



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 349 892 B1**

12

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

Veröffentlichungstag der Patentschrift: **21.09.94**

Int. Cl.⁵: **C14C 3/06**

Anmeldenummer: **89111743.4**

Anmeldetag: **28.06.89**

Gerbverfahren mit hoher Chromauszehrung der Gerbflotten.

Priorität: **06.07.88 DE 3822823**

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
10.01.90 Patentblatt 90/02

Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
21.09.94 Patentblatt 94/38

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

Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 201 054
DE-A- 3 516 842

LEDER, Bd. 34, Juni 1983, Darmstadt, DE, S.
89-93; H.H. Friese: "Verwendung von Natri-
um-Aluminiumsilikaten bei der Lederherstel-
lung"

Patentinhaber: **Henkel Kommanditgesellschaft**
auf Aktien

D-40191 Düsseldorf (DE)

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)

EP 0 349 892 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

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

5 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
10 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
15 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
20 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.

25 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
30 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 Cr_2O_3 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 Verabstumpfung in Gegen-
40 wart 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 sulfitiertes 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.

50 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
55 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 Natri-

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

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

Beispiele

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

konz. = konzentriert

min = Minuten

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

15

Ausgangsmaterial - Entkälkte und gebeizte Rindblößen, Dicke 4 mm

	100	Gew.-% Flotte	25 °C	
20	8	Gew.-% Kochsalz	8 °Bé	10 min.
	0,7	Gew.-% konz. Ameisensäure		
		(vor Zugabe mit Wasser 1:10 verdünnt)		15 min.
25	0,6	Gew.-% konz. Schwefelsäure		
		(vor Zugabe mit Wasser 1:10 verdünnt)		120 min.
		pH 3,5		
30	0,7	Gew.-% elektrolytbeständiges	}	30 min.
		sulfitiertes Fischöl		
	0,3	Gew.-% Alkylsulfat		
35	6	Gew.-% Chromgerbstoff (25 % Cr ₂ O ₃		
		33 % basisch)		60 min.
	0,4	Gew.-% MgO	}	60 min.
	0,5	Gew.-% Dicarbonsäuregemisch		
40		pH 3,9		
	1,5	Gew.-% Na-Aluminiumsilikat		über Nacht
		pH 4,2		

45

wetblue auf Bock und betriebsüblich weiterarbeiten

50

55

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

Ausgangsmaterial - Entkalkte und gebeizte Rindblößen, Dicke 4 mm

5	100	Gew.-%	Flotte	25 °C	
	8	Gew.-%	Kochsalz	8 °Bé	10 min.
	0,2	Gew.-%	konz. Schwefelsäure		
10			(vor Zugabe mit Wasser 1:10 verdünnt)		30 min.
	1	Gew.-%	konz. Glyoxylsäure		
			(vor Zugabe mit Wasser 1:3 verdünnt)		90 min.
			pH 4,2		
15	0,7	Gew.-%	elektrolytbeständiges	}	30 min.
			sulfitiertes Fischöl		
	0,3	Gew.-%	Alkylsulfat		
20	4	Gew.-%	Chromgerbstoff (25 % Cr_2O_3		
			33 % basisch)		60 min.
	0,2	Gew.-%	MgO		über Nacht
25			T = 45 °C; pH 4,5		

wetblue auf Bock und betriebsüblich weiterarbeiten

30

35

40

45

50

55

Beispiel 3 (erfindungsgemäß)

Ausgangsmaterial - Entkalkte und gebeizte Rindblößen, Dicke 4 mm

5	100	Gew.-% Flotte	25 °C	
	8	Gew.-% Kochsalz	8 °Bé	10 min.
	0,7	Gew.-% konz. Ameisensäure		
10		(vor Zugabe mit Wasser 1:10 verdünnt)		15 min.
	0,6	Gew.-% konz. Schwefelsäure		
		(vor Zugabe mit Wasser 1:10 verdünnt)		120 min.
15		pH 3,5		
	0,7	Gew.-% elektrolytbeständiges	}	30 min.
		sulfitiertes Fischöl		
20	0,3	Gew.-% Alkylsulfat		
	6	Gew.-% Chromgerbstoff (25 % Cr_2O_3		
		33 % basisch)		60 min.
25	0,6	Gew.-% MgO	}	60 min.
	1	Gew.-% Glyoxylsäure		
		pH 3,9		
	1,5	Gew.-% Na-Aluminiumsilikat		über Nacht
30		T = 37 °C; pH 4,5		

wetblue auf Bock und betriebsüblich weiterarbeiten

35	Chromoxid-Gehalte der Restflotten:	
	Beispiel 1	0,4 g Cr_2O_3 /l
	Beispiel 2	0,8 g Cr_2O_3 /l
40	Beispiel 3 (erfindungsgemäß)	0,07 g Cr_2O_3 /l

Patentansprüche

- 45 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.
- 50 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.
- 55 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 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.

Claims

10 1. A chrome tanning process with high chrome extraction of the tanning liquors, characterized in that pelts pickled with formic acid and/or sulfuric acid are tanned with 0.5 to 12% by weight chromium(III) salts, based on pelt rate, the tanning liquor is prebasified to pH 3.6 to 4.3 with basifying agents in the presence of aldehyde and/or keto acids and is then basified to pH 4.2 to 5.5 with alkali metal aluminium silicates.

15 2. A process as claimed in claim 1, characterized in that the tanning liquor is prebasified with 0.3 to 0.7% by weight, based on pelt weight, basifying agents in the presence of 0.3 to 4.0% by weight and preferably 0.5 to 2.0% by weight, based on pelt weight, of aldehyde and/or keto acids.

20 3. A process as claimed in one or both of claims 1 to 2, characterized in that magnesium oxide, dolomite, alkali metal carbonates, alkali metal bicarbonates, alkaline earth metal carbonates or mixtures thereof, preferably magnesium oxide, are used as basifying agents.

25 4. A process as claimed in one or more of claims 1 to 3, characterized in that glyoxylic acid is used as the aldehyde and/or keto acid.

5. A process as claimed in one or more of claims 1 to 4, characterized in that the tanning liquor is basified to pH 4.5 to 5.0 with sodium aluminium silicates.

Revendications

30 1. Procédé de tannage au chrome avec un épuisement élevé des bains de tannage, caractérisé en ce qu'on effectue le tannage avec des peaux planées picklées avec de l'acide formique et/ou de l'acide sulfurique, avec de 0,5 à 12 % en poids de sels de chrome III, rapportés au poids de peaux planées, les bains de tannage sont préneutralisés avec des agents alcalins en présence d'acide aldéhydriques et/ou de céto-acides à une valeur de pH comprise entre 3,6 et 4,3 et ensuite ils sont neutralisés avec des silicates d'aluminium et d'alcalis à une valeur de pH comprise entre 4,2 et 5,5.

35 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le bain de tannage est préneutralisé avec de 0,3 à 0,7 % en poids, rapporté au poids de peaux planées, d'agents basifiants en présence de 0,3 à 4 % en poids, de préférence de 0,5 à 2 % en poids, respectivement rapportés au poids de peaux planées, d'acides aldéhydriques et/ou de céto-acides.

40 3. Procédé selon une des deux ou les deux revendications 1 à 2, caractérisé en ce que comme agent alcalin on utilise de l'oxyde de magnésium, de la dolomie, des carbonates alcalins, des bicarbonates alcalins, des carbonates alcalino-terreux ou des mélanges de ces substances