



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

Veröffentlichungsnummer : **0 216 271 B1**

12

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

45 Veröffentlichungstag der Patentschrift :  
26.04.89

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**

21 Anmeldenummer : 86112603.5

22 Anmeldetag : 11.09.86

54 Verwendung von Phosphonsäurederivaten als Lederhilfsmittel.

30 Priorität : 18.09.85 DE 3533203

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung :  
01.04.87 Patentblatt 87/14

45 Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenter-  
teilung : 26.04.89 Patentblatt 89/17

84 Benannte Vertragsstaaten :  
DE FR GB IT SE

56 Entgegenhaltungen :  
DE-A- 1 254 150  
FR-A- 2 393 037

73 Patentinhaber : Röhm GmbH  
Kirschenallee Postfach 4242  
D-6100 Darmstadt 1 (DE)

72 Erfinder : Christner, Jürgen, Dr.  
Bahnhofstrasse 42  
D-6101 Bickenbach (DE)  
Erfinder : Pfeleiderer, Ernst  
Grimmelshausenstrasse 3  
D-6100 Darmstadt (DE)  
Erfinder : Taeger, Tilmann, Dr.  
Breslauer Strasse 35  
D-6104 Seeheim-Jugenheim (DE)

**EP 0 216 271 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**

**Gebiet der Erfindung**

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

**Stand der Technik**

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 kann dadurch anschaulich erklärt werden, daß die Oberflächenspannung des Wassers gegenüber der Haut herabgesetzt und dadurch deren Benetzbarkeit erhöht wird. Diese Netzwirkung 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. 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 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 Arbeitsgänge der Lederherstellung wieder weitgehend abgegeben werden. Auch anorganische Polyphosphate wurden als Weichhilfsmittel eingesetzt.

Auch bei dem in der Regel auf die Weiche folgenden Äscherschritt bzw. der Enthaarung gilt die Verwendung von Netzmitteln als vorteilhaft, da durch ihre Wirkung die Äscherchemikalien 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 Hilfserbstoffe 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 ökologisches Konzept, auf das sich die ledererzeugende Industrie wie andere Industriezweige einstellen müssen.

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 ökologischen 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.

Lösung

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

- 5 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

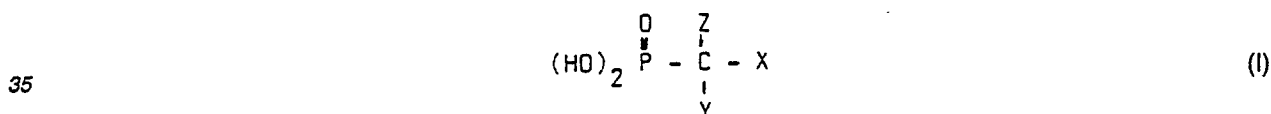


- 15 im Molekül wobei Q für Sauerstoff oder Schwefel und R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> unabhängig voneinander für —OH, —SH oder daraus abgeleitete Ammonium-, Alkali- oder Erdalkalisalze oder für —NR<sub>3</sub>R<sub>4</sub> stehen, wobei R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> Wasserstoff oder einen Alkylrest 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 Phosphonsäure-derivate vorzugsweise ein vorteilhafterweise
- 20 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. Erdalkaliion steht, in den Phosphonsäurederivaten vorhanden sein.

- Über die genannten hinaus enthalten die Phosphonsäurederivat im allgemeinen keine weiteren
- 25 funktionellen Gruppen und keine Heteroatome. Das Molgewicht (in der Säureform) liegt in der Regel unter 1 000, 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 CaCO<sub>3</sub> von 200-700 mg/g Aktivsubstanz.

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

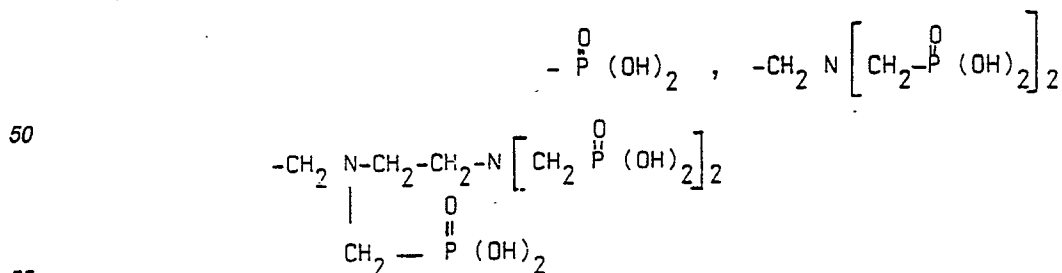
Besonders bevorzugt sind die Phosphonsäurederivate der allgemeinen Formel I



worin Z und Y für Wasserstoff stehen und X für einen Rest



- 45 steht, worin L einen Rest



sowie die davon abgeleiteten Ammonium-, Alkali- oder Erdalkalisalze bedeutet (Formel IA) oder X für einen Rest (—CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>—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



