

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: **87114699.9**

51 Int. Cl.4: **C14C 1/08 , C14C 3/06**

22 Anmeldetag: **08.10.87**

30 Priorität: **08.10.86 DE 3634278**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
15.06.88 Patentblatt 88/24

84 Benannte Vertragsstaaten:
DE ES FR IT

71 Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT**
Postfach 80 03 20
D-6230 Frankfurt am Main 80(DE)

72 Erfinder: **Münc, Norbert, Dr.**
Johann-Strauss-Strasse 39
D-6233 Kelkheim Taunus(DE)
Erfinder: **Fuchs, Karlheinz**
Schillerstrasse 2
D-6257 Hünfelden(DE)
Erfinder: **Haller, Siegmund**
Adalbert-Stifter-Strasse 17
D-6233 Kelkheim Taunus(DE)

54 **Verfahren zur Chromspargerbung.**

57 Verfahren zur Chromspargerbung, wobei man vor der Gerbung die Blößen mit 0,25 bis 5 % einer Hydroxycarbonsäure oder deren Salzen vorzugsweise mit Glykolsäure behandelt und anschließend nach üblichen Methoden gerbt. Bei dieser Vorbehandlung, die vorzugsweise im Pickel erfolgt, benötigt man für die Gerbung nur ein Chromangebot von 1,0 bis 1,3 % Cr_2O_3 , bezogen auf Blöße. Trotz dieser verringerten Menge an Chromgerbstoff erhält man kochgare Leder mit gleichmäßiger Chromverteilung, hervorragender Farbegalität und sehr guten physikalischen Eigenschaften.

EP 0 270 767 A1

Beschreibung

Verfahren zur Chromspargerbung

Die Chromgerbung ist ein wesentlicher Arbeitsschritt in der Lederherstellung. Bei herkömmlichen Verfahren werden zur Erzielung eines kochbaren Leders Chromsalze in einer Konzentration angeboten, die einem Äquivalent von 2 bis 2,5 % Cr_2O_3 bezogen auf Blöße entsprechen. Hiervon werden jedoch nur 70 bis 80 % tatsächlich in der Haut dauerhaft fixiert, so daß 20 bis 30 % des angebotenen Chromgerbstoffs in das Abwasser gelangen.

Sowohl aus ökonomischen als auch ökologischen Gründen hat es daher in der Vergangenheit nicht an Versuchen gefehlt, die Chromfixierung in der Haut zu verbessern und die für eine kochbare Gerbung notwendige Chrommenge zu reduzieren.

So läßt sich durch Erhöhung des pH-Werts der Gerbflotte über das übliche Maß hinaus der Auszehrungsgrad der Chromgerbstoffe verbessern. Die gleichzeitig erhöhte Adstringenz der Chromgerbstoffe führt jedoch zu Narbenzug, d.h. qualitativ minderwertigeren Ledern. Meist muß zusätzlich auch noch ein Flächenverlust in Kauf genommen werden.

Desweiteren läßt sich durch Erhöhung der Temperatur der Gerbflotten von üblichen 38 bis 40 °C auf ca. 45 °C eine verbesserte Auszehrung der Chromgerbstoffe erreichen. Die Temperaturerhöhung bringt jedoch ebenfalls einen Anstieg der Adstringenz der Chromgerbstoffe mit sich, so daß auch hier die Gefahr von Narbenzug und Rendementsverlust, also der Qualitätsminderung des Leders gegeben ist.

Es ist weiterhin aus der DE-PS 2 424 300 bekannt, daß komplexaktive aromatische Di- und Tricarbonsäuren wie z.B. Phthalsäure und/oder deren Salze im Pickel oder in der Chromgerbung eingesetzt werden, um eine bessere Fixierung des Chroms in der Haut zu erreichen. Werden sie im Pickel

angewandt, bedingt dies jedoch eine deutliche Verminderung der Penetrationsgeschwindigkeit der nachfolgenden Chromgerbstoffe, eine ungleichmäßige Chromverteilung und bei stärkeren, ungespaltenen Blößen sogar in manchen Fällen
5 eine unzureichende Durchgerbung.

