

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: 89111743.4

51 Int. Cl.4: **C14C 3/06**

22 Anmeldetag: 28.06.89

30 Priorität: 06.07.88 DE 3822823

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
10.01.90 Patentblatt 90/02

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE

71 Anmelder: **Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien**
Postfach 1100 Henkelstrasse 67
D-4000 Düsseldorf 1(DE)

72 Erfinder: **Friese, Hans-Herbert, Dr.**
Schiesshecke 53
D-4019 Monheim(DE)
Erfinder: **Ruscheinsky, Emil**
Finkenweg 11
D-4090 Leverkusen(DE)
Erfinder: **Zauns, Rudolf, Dr.**
Otto-Hahn-Strasse 86
D-4000 Düsseldorf(DE)

54 **Gerbverfahren mit hoher Chromauszehrung der Gerbflotten.**

57 Es wird ein Gerbverfahren mit hoher Chromauszehrung der Gerbflotten beschrieben.

EP 0 349 892 A2

Gerbverfahren mit hoher Chromauszehrung der Gerbflotten

Die Erfindung betrifft ein Chromgerbverfahren, mit dem man eine vollständige Durchgerbung erreicht und mit dem die Chrombrühen praktisch restlos ausgezehrt werden.

Bei der Herstellung chromgegerbter Leder nach herkömmlichen Verfahren werden je nach Arbeitsweise etwa 70 bis 80 % der angebotenen Chrommenge in der Haut fixiert. Die restlichen 20 bis 30 % verbleiben in der sogenannten Restflotte, die nur mit großem Aufwand gereinigt werden kann.

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

Zur Verbesserung der Chromauszehrung wurden beispielsweise in "Das Leder" 26, 21 bis 31 (1975) Recyclingverfahren vorgeschlagen, bei denen die Restflotten nach Zusatz von frischen Chromsalzen erneut zur Gerbung oder nach Ausfällung und Aufarbeitung zu Chromgerbstoffen wieder verwendet werden. Der Nachteil dieser Verfahren besteht jedoch darin, daß sich Lederfasern und unerwünschte Salze in den Gerbflotten anreichern und somit keine optimalen Gerbresultate mehr zulassen. Darüber hinaus sind diese Verfahren sehr umständlich in der Durchführung.

In "Das Leder" 34, 89 bis 93 (1983) wird beschrieben, daß durch Verwendung von Magnesiumoxyd und Dicarbonsäuren zur Vorabstumpfung und von Natrium-Aluminiumsilikaten zur Endabstumpfung eine gute Auszehrung der Chromgerbflotte erzielt wird. Weiterhin ist aus DE-OS 35 16 842 bekannt, daß die Verwendung von Glyoxylsäure im Pickel zu einer Verbesserung der Chromauszehrung in Gerbflotten führt. Mit beiden Verfahren läßt sich jedoch kein zufriedenstellend hoher Auszehrungsgrad der Chromgerbflotten erreichen.

Die Aufgabe der Erfindung bestand daher in der Entwicklung eines Chromgerbverfahrens, mit dem im Vergleich zu den bekannten Verfahren eine noch höhere Auszehrung der Gerbflotten erreicht wird.

Die Erfindung geht von der überraschenden Feststellung aus, daß der Auszehrungsgrad von Gerbflotten wesentlich verbessert wird, wenn die Vorabstumpfung der Gerbflotte mit Basifizierungsmitteln in Gegenwart von Aldehyd- und/oder Ketosäuren durchgeführt wird.

Gegenstand der Erfindung ist demzufolge ein Verfahren zur Chromgerbung mit hoher Chromauszehrung der Gerbflotten, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man mit Ameisensäure und/oder Schwefelsäure gepickelte Blößen mit 0,5 bis 12 Gewichtsprozent Chrom-III-Salzen, bezogen auf Blößengewicht, gerbt, die Gerbflotte mit Basifizierungsmitteln in Gegenwart von Aldehyd- und/oder Ketosäuren auf einen pH-Wert zwischen 3,6 und 4,3 vorabstumpft und anschließend mit Alkali-Aluminiumsilikaten auf einen pH-Wert von 4,2 bis 5,5 abstumpft. Vorzugsweise wird die Vorabstumpfung in Gegenwart von Glyoxylsäure durchgeführt.

Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich durch einen sehr hohen Auszehrungsgrad der Chromgerbstoffe aus, mit der Folge, daß die Konzentration der Chrom-III-Salze in der Gerbflotte im Vergleich zu bekannten Verfahren deutlich verringert werden kann. Der Restchromgehalt der ausgezehrten Gerbflotten wird auf Werte kleiner 0,2 g Cr₂O₃ pro Liter Gerbflotte reduziert. Die Qualität der wetblue, die dem erfindungsgemäßen Gerbprozeß unterworfen werden, ist deutlich verbessert. Das Narbenbild ist feiner und die wetblue-Farbe heller als bei herkömmlichen Gerbverfahren, bei denen die Vorabstumpfung in Gegenwart von Dicarbonsäuren durchgeführt wird.

Die Gerbung von mit Ameisensäure und/oder Schwefelsäure gepickelten Blößen wird in an sich bekannter Weise mit Chrom-III-Salzen, beispielsweise mit Chrom-III-Sulfaten, basischen Chrom-III-Sulfaten und/oder mit organischen Säuren wie Ameisensäure, Essigsäure, maskierten Chrom-III-Salzen im Pickelbad oder in neuer Flotte durchgeführt. Es werden 0,5 bis 12 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf Blößengewicht, Chrom-III-Salze eingesetzt. In der Gerbflotte können 0,5 bis 3,0 Gew.-%, bezogen auf Blößengewicht, elektrolytbeständige Fettungsmittel, beispielsweise sulfittiertes Fischöl oder 0,5 bis 3,0 Gew.-%, bezogen auf Blößengewicht, Mischungen aus elektrolytbeständigen Fettungsmitteln und Tensiden, wie Alkylsulfate mit 12-18 C-Atomen enthalten sein.

Zur Vorabstumpfung der Gerbflotten werden vorzugsweise 0,3 bis 0,7 Gew.-%, bezogen auf Blößengewicht, Basifizierungsmittel in Gegenwart von vorzugsweise 0,3 bis 4,0 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,5 bis 2,0 Gew.-%, jeweils bezogen auf Blößengewicht, Aldehyd- und/oder Ketosäuren, wie Brenztraubensäure und/oder Glyoxylsäure eingesetzt. Als Basifizierungsmittel eignen sich beispielsweise Magnesiumoxid, Dolomit, Alkalicarbonat, Alkalibicarbonat und/oder Erdalkalicarbonat. Vorzugsweise wird jedoch Magnesiumoxid eingesetzt.

Die Abstumpfung der Gerbflotte auf pH-Werte zwischen 4,2 und 5,5, vorzugsweise auf pH-Werte zwischen 4,5 und 5,0 wird mit 0,5 bis 3,0 Gew.-%, vorzugsweise mit 1,0 bis 2,0 Gew.-%, jeweils bezogen

auf Blößengewicht, Alkali-Aluminiumsilikaten durchgeführt. Die Alkali-Aluminiumsilikate, vorzugsweise Natrium-Aluminiumsilikate, werden den Gerbflotten entweder in fester Form oder in Form wäßriger Dispersionen zugesetzt. Die Alkali-Aluminiumsilikate sind nach bekannten Verfahren, beispielsweise nach den in DE-OS 27 32 217 geschriebenen Verfahren zugänglich. Die Temperatur der Gerbflotte nach Zugabe der

5 Alkali-Aluminiumsilikate liegt zwischen 30 und 50 °C, vorzugsweise zwischen 35 und 45 °C.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich alle Hauttypen, beispielsweise von Rind, Schwein, Ziege oder Schaf, gerben.

10

Beispiele

Die Angabe Gewichtsprozent bezieht sich, sofern nicht anders angegeben, auf Blößengewicht.

konz. = konzentriert

15 min = Minuten

Beispiel 1 (Vergleich: "Das Leder" 34, 89 - 93 (1983))

20 Ausgangsmaterial - Entkalkte und gebeizte Rindblößen, Dicke 4 mm

	100	Gew.-% Flotte	25 °C	
25	8	Gew.-% Kochsalz	8 °Bé	10 min.
	0,7	Gew.-% konz. Ameisensäure		
		(vor Zugabe mit Wasser 1:10 verdünnt)		15 min.
30	0,6	Gew.-% konz. Schwefelsäure		
		(vor Zugabe mit Wasser 1:10 verdünnt)		120 min.
		pH 3,5		
35	0,7	Gew.-% elektrolytbeständiges sulfitiertes Fischöl		} 30 min.
	0,3	Gew.-% Alkylsulfat		
40	6	Gew.-% Chromgerbstoff (25 % Cr ₂ O ₃ 33 % basisch)		60 min.
	0,4	Gew.-% MgO		} 60 min.
	0,5	Gew.-% Dicarbonsäuregemisch		
45		pH 3,9		
	1,5	Gew.-% Na-Aluminiumsilikat		über Nacht
		pH 4,2		