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

(Formel IC) oder worin Z für Wasserstoff oder einen Rest  $-\text{COOH}$ , Y für einen Rest  $-\text{CH}_2\text{COOH}$  und X für einen Rest  $-(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$  steht. (Formel ID).

Unter den Alkalisalzen seien insbesondere die Natrium- und 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.

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

10

A. auf die Verfahren der Wasserwerkstatt mit den Verfahrensschritten

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

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

B. auf die eigentliche Gerbung, insbesondere die Verfahrensweisen

20

- $\alpha$ ) Chromgerbung bzw.
- $\beta$ ) synthetisch-vegetabilische Schnellgerbung und
- $\gamma$ ) Kombinationsgerbung und

C. auf die Naßvorgänge zur Zurichtung des Leders

25

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

30 Die erfindungsgemäße Verwendung von Phosphonsäurederivaten schließt sich vorteilhafterweise weitestgehend an die etablierten Verfahrensschnitte des Standes der Technik an.

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.

40

Amino-tri-methylenphosphonsäure (Verbindung IA-1)

Ethylendiamintetra-methylenphosphonsäure (Verbindung IA-2)

Diethylentriaminpenta-methylenphosphonsäure (Verbindung IA-3) bzw. deren Salze, insbesondere der Natrium- und Kaliumsalze, sowie der Ethanol-1,1-disphosphonsäure besonders in Form ihrer Salze, insbesondere des Natriumsalzes (Verbindung IC-1). Im einzelnen ist zu den Verfahrensschritten

45

Aa) Weiche

50 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 Bearbeitungsschritte geeignete Form über, wobei die Salze aus dem Hautgefüge herausgelöst werden und die Faser wieder Wasser aufnimmt. Vorteilhaft werden den Weichbrühen Weichhilfsmittel zugesetzt. Die Weiche dauert in der Regel 5 bis 24 Stunden, wobei nach 6 bis 8 Stunden die Flotte gewechselt wird. Unverändert bleibt vorteilhaft das gesamte Vorgehen (vgl. F. Stather, loc. cit. 55 pg. 161-164, bzw. Ullmann 4. Auflage loc. cit. Bd. 16 pg. 118) bis auf die Anwendung der Tenside.

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 Phosphonsäurederivate ersetzt.

60

Im allgemeinen liegt der Gehalt an den Phosphonsäurederivaten 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) ca. 1/3 vermindert werden, sofern der Prozentsatz des eingesetzten Phosphonsäurederivats 1/5-1/3 des Prozentgehalts an verwendetem Tensid beträgt.

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

65

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).

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.

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) die gleichen Fettextraktionswerte wie bei Anwendung von 0,3 Gew.-% des Tensids alleine.

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

Auch beim Äscher beeinflusst der Zusatz von Phosphonsäurederivaten 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 « angescharfem Äscher » gearbeitet, einer Kombination von Calciumhydroxid und Natriumsulfid bzw. Natriumhydrogensulfid. Vorteilhaft ist oft der Zusatz puffernder, quellungsdämpfender Äscherhilfsmittel.

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).

Die Zusätze der Phosphonsäurederivate zum Äscher erhöhen nach vorliegenden Ergebnissen die Schmutz- und Fettdispersierung 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.

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)

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 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-triamin-pentamethylen-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) 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, vorzugsweise 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 liegt bis zu 20 % höher als der derjenige einer Beizflotte mit proteolytischem Enzym allein.

#### B. Gerbung

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

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

Die Dispergier- und Sequestrierwirkung der Phosphonsäurederivate trägt dazu bei, daß bei stark naturfetthaltiger Rohware das Fett gut verteilt wird und keine Naturfettflecken auftreten.