Sollen sie in der Chromgerbung eingesetzt werden, muß zur Minderung dieser Mängel die Gerbung meist zweistufig geführt werden, indem mit meist organisch maskiertem Chrom
10 (III)-Sulfat-Gerbstoff eine bei niedrigem pH-Wert verlaufende milde Vorgerbung vorgenommen wird, der dann der Zusatz der komplexaktiven aromatischen Di- und Tricarbonsäuren allein oder in Gegenwart weiteren Chromgerbstoffs und/oder eines Basifizierungsmittels folgt.
15

Es wurde nun ein neues Verfahren gefunden, mit dem man die Badauszehrung sowie die Verteilung und Fixierung der Chromgerbstoffe im Leder erheblich verbessern kann, indem man vor der Gerbung die Blößen mit 0,25 - 5 %, vorzugsweise
20 1 - 1,5 % einer Hydroxycarbonsäure oder deren Salzen vorbehandelt und anschließend gerbt.

Als Hydroxycarbonsäuren kommen vorzugsweise Milchsäure und Hydroxyessigsäure (Glykolsäure), oder Hydroxydicarbonsäuren
25 wie z.B. Hydroxybernsteinsäure, Citronensäure, Weinsäure in Frage. Anstelle der freien Säuren kann man auch deren Salze nehmen, vorzugsweise die Alkali- und Ammonium-Salze. Die Vorbehandlung mit diesen Säuren bzw. Salzen erfolgt aus wäßriger Flotte mit den obengenannten Konzentrationen. Man
30 kann diese Vorbehandlung separat durchführen, zweckmäßigerweise kombiniert man die Vorbehandlung mit diesen Säuren mit dem Pickeln. Die Kombination mit dem Pickeln hat auch den Vorteil, daß durch den Zusatz der genannten Säuren zum Pickel die üblicherweise dort
35 mitverwendeten maskierenden Säuren wie Ameisensäure, Essigsäure oder Alkalisalze dieser Säuren, entfallen können. Der Pickel enthält ansonsten die hierfür üblichen Säuren und Salze in den üblichen Konzentrationen.

Die anschließende Chromgerbung geschieht mit den üblichen im Handel befindlichen Chrom III-Gerbstoffen nach den an sich bekannten Verfahren, wobei auch die modernen selbstbasifizierenden Chrom III-Gerbstoffe problemlos eingesetzt werden können.

Für diesen Gerbvorgang ist es jedoch von besonderer Bedeutung, daß, bedingt durch die vorherige Behandlung der Blößen mit den genannten Hydroxycarbon-Säuren ein vermindertes Chromangebot von 1,0 bis 1,3 % Cr_2O_3 , bezogen auf Blöße, ausreicht, um kochgare Leder mit sehr gleichmäßiger Chromverteilung, hervorragender Farbegalität und sehr guten physikalischen Eigenschaften zu erhalten.

In der Pelzzurichtung ist der Einsatz von z.B. Glykolsäure im Pickel seit langem bekannt. Hierbei geht es jedoch nicht um eine verbesserte Chromaufnahme bzw. Chromauszehrung, es wird ohnehin in den meisten Fällen mit Alaun gegerbt, sondern um die Produktion eines weichen, wattigen Pelzleders.

Der Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens beruht darin, daß bei deutlich gegenüber dem Stand der Technik reduziertem Einsatz an Chromgerbstoff die Lederqualität nicht nur nicht nachteilig beeinflusst, sondern in den physikalischen Eigenschaften wie Zugfestigkeit, Bruchdehnung und Weiterreißfestigkeit sichtbar verbessert wird. Außerdem kann bei dem deutlich niedrigerem Chromgerbstoffangebot, gesteigerter Badauszehrung und verbesserter Fixierung des Chromgerbstoffs im Leder der Restchromgehalt der ausgezehrten Gerbflotte auf unter 0,2 % gedrückt werden. Die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens lassen sich in der Chromgerbung sämtlicher gängiger Hauttypen wie z.B. Rind, Kalb, Schwein, Ziege oder Schaf mit Erfolg nutzen.

