1 ; keine Säureschwellung.

30 2 Stunden laufen lassen, End-pH 8,3 , Prüfung des Schnittes mit Phenolphthaleinlösung: 95 - 100 % farblos.



- 24 -

Die mit Phosphonat entkalkten Blößen zeigen  
im Crust egale Färbung, gute Weichheit und  
verbesserte Grundreinheit gegenüber her-  
kömmlich z. B. mit  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  entkalkten Blößen

5

Beispiel 6:

Beize von entkalkten Rindshautblößen zur Schuhoberleder-  
herstellung.

10

Ausgangsmaterial:

15

Entkalkte, gespaltene Rindshautblößen, Spalt-  
stärke 2 mm (Prozentangaben beziehen sich auf  
ein Blößengewicht von 1 000 kg)  
Es wird in 50 %iger Entkalkungsflotte weiter-  
gearbeitet:

Beize (Faß):

20

+ 100,0 % Wasser, 33°C

1,0 % Enzymprodukt auf Pankreasbasis mit 870 LVE/g  
(OROPON OR, Produkt der Röhm GmbH)

0,5 % nichtionisches Tensid, z. B. ROHAGAL 12 n<sup>®</sup>

25

0,25 % Natriumsalz der Diethylen-traminpentamethylen-  
phosphonsäure (Sequion 40 Na 32<sup>®</sup>)  
pH 8 - 8,5 , 45 Minuten laufen lassen

30

Die mit Phosphonat und Tensid gebeizten Blößen  
haben weniger Grund und ihr Fettgehalt ist um

- 25 -

10 % geringer als bei Blößen welche ohne  
Phosphonatzusatz gebeizt werden.

Beispiel 7:

5 Pickel von gebeizten Rindshautblößen zur Schuhoberleder-  
herstellung.

Ausgangsmaterial:

10 Gebeizte und entkalkte Rindshautblößen, Spalt-  
stärke 2 mm (Blößengewicht 1 000 kg ist  
Bezugspunkt für Prozentangaben)

Pickel (Faß):

15

70,0 % Wasser, 22°C

7,0 % Kochsalz, Dichte > 5,5°Bé

10 Minuten bewegen

20

0,5 % Ameisensäure 85 %ig, (1 : 5) techn.

0,4 % Schwefelsäure 98 %ig, (1 : 10) techn.

0,1 % Aminotrimethylenphosphonsäure 45 %ig, (z. B.  
Sequion 20 H 45<sup>®</sup>, Polygon Chemie, Schweiz)

25

Blößenschnitt nach 150 Minuten Bewegung ge-  
prüft mit Bromkresolgrünlösung (BKG) einheit-  
lich gelb, pH 3. Die mit Phosphonat ge-  
pickelten Blößen ergeben im Crust einen  
feinen, sehr guten und glatten Narben.

30

Beispiel 8

Chromgerbung von gepickelten Rindshautblößen zur Schuhober-  
lederherstellung.

5      Ausgangsmaterial:

Gepickelte Rindshautblößen, Spaltstärke 2 mm,  
Blößengewicht 1 000 kg (Prozentangaben be-  
ziehen sich auf das Blößengewicht)

10

Chromgerbung (Faß):

Es kann in 70 %iger Pickelflotte weiterge-  
arbeitet werden.

15

7,0 % eines selbstbasifizierenden Chromgerbstoffes  
(z. B. Chromitan MS<sup>®</sup>, Produkt der BASF)

1,0 % eines kationischen Fettungsmittels  
(Resistol LD<sup>®</sup>, Produkt der Fa. Trumpler GmbH,  
Worms)

20

0,2 % Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure-dinatriumsalz  
(z. B. Sequion 10 Na 2 der Firma Polygon  
Chemie AG, Schweiz)

22°C, 60 Minuten bewegen

25

0,05 % eines handelsüblichen Konservierungsmittels  
für wet blues (ARACIT 3 B<sup>®</sup>, Produkt der  
Röhm GmbH, Darmstadt)

60 Minuten bewegen, danach bei 40°C weitere  
60 Minuten bewegen und 60 Minuten ruhen lassen.

30

End-pH: 3,8; die Leder sind kochgar.

- 27 -

Die mit Phosphonatzusatz gegerbten Leder zeigen einen festen, vollen und glatten Narben. Die Auszehrung der Chromgerbstoffe ist um 15 % verbessert.

5

Beispiel 9:

Neutralisation und Nachgerbung von Rinds-wet-blues zur Herstellung von Schuhoberleder.