#### C) Zurichtung des Leders

Bei den Nachgerbungsoperationen werden zumeist Harzgerbstoffe auf der Basis von Harnstoff-, Melamin- oder 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 wird das neutralisierte bzw. entsäuerte und gefalzte Chromleder in der Nachgerbflotte bewegt.

Bei der Neutralisation und der Nachgerbung von Chromleder wird eine besonders rasche Gerbstoffaufnahme sowie bei der Prüfung des Schnittes mit Bromkresolgrünlösung einheitliche Färbung (als Ausdruck einheitlicher pH-Verhältnisse) in der ganzen Stärke des Leders gefunden. Bei erfindungsgemäßen Vorgehen in der Färbung werden egale, brillante Farbtöne erreicht. Eine Aufhellung des Farbtons, wie häufig 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.

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

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.

#### Die Phosphonsäurederivate

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.

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.

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 Vegetabilledern verantwortlich sind, werden vollkommen komplexiert.

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 Tech. Chemie, 4. Auflage Bd. 24. Seite 93, Verlag Chemie 1983 und G. Jacobi. M. Schwuger Chem. Z. 99, 182-193 (1975)].

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

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.

## 20 Beispiel 1

Schmutzweiche zur Herstellung von Schuhoberleder

Ausgangsmaterial

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

Schmutzweiche (Faß)

30 150 % Wasser, 28 °C  
0,15 % einer 35 %igen Lösung des Na-Salzes der Diethylen-triamin-penta-methylenphosphonsäure, (z. B. Sequion 40 Na 32® Produkt der Polygon Chemie AG, Olten, Schweiz) und  
0,04 % nichtionisches Tensid, z. B. Nonylphenol mit 8,5 Mol Ethylenoxid veräthert, (ROHAGAL 12 n®, Produkt der Röhm GmbH), 60 Minuten bewegen, Dichte 5,5 °Bé, pH der Brühe 6,6.

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

Der CSB-Wert eines Abwassers einer Schmutzweiche mit Phosphonatzusatz betrug z. B. 5 230 mg  $\text{O}_2/\text{l}$  gegenüber 10 460 mg  $\text{O}_2/\text{l}$  bei einem Prozeß ohne Phosphonat.

## 45 Beispiel 2

Hauptweiche von Rindshäuten für die Schuhoberlederherstellung

Ausgangsmaterial

50 Vorgeweichte bzw. entschlutzte deutsche Rindshäute; (Prozentangaben beziehen sich auf ein Salzgewicht von 1 000 kg).

Hauptweiche (Faß)

55 150,0 % Wasser, 20 °C  
0,25 % proteolytisches Enzym mit Aktivatoren mit 4 500 LVE/g (ERHAZYM C® der Fa. Röhm GmbH)  
0,5 % Natronlauge 33 %ig, 1 : 5  
0,25 % Na-Salz der Diethylen-triamin-pentamethylenphosphonsäure (Sequion 40 Na 32®, Produkt der Polygon Chemie AG, Schweiz)  
60 0,5 % nichtionisches Tensid (ROHAGAL 12 n, Produkt der Fa. Röhm GmbH), 4 Stunden laufen lassen, Dichte 6-7 °Bé, End-pH 9,5

Die Wasseraufnahme erfolgt um ca. 10-15 % schneller als gegenüber einem Prozeß ohne Tensid und Phosphonat. Der Fettgehalt der Weichflotte beträgt 1,82 g/l gegenüber 1,37 g/l einer rein enzymatischen

## EP 0 216 271 B1

Weichflotte ohne Zusätze. Analog zur Schmutzweiche ist auch hier die Schlamm sedimentation bei Phosphonatzusatz stärker, was sich in einer Reduzierung des CSB-Wertes bemerkbar macht.

### Beispiel 3

5

Äscher von geweichten Rindshäuten zur Schuhoberlederherstellung

Ausgangsmaterial

10

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

Äscher (Faß)

15

30,0 % Wasser, 27 °C

1,5 % Schwefelnatrium, 60 %

1,2 % reduzierendes Mercaptan (ERHAVIT F®, Produkt der Röhm GmbH)

3,0 % Kalkhydrat pulv.

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

20

0,1 % Natriumsalz der Diethylen-triaminpentamethylenphosphonsäure (Sequion 40 Na 32®, Produkt 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, 15 Minuten laufen lassen, pH 12,5, über Nacht stündlich 5 Minuten bewegen, am Morgen pH 12,3, Flotte ablassen.