Beispiel 1

- 5 Nach 2-stündiger Schmutzweiche mit 200 % Wasser von 30 °C werden die Rindshäute entfleischt, gewogen und in die Hauptweiche mit 200 % Wasser von 30 °C, 0,5 % des Natriumsalzes einer Benzoldisulfonsäure und 0,5 % eines enzymativen Weichhilfsmittels für 4 Stunden im Faß bei 2-3 Upm behandelt. Der Äscher erfolgt im Faß mit 25 % der Restflotte der Hauptweiche, 1,5 % Natriumsulfhydrat 30 %
- 10 flüssig, 0,3 % Alkylarylpolyglykoläther, 2,5 % Natriumsulfid 60/62 %, 3,0 % Calciumhydroxid und 0,3 % eines Polyphosphats. Nach Zugabe der Chemikalien wird das Faß mit 2-3 Upm für 40 min. kontinuierlich bewegt, danach alle 25 min. jeweils 5 min. lang über insgesamt 90 min. Nun
- 15 erfolgt in Abständen von 20 min., in 3 Anteilen, die Zugabe von jeweils 30 % Wasser von 30 °C. Gesamtäscherdauer 14-16 Stunden. Nach Abschluß des Äscherns wird zweimal mit 200 % Wasser von 30 °C gewaschen.
- 20 Zur Entkalkung werden die Leder mit 15 % Wasser, 2 % Ammoniumchlorid, 2 % eines z.B. auf Zitronensäure aufgebauten Entkalkungsmittels und 0,5 % Natriumdisulfit 30-60 min. behandelt. Danach wird das Leder mit 85 % Wasser 32 °C, 0,2 % Alkylarylpolyglykoläther, 0,5 % des Natriumsalzes einer
- 25 Benzodisulfonsäure und 0,2 % eines Bakterienenzym 60 min. lang bei 5 Upm. bewegt. Nach dem Ablassen der Flotte wird mit 200 % Wasser von 25 °C für 10 min. gewaschen. Dieser Vorgang wiederholt sich zweimal.
- 30 Für den Pickel werden die Blößen mit 30 % Wasser 22 °C und 3 % Kochsalz 10 min. bewegt. Anschließend werden 1,5 % einer 57 %igen wässrigen Glykolsäure zugesetzt und 2 Stunden bei 9 Upm bewegt. Danach werden 5 % eines pulverförmigen 33 % basischen Chromsulfats, enthaltend

25-26 % Chromoxid, zugegeben. Nach völliger Penetration des Chroms in die Blöße wird mit Natriumbicarbonat schrittweise innerhalb von 1 Stunde auf pH 4,0-4,1 abgestumpft. Nach Erreichung einer pH-Konstanz von 4,0-4,1 wird die
5 Flottentemperatur auf 40-42 °C erhöht und weitere 6 Stunden bewegt. Der Restchromgehalt der Flotte beträgt 0,21 %.

Das erhaltene wet blue ist kochgar. Die wie üblich fertiggestellten Leder weisen eine helle Farbe, einen feinen
10 Narben und weichen Griff auf.

In den folgenden Beispielen wurden die Rindshäute bis zum Pickel jeweils entsprechend Beispiel 1 behandelt.

15

Beispiel 2

Entsprechend Beispiel 1 geweichte, geäschte, entkalkte und gebeizte Rindshäute werden nach 15-minütigem Waschen mit
20 200 % Wasser von 22 °C in einer Flotte von 50 % Wasser und 5 % Kochsalz aufgenommen und 10 min. bei 9 Upm im Gerbfaß bewegt. Anschließend werden 1,0 % einer 57 %igen wässrigen Glykolsäurelösung zugesetzt und weitere 2 Stunden bewegt. Danach werden 5 % eines pulverförmigen 33 % basischen
25 Chromsulfats und einer Chromoxidkonzentration von 25-26 % zugesetzt und schrittweise mit 0,25 % Natriumbicarbonat abgestumpft. Nach Erreichung einer pH-Konstanz von 4,0-4,1 wird die Flottentemperatur auf 40-42 °C erhöht. Gesamtlaufzeit 9-10 Stunden.

30

Restchromgehalt der Flotte 0,18 %. Das erhaltene wet blue ist kochgar.

Beispiel 3

Entsprechend Beispiel 1 geweichte, geäscherte, entkalkte und gebeizte Rindshäute werden nach 15-minütigem Waschen mit 200 % Wasser von 22 °C, in einer Flotte von 50 % Wasser und 5 % Kochsalz aufgenommen und 10 min. bewegt.