50 wetblue auf Bock und betriebsüblich weiterarbeiten

Beispiel 2 (Vergleich: DE-OS 35 16 842)

55 Ausgangsmaterial - Entkalkte und gebeizte Rindblößen, Dicke 4 mm

	100	Gew.-% Flotte	25 °C	
	8	Gew.-% Kochsalz	8 °Bé	10 min.
5	0,2	Gew.-% konz. Schwefelsäure (vor Zugabe mit Wasser 1:10 verdünnt)		30 min.
	1	Gew.-% konz. Glyoxylsäure (vor Zugabe mit Wasser 1:3 verdünnt)		90 min.
10		pH 4,2		
	0,7	Gew.-% elektrolytbeständiges sulfitiertes Fischöl	}	30 min.
15	0,3	Gew.-% Alkylsulfat		
	4	Gew.-% Chromgerbstoff (25 % Cr ₂ O ₃ 33 % basisch)		60 min.
20	0,2	Gew.-% MgO		über Nacht
		T = 45 °C; pH 4,5		

wetblue auf Bock und betriebsüblich weiterarbeiten

25

Beispiel 3 (erfindungsgemäß)

Ausgangsmaterial - Entkalkte und gebeizte Rindblößen, Dicke 4 mm

30	100	Gew.-% Flotte	25 °C	
	8	Gew.-% Kochsalz	8 °Bé	10 min.
	0,7	Gew.-% konz. Ameisensäure (vor Zugabe mit Wasser 1:10 verdünnt)		15 min.
35	0,6	Gew.-% konz. Schwefelsäure (vor Zugabe mit Wasser 1:10 verdünnt)		120 min.
		pH 3,5		
40	0,7	Gew.-% elektrolytbeständiges sulfitiertes Fischöl	}	30 min.
	0,3	Gew.-% Alkylsulfat		
45	6	Gew.-% Chromgerbstoff (25 % Cr ₂ O ₃ 33 % basisch)		60 min.
	0,6	Gew.-% MgO	}	60 min.
50	1	Gew.-% Glyoxylsäure pH 3,9		
	1,5	Gew.-% Na-Aluminiumsilikat		über Nacht
55		T = 37 °C; pH 4,5		

wetblue auf Bock und betriebsüblich weiterarbeiten

Chromoxid-Gehalte der Restflotten:

5

Beispiel 1	0,4 g CR_2O_3/l
Beispiel 2	0,8 g CR_2O_3/l
Beispiel 3 (erfindungsgemäß)	0,07 g CR_2O_3/l

10

Ansprüche

1. Verfahren zur Chromgerbung mit hoher Chromauszehrung der Gerbflotten, dadurch gekennzeichnet, daß man mit Ameisensäure und/oder Schwefelsäure gepickelte Blößen mit 0,5 bis 12 Gew.-% Chrom-III-Salzen, bezogen auf Blößengewicht, gerbt, die Gerbflotte mit Basifizierungsmitteln in Gegenwart von Aldehyd- und/oder Ketosäuren auf einen pH-Wert zwischen 3,6 und 4,3 vorabstumpft und anschließend mit Alkali-Aluminiumsilikaten auf einen pH-Wert zwischen 4,2 und 5,5 abstumpft.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Gerbflotte mit 0,3 bis 0,7 Gew.-%, bezogen auf Blößengewicht, Basifizierungsmitteln in Gegenwart von 0,3 bis 4,0 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 2,0 Gew.-%, jeweils bezogen auf Blößengewicht, Aldehyd- und/oder Ketosäuren vorabstumpft.

3. Verfahren nach einem oder beiden der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Basifizierungsmittel Magnesiumoxid, Dolomit, Alkalicarbonat, Alkalibicarbonat, Erdalkalicarbonat oder Mischungen dieser Substanzen, vorzugsweise Magnesiumoxid eingesetzt werden.

4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Aldehyd- und/oder Ketosäuren Glyoxylsäure eingesetzt wird.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Gerbflotte mit Natrium-Aluminiumsilikaten auf einen pH-Wert zwischen 4,5 und 5,0 abstumpft.

30

35

40

45

50

55