25

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

30

### Beispiel 4

Verhinderung von Kalkschatten auf frisch geäscherten Rindsblößen.

35

Ausgangsmaterial

Frisch geäscherte Großviehhautblößen aus Rindshäuten, Blößengewicht 1 000 kg ; Prozentangaben beziehen sich auf Salzgewicht

40

Spülflotte Äscher (Faß)

200,0 % Wasser, 25 °C

45

0,03 % Na-Salz der Diethylen-triaminpentamethylenphosphonsäure (Sequion 40 Na 32®) dann 10 Minuten bewegen bei 25 °C. Die mit Phosphonat behandelten Blößen zeigen nach einstündigem Begasen mit Kohlendioxid und anschließendem Antrocknen an der Luft keine Kalkflecken am fertig gearbeiteten Crustleder.

50

### Beispiel 5

Entkalkung von Rindshautblößen zur Schuhoberlederherstellung

Ausgangsmaterial

55

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

Entkalkung (Faß)

60

50,0 % Wasser, 30 °C

65

3,5 % einer Mischung aus 300 Gew.-Teilen Diethylentriaminpenta-(methylenphosphonsäure) (z. B. Sequion 40 H 50®, 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. 2 Stunden laufen lassen, End-pH 8,3, Prüfung des Schnittes mit Phenolphthaleinlösung : 95-100 % farblos.



## EP 0 216 271 B1

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

### Beispiel 6

5

Beize von entkalkten Rindshautblößen zur Schuhoberlederherstellung.

Ausgangsmaterial

10 Entkalkte, gespaltene Rindshautblößen, Spaltstärke 2 mm (Prozentangaben beziehen sich auf ein Blößengewicht von 1 000 kg). Es wird in 50 %iger Entkalkungsflotte weitergearbeitet :

Beize (Faß)

15 + 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®  
0,25 % Natriumsalz der Diethylen-triaminpentamethylenphosphonsäure (Sequion 40 Na 32®) pH  
20 8-8,5, 45 Minuten laufen lassen.

Die mit Phosphonat und Tensid gebeizten Blößen haben weniger Grund und ihr Fettgehalt ist um 10 % geringer als bei Blößen welche ohne Phosphonatzusatz gebeizt werden.

25

### Beispiel 7

Pickel von gebeizten Rindshautblößen zur Schuhoberlederherstellung.

Ausgangsmaterial

30

Gebeizte und entkalkte Rindshautblößen, Spaltstärke 2 mm (Blößengewicht 1 000 kg ist Bezugspunkt für Prozentangaben)

Pickel (Faß)

35

70,0 % Wasser, 22 °C  
7,0 % Kochsalz, Dichte > 5,5 °Bé  
10 Minuten bewegen  
0,5 % Ameisensäure 85 %ig, (1 : 5) techn.  
40 0,4 % Schwefelsäure 98 %ig, (1 : 10) techn.  
0,1 % Aminotrimethylenphosphonsäure 45 %ig (z. B. Sequion 20 H 45®, Polygon Chemie, Schweiz)  
Blößenschnitt nach 150 Minuten Bewegung geprüft mit Bromkresolgrünlösung (BKG) einheitlich gelb, pH 3. Die mit Phosphonat gepickelten Blößen ergeben im Crust einen feinen, sehr guten und glatten Narben.

45

### Beispiel 8

Chromgerbung von gepickelten Rindshautblößen zur Schuhoberlederherstellung.

50 Ausgangsmaterial

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

55 Chromgerbung (Faß)

Es kann in 70 %iger Pickelflotte weitergearbeitet werden.

60 7,0 % eines selbstbasifizierenden Chromgerbstoffes (z. B. Chromitan MS®, Produkt der BASF)  
1,0 % eines kationischen Fettungsmittels (Resistol LD®, Produkt der Fa. Trumpler GmbH, Worms)  
0,2 % Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure-dinatriumsalz (z. B. Sequion® 10 Na 2 der Firma Polygon Chemie AG, Schweiz), 22 °C, 60 Minuten bewegen  
0,05 % eines handelsüblichen Konservierungsmittels für wet blues (ARACIT 3 B®, Produkt der Röhm GmbH, Darmstadt), 60 Minuten bewegen, danach bei 40 °C weitere 60 Minuten bewegen und 60 Minuten  
65 ruhen lassen. End-pH : 3,8 ; die Leder sind kochgar.