10

Ausgangsmaterial:

15

Gefalzte und gewaschene wet blues aus Rinds-häuten; Falzstärke 1,5 mm, Falzgewicht 1 000 kg (Prozentangaben beziehen sich auf das Falzgewicht)

Neutralisation (Faß):

20

200,0 % Wasser, 37°C

1,0 % Natriumbicarbonat

0,1 % 8 Na-Salz der Diethylentriaminpentamethylenphosphonsäure, 35 %ig (z. B. Sequion 40 Na 32<sup>®</sup> der Polygon Chemie AG, Schweiz)

25

0,6 % Phenolkondensationsprodukt als Egalisierungsmittel (Tamol NNOL<sup>®</sup>, Produkt der Firma BASF)

2,0 % neutralisierender Nachgerbstoff (Sellasol HF,<sup>®</sup> Produkt der CIBA-GEIGY AG, Basel)

30

60 Minuten bewegen, Schnitt mit Bromkresolgrünlösung, 100 % blau, pH 5,5 bis 6,0 ohne Flottenwechsel:

Nachgerbung (Faß)

+ 1,0 % Nachgerbstoff auf Acrylatbasis (NATOL P,<sup>®</sup>)  
Produkt der Röhm GmbH, Darmstadt), 30 Minuten  
laufen lassen.

Die mit Phosphonatzusatz neutralisierten und  
nachgegerbten Leder zeigen eine egale Färbung  
und einen festen Narben. Insbesondere bei  
Braunfarbstoffen erfolgt eine Farbvertiefung.

Beispiel 10:

Färbung von nachgegerbten Rinds-wet-blues zur Schuhober-  
lederherstellung

Ausgangsmaterial:

Nachgegerbte wet blues aus Rindshäuten, Falz-  
stärke 1,5 mm, Falzgewicht 1 000 kg (Prozent-  
angaben beziehen sich auf das Falzgewicht)

Färbung (Faß):

100,0 % Wasser, 35°C

0,05 % Dinatriumsalz der Hydroxyethan-1,1-Diphosphon-  
säure, (z. B. Sequion 10 Na 2<sup>®</sup>, Produkt der  
Polygon Chemie AG, Schweiz)

15 Minuten laufen lassen,

1,5 % anionischer Farbstoff (BAYGENAL BRAUN L-N5 G<sup>®</sup>,  
Produkt der Bayer AG, Leverkusen)

30 Minuten laufen lassen

- 29 -

- 1,0 % anionischer pulverförmiger Harzgerbstoff  
(Retingan R 7<sup>®</sup>, Produkt der BAYER AG, Leverkusen)  
1,0 % Vegetabilgerbstoff Mimosa, 30 Minuten laufen  
lassen

5

Kopffärbung (Faß):

- 100,0 % Wasser, 60°C  
0,01 % Dinatriumsalz der Hydroxyethan-1,1-diphosphon-  
säure (Sequion 10 Na<sub>2</sub><sup>®</sup>, Produkt der Polygon  
Chemie AG, Schweiz, s.o.)  
0,8 % Ameisensäure 85 %ig (1 : 5)

15

Die mit Phosphonatzusatz gefärbten Leder sind egaler,  
tiefer gefärbt, durchgefärbter und zeigen weniger  
Narbenzug als Leder ohne Phosphonatzusatz.

20

Beispiel 11:

Fettung von anilingefärbten Rinds-Crust-wet blues zur  
Schuhoberlederherstellung

Ausgangsmaterial:

25

Gefärbte Rinds-wet blues, Falzstärke 1,5 mm,  
Falzgewicht 1 000 kg (Prozentangaben beziehen  
sich auf das Falzgewicht)

30

- 30 -

Fettung (Faß):

200,0 % Wasser, 60°C

5

0,02 % Dinatriumsalz der Hydroxyethan-1,1-diphosphon-  
säure (z. B. Sequion 10 Na<sub>2</sub><sup>®</sup>, Produkt der  
Polygon Chemie AG, Olten/Schweiz)

20 Minuten laufen lassen

Zugabe einer 1 : 10 Emulsion (60°C)

10

aus 5 % anionenaktiven synthetischem Fettungs-  
mittel (Trupon DX<sup>®</sup>, Produkt der Fa.

C. Trumpler GmbH, Worms)

3 % sulfoniertes Seetieröl (Truponol OS<sup>®</sup>,  
Produkt der Fa. Trumpler, Worms)

15

2 % anionisches synthetisches Fettungsmittel  
(Tannit LSW<sup>®</sup>, Produkt der Fa. Th. Böhme.  
Geretsried)

pH 3,8 - 4,3, 45 Minuten laufen lassen

20

Das Phosphonat kann wahlweise (0,01 % - 1 %ig) in der Fett-  
mischung mitemulgiert werden. Die mit Phosphonatzusatz  
gefetteten Leder zeigen eine homogene Durchfettung und  
ergeben einen weichen, geschmeidigen Ledergriff.