Anschließend werden 1 % einer 40 %igen wässrigen Glyoxylsäurelösung und 0,5 % einer 57 %igen wässrigen Glykolsäurelösung zugesetzt und 2 Stunden bewegt. Danach werden 5 % eines pulverförmigen 33 % basischen Chromsulfats mit der Chromoxidkonzentration von 25-26 % zugesetzt. Nach völliger Penetration des Chroms in die Blöße werden zur Abstumpfung 0,15-0,2 % Magnesiumoxid zugegeben und die Flottentemperatur auf 40-42 °C erhöht. Die Laufzeit nach der MgO-Zugabe beträgt 8-9 Stunden.

End-pH-Wert 4,0. Restchromgehalt der Flotte 0,17. Das erhaltene wet blue ist kochgar.

Beispiel 4

Entsprechend Beispiel 1 geweichte und geäscherte, nach dem Äschen auf 2,0 mm gespaltene Rindshäute werden entkalkt, gebeizt und nach 15 minütigem Waschen mit 200 % Wasser von 22 °C in einer Flotte von 30 % Wasser 22 °C, 5 % Kochsalz und 1,5 % einer 57 %igen Glykolsäurelösung 2 Stunden bei 9 Upm bewegt. Danach erfolgt die Zugabe von 1 % eines auf Natriumchlorit aufgebauten oxydativen Bleichmittels und es wird 2 Stunden bewegt. Zur Zerstörung der Restoxidationskraft werden 0,2-0,4 Natriumdisulfit zugegeben und 30 min. bewegt. Nun werden 5 % eines pulverförmigen 33 % basischen Chromsulfats zugegeben und 1-2 Stunden bewegt. Nach völliger Penetration des Chroms in die Blöße werden zur

Abstumpfung 0,15-0,2 % Magnesiumoxid zugegeben und die Flottentemperatur auf 40-42 °C erhöht. Die Laufzeit nach der MgO-Zugabe beträgt 8-9 Stunden.

- 5 End-pH-Wert 4,1. Restchromgehalt der Flotte 0,188 %. Das erhaltene wet blue ist kochgar.

Die Prozentangaben in den obigen Beispielen beziehen sich, soweit nicht anders ersichtlich, auf das Gewicht der Blößen bzw. des Leders.

10

Ansprüche

HOE 86/F 252

1. Verfahren zur Chromspargerbung dadurch gekennzeichnet, daß man die Blößen vor der Chromgerbung mit 0,25-5 %, vorzugsweise 1-1,5 % einer Hydroxycarbonsäure oder deren Salzen vorbehandelt.
5
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Vorbehandlung mit der Hydroxycarbonsäure oder deren Salzen zusammen mit dem Pickeln durchführt.
10
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Hydroxycarbonsäuren Glykolsäure, Milchsäure Hydroxybernsteinsäure Citronensäure, Weinsäure oder deren Salzen verwendet werden.
15
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Blößen mit Glykolsäure vorbehandelt.
- 20 5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die mit Hydroxycarbonsäuren vorbehandelten Leder mit einem Chromangebot von 1,25 bis 1,5 % Chromoxid, bezogen auf die Blöße, gerbt.
- 25 6. Leder, die gemäß den Ansprüchen 1-5 hergestellt wurden.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
X	FR-A-1 549 134 (BASF) * Zusammenfassung, Seite 1, rechte Spalte, Absatz 2 * ---	1-3,5,6	C 14 C 1/08 C 14 C 3/06
X	FR-A- 575 398 (A. EHRENREICH) * Zusammenfassung, Punkte 1,2,5 * ---	1,3,6	
A	GB-A- 577 797 (THE DISTILLERS CO.) ---		
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 91, Nr. 24, Dezember 1979, Seite 75, Zusammenfassung Nr. 194649r, Columbus, Ohio, US; & PL-A-98 887 (LUBELSKIE ZAKLADY PRZEMYSLU SKORZANEGO IM. MARIANA BUCZKA) 31-08-1978 -----		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
			C 14 C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 14-01-1988	Prüfer GIRARD Y.A.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	