## EP 0 216 271 B1

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

### Beispiel 9

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

#### Ausgangsmaterial

- 10 Gefälzte und gewaschene wet blues aus Rindshäuten : Falzstärke 1,5 mm, Falzgewicht 1 000 kg (Prozentangaben beziehen sich auf das Falzgewicht)

#### Neutralisation (Faß)

- 200,0 % Wasser, 37 °C  
15 1,0 % Natriumbicarbonat  
0,1 % 8 Na-Salz der Diethylentriaminpentamethylenphosphonsäure, 35 %ig (z. B. Sequion 40 Na 32® der Polygon Chemie AG, Schweiz)  
0,6 % Phenolkondensationsprodukt als Egalisierungsmittel (Tamol NNOL®, Produkt der Firma BASF)  
20 2,0 % neutralisierender Nachgerbstoff (Sellasol HF®, Produkt der CIBA-GEIGY AG, Basel), 60 Minuten bewegen, Schnitt mit Bromkresolgrünlösung, 100 % blau, pH 5,5 bis 6,0 ohne Flottenwechsel :

#### Nachgerbung (Faß)

- 25 + 1,0 % Nachgerbstoff auf Acrylatbasis (NATOL P®, 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

- 30 Färbung von nachgegerbten Rinds-wet-blues zur Schuhoberlederherstellung

#### Ausgangsmaterial

- 35 Nachgegerbte wet blues aus Rindshäuten, Falzstärke 1,5 mm, Falzgewicht 1 000 kg (Prozentangaben beziehen sich auf das Falzgewicht)

#### Färbung (Faß)

- 40 100,0 % Wasser, 35 °C  
0,05 % Dinatriumsalz der Hydroxyethan-1,1-Diphosphonsäure, (z. B. Sequion 10 Na 2®, Produkt der Polygon Chemie AG, Schweiz), 15 Minuten laufen lassen,  
1,5 % anionischer Farbstoff (BAYGENAL BRAUN L-N5 G®, Produkt der Bayer AG, Leverkusen), 30 Minuten laufen lassen  
45 1,0 % anionischer pulverförmiger Harzgerbstoff (Retingan R 7®, Produkt der BAYER AG, Leverkusen)  
1,0 % Vegetabilgerbstoff Mimosa, 30 Minuten laufen lassen

#### Kopffärbung (Faß)

- 50 100,0 % Wasser, 60 °C  
0,01 % Dinatriumsalz der Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (Sequion 10 Na 2®, Produkt der Polygon Chemie AG, Schweiz, s.o.)  
0,8 % Ameisensäure 85 %ig (1 : 5)

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

### Beispiel 11

- 60 Fettung von anilingefärbten Rinds-Crust-wet blues zur Schuhoberlederherstellung

#### Ausgangsmaterial

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

Fettung (Faß)

200,0 % Wasser, 60 °C

0,02 % Dinatriumsalz der Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (z. B. Sequion 10 Na 2<sup>®</sup>, Produkt der Polygon Chemie AG, Olten/Schweiz), 20 Minuten laufen lassen Zugabe einer 1 : 10 Emulsion (60 °C) aus 5 % anionenaktivem synthetischem Fettungsmittel (Trupon DX<sup>®</sup>, Produkt der Fa. C. Trumpler GmbH, Worms), 3 % sulfoniertes Seetieröl (Truponol OST<sup>®</sup>, Produkt der Fa. Trumpler, Worms), 2 % anionisches synthetisches Fettungsmittel (Tannit LSW<sup>®</sup>, Produkt der Fa. Th. Böhme, Geretsried), pH 3,8-4,3, 45 Minuten laufen lassen

10

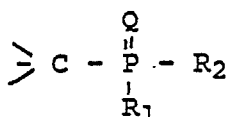
Das Phosphonat kann wahlweise (0,01 %-1 %ig) in der Fettmischung mitemulgert werden. Die mit Phosphonatzusatz gefetteten Leder zeigen eine homogene Durchfettung und ergeben einen weichen, geschmeidigen Ledergriff.