25

30

## Verwendung von Phosphonsäurederivaten als Lederhilfsmittel

### Patentansprüche

- 5 1. Verfahren zur Herstellung von Leder aus tierischen Fellen und Häuten unter Mitverwendung von oberflächenaktiven Substanzen,
- dadurch gekennzeichnet,
- 10 daß man an Stelle der bekannten oberflächenaktiven Substanzen Phosphonsäurederivate verwendet.
- 15 2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Phosphonsäurederivate zusammen mit einer reduzierten Menge an bekannten oberflächenaktiven Substanzen verwendet.
- 20 3. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Phosphonsäurederivate bei den Naßoperationen der Lederherstellung verwendet.
- 25 4. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Phosphonsäurederivate in der Wasserkwerkstatt verwendet.
5. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Phosphonsäurederivate in der Gerbung verwendet.



- 2 -

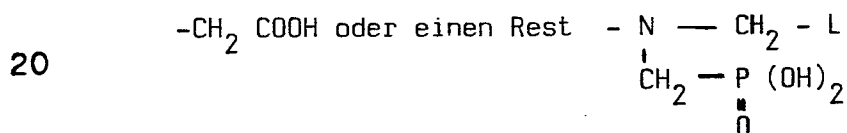
6. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Phosphonsäurederivate in der Naßzu-  
richtung verwendet.

5 7. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Phosphonsäurederivate in Anteilen  
von 0,01 bis 5 Gew.-% bezogen auf das zu verarbeitende  
Hautmaterial verwendet.

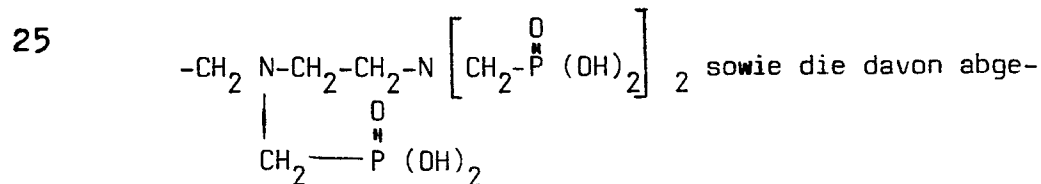
10 8. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man Phosphonsäurederivate der allgemeinen  
Formel I



worin Z und Y für Wasserstoff stehen und X für einen Rest  
-CH<sub>2</sub> COOH oder einen Rest



worin L für einen Rest  $-\overset{\overset{O}{\parallel}}{P} (OH)_2$ ,  $-CH_2-N-\left[CH_2-\overset{\overset{O}{\parallel}}{P} (OH)_2\right]_2$ ,

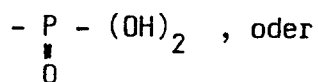


leiteten Ammonium-, Alkali- oder Erdalkalisalze steht, oder

30

- 3 -

worin Z für einen Alkylrest mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen,  
Y für eine -OH-Gruppe und X für einen Rest



5

worin Z für Wasserstoff oder einen Rest -COOH, Y für einen  
Rest -CH<sub>2</sub> COOH und X für einen Rest -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> COOH steht,  
verwendet.

10

9. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 und 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die Phosphonsäurederivate zusammen mit an sich bekannten Enzymen verwendet.

15

10. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 und 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man die Phosphonsäurederivate in Mengen von 0,01 bis 3 Gew.-% bezogen auf das Salzgewicht in der Schmutz- und Hauptweiche verwendet.

20

11. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 und 8 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man die Phosphonsäurederivate in Mengen von 0,01 bis 3 Gew.-% bezogen auf das Salzgewicht im Äscher verwendet.

25

12. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 und 8 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man die Phosphonsäurederivate in Mengen von 0,01 bis 2 Gew.-% bezogen auf das Salzgewicht im Äscherwaschwasser verwendet.

30

13. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 und 8 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man die Phosphonsäurederivate in Mengen von

0,01 bis 5 Gew.-% gezogen auf das Blößengewicht in der Beize verwendet.

- 5 14. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 und 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die Phosphonsäurederivate in Mengen von 0,1 bis 2 Gew.-% bezogen auf das Blößengewicht im Pickel verwendet.
- 10 15. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 3, 5 und 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die Phosphonsäurederivate in Mengen von 0,01 bis 1 Gew.-% bezogen auf das Blößengewicht in der Chromgerbung verwendet.
- 15 16. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 3, 5 und 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die Phosphonsäurederivate in Mengen von 0,01 bis 2 Gew.-% bezogen auf das Falzgewicht bei der Neutralisation verwendet.
- 20 17. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 3 und 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die Phosphonsäurederivate in Mengen von 0,01 bis 2 Gew.-% bezogen auf das Falzgewicht in der Nachgerbung verwendet.
- 25 18. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 3 und 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die Phosphonsäurederivate in Mengen von 0,01 bis 1 Gew.-% bezogen auf das Falzgewicht bei der Färbung verwendet.
- 30 19. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 2, 6 und 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die Phosphonsäurederivate in Mengen von 0,01 bis 5 Gew.-% bezogen auf das Falzgewicht bei der Fettung verwendet.
20. Leder hergestellt nach den Verfahren gemäß Anspruch 1 - 19.