15

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Leder aus tierischen Fellen und Häuten unter Mitverwendung von oberflächenaktiven Substanzen, dadurch gekennzeichnet, daß man an Stelle der bekannten oberflächenaktiven Substanzen Phosphonsäurederivate verwendet, die durch die Anwesenheit mindestens einer Gruppierung

25



im Molekül charakterisiert sind, worin Q für Sauerstoff oder Schwefel und R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> unabhängig voneinander für —OH, —SH oder daraus abgeleitet 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.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Phosphonsäurederivate zusammen mit einer reduzierten Menge an bekannten oberflächenaktiven Substanzen verwendet.

3. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Phosphonsäurederivate bei den Naßoperationen der Lederherstellung verwendet.

4. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Phosphonsäurederivate in der Wasserwerkstatt verwendet.

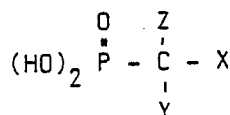
5. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Phosphonsäurederivate in der Gerbung verwendet.

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

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.

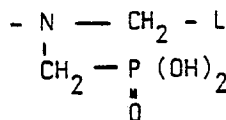
8. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man Phosphonsäurederivate der allgemeinen Formel I

50



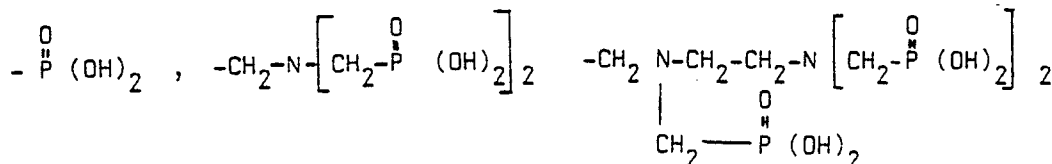
worin Z und Y für Wasserstoff stehen und X für einen Rest —CH<sub>2</sub>COOH oder einen Rest

55



worin L für einen Rest

60



65

sowie die davon abgeleiteten Ammonium-, Alkali- oder Erdalkalisalze steht, oder worin Z für einen Alkylrest mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, Y für eine —OH-Gruppe und X für einen Rest



oder 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.

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

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.

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.

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 Äscherwassert verwendet.

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.-% bezogen auf das Blößengewicht in der Beize verwendet.

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.

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.

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.

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.

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.

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 Ansprüche 1-19.

## Claims

1. Process for producing leather from animal skins and hides using surfactant substances, characterised in that, instead of the known surface-active substances, phosphonic acid derivatives are used which are characterised by the presence of at least one group



in the molecule, wherein Q represents oxygen or sulphur and R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> independently of each other represent —OH, —SH or ammonium, alkali metal or alkaline earth metal salts derived therefrom, or represent —NR<sub>3</sub>R<sub>4</sub>, wherein R<sub>3</sub> and R<sub>4</sub> represent hydrogen or an alkyl group having 1 to 6 carbon atoms.

2. Process as claimed in claim 1, characterised in that phosphonic acid derivatives are used together with a reduced amount of known surface active substances.

3. Process as claimed in claims 1 and 2, characterised in that the phosphonic acid derivatives are used in the wet operations of leather production.

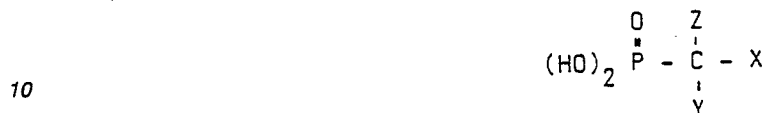
4. Process as claimed in claims 1 to 3, characterised in that the phosphonic acid derivatives are used in the beamhouse.

5. Process as claimed in claims 1 to 3, characterised in that the phosphonic acid derivatives are used in the tanning.

6. Process as claimed in claims 1 to 3, characterised in that the phosphonic acid derivatives are used in the wet dressing.

7. Process as claimed in claims 1 to 6, characterised in that the phosphonic acid derivatives are used in amounts of from 0.01 to 5 % by weight, based on the hide material which is to be treated.

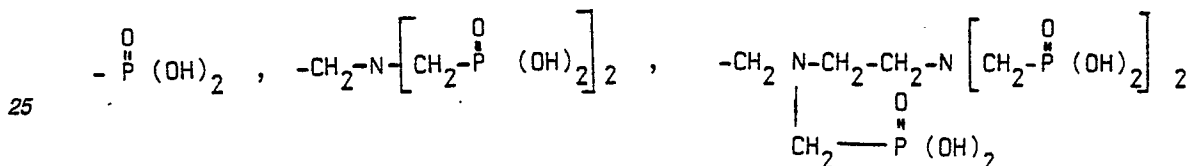
8. Process as claimed in claims 1 to 7, characterised in that phosphonic acid derivatives of general formula I



wherein Z and Y represent hydrogen and X represents a group  $-\text{CH}_2\text{COOH}$  or a group



wherein L represents a group



and the ammonium, alkali metal or alkaline earth metal salts derived therefrom, or wherein Z represents an alkyl group with 1 to 3 carbon atoms, Y represents a  $-\text{OH}$  group and X represents a group



or wherein Z represents hydrogen or a group  $-\text{COOH}$ , Y represents a group  $-\text{CH}_2\text{COOH}$  and X represents a group  $-(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ , are used.

9. Process as claimed in claims 1 to 4 and 8, characterised in that the phosphonic acid derivatives are used together with enzymes known per se.

10. Process as claimed in claims 1 to 4 and 6 to 9, characterised in that the phosphonic acid derivatives are used in amounts of from 0.01 to 3 % by weight based on the salted weight in the dirty soak and the main soak.

11. Process as claimed in claims 1 to 4 and 8 to 9, characterised in that the phosphonic acid derivatives are used in amounts of from 0.01 to 3 % by weight, based on the salted weight in the liming process.

12. Process as claimed in claims 1 to 4 and 8 to 9, characterised in that the phosphonic acid derivatives are used in quantities of from 0.01 to 2 % by weight based on the salted weight in the liming washing water.

13. Process as claimed in claims 1 to 4 and 8 to 9, characterised in that the phosphonic acid derivatives are used in amounts of from 0.01 to 5 % by weight, based on the weight of the hides in the bate.

14. Process as claimed in claims 1 and 8, characterised in that the phosphonic acid derivatives are used in amounts of from 0.1 to 2 % by weight, based on the weight of the hides in the pickling process.

15. Process as claimed in claims 1 to 3, 5 and 8, characterised in that the phosphonic acid derivatives are used in amounts of from 0.01 to 1 % by weight, based on the weight of the hides in chrome tanning.

16. Process as claimed in claims 1 to 3, 5 and 8, characterised in that the phosphonic acid derivatives are used in amounts of from 0.01 to 2 % by weight, based on the shaved weight in neutralisation.

17. Process as claimed in claims 1 to 3 and 8, characterised in that the phosphonic acid derivatives are used in amounts of from 0.01 to 2 % by weight, based on the shaved weight in retannage.

18. Process as claimed in claims 1 to 3 and 8, characterised in that the phosphonic acid derivatives are used in amounts of from 0.01 to 1 % by weight, based on the shaved weight during dyeing.

19. Process as claimed in claims 1 to 2, 6 and 8, characterised in that the phosphonic acid derivatives are used in amounts of from 0.01 to 5 % by weight, based on the shaved weight during greasing.

20. Leather, produced by the processes as claimed in claims 1 to 19.

## Revendications

1. Procédé de fabrication de cuir à partir de peaux en poils et de peaux brutes d'animaux avec utilisation simultanée de substances tensio-actives, caractérisé en ce qu'à la place des substances tensio-actives connues, on utilise des dérivés d'acide phosphonique qui sont caractérisés par la présence, dans la molécule, d'au moins un groupement



dans lequel Q est mis pour un atome d'oxygène ou de soufre et R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> sont mis, indépendamment l'un de l'autre, pour des groupes —OH, —SH ou des sels ammoniques, alcalins ou alcalino-terreux dérivés de ceux-ci ou pour —NR<sub>3</sub>R<sub>4</sub>, R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub> représentant des atomes d'hydrogène ou des radicaux alkyle à 1-6 atomes de carbone.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on utilise des dérivés d'acide phosphonique en même temps qu'une quantité réduite de substances tensio-actives connues.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'on utilise les dérivés d'acide phosphonique dans les opérations au mouillé de la fabrication du cuir.

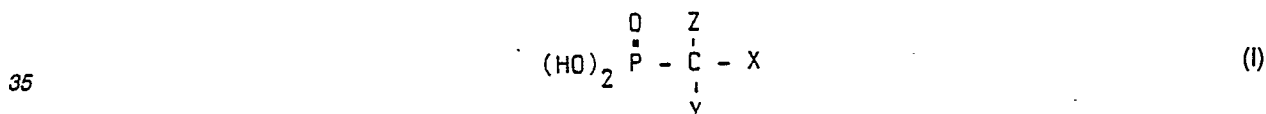
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'on utilise les dérivés d'acide phosphonique dans le travail de rivière.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'on utilise les dérivés d'acide phosphonique dans le tannage.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'on utilise les dérivés d'acide phosphonique dans les opérations de corroyage sur le cuir humide.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'on utilise les dérivés d'acide phosphonique dans des proportions de 0,01 à 5 % en poids sur la base des cuirs et peaux à traiter.

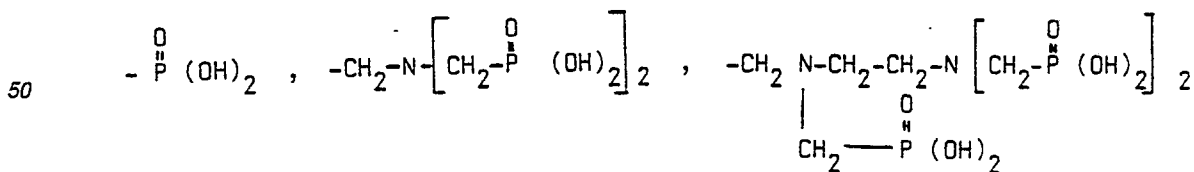
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'on utilise des dérivés d'acide phosphonique de formule générale I



dans laquelle Z et Y sont mis pour des atomes d'hydrogène et X pour un radical —CH<sub>2</sub>COOH ou un radical



L. représentant un radical



ainsi que les sels ammoniques, alcalins ou alcalino-terreux qui en dérivent, ou dans laquelle Z est mis pour un radical alkyle à 1-3 atomes de carbone, Y pour un groupement —OH et X pour un radical



ou dans laquelle Z est mis pour un atome d'hydrogène ou un radical —COOH, Y pour un radical —CH<sub>2</sub>COOH et X pour un radical —(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>COOH.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 et 8, caractérisé en ce qu'on utilise les dérivés d'acide phosphonique en même temps que des enzymes en soi connues.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 et 6 à 9, caractérisé en ce que, dans la trempe en crasse et dans la trempe principale, on utilise les dérivés d'acide phosphonique dans des proportions de 0,01 à 3 % en poids sur la base du poids salé.

5 11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 et 8 ou 9, caractérisé en ce que dans le pelanage, on utilise les dérivés d'acide phosphonique dans des proportions de 0,01 à 3 % en poids sur la base du poids salé.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 et 8 ou 9, caractérisé en ce que, dans l'eau de lavage de pelanage, on utilise les dérivés d'acide phosphonique dans des proportions de 0,01 à 2 % en poids sur la base du poids salé.

10 13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 et 8 ou 9, caractérisé en ce que, dans le confitage, on utilise les dérivés d'acide phosphonique dans des proportions de 0,01 à 5 % en poids sur la base du poids des peaux planées.

14. Procédé selon la revendication 1 ou 8, caractérisé en ce que, dans le picklage, on utilise les dérivés d'acide phosphonique dans des proportions de 0,1 à 2 % en poids sur la base du poids des peaux planées.

15 15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, 5 et 8, caractérisé en ce que, dans le tannage au chrome, on utilise les dérivés d'acide phosphonique dans des proportions de 0,01 à 1 % en poids sur la base du poids des peaux planées.

20 16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, 5 et 8, caractérisé en ce que, lors de la neutralisation, on utilise les dérivés d'acide phosphonique dans des proportions de 0,01 à 2 % en poids sur la base du poids drayé.

17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 et 8, caractérisé en ce que, dans le retannage, on utilise les dérivés d'acide phosphonique dans des proportions de 0,01 à 2 % en poids sur la base du poids drayé.

25 18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 et 8, caractérisé en ce que, lors de la teinture, on utilise les dérivés d'acide phosphonique dans des proportions de 0,01 à 1 % en poids sur la base du poids drayé.

19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1, 2, 6 et 8, caractérisé en ce que, lors du graissage, on utilise les dérivés d'acide phosphonique dans des proportions de 0,01 à 5 % en poids sur la base du poids drayé.

30 20. Cuir fabriqué par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 19.

35

40

45

50

55

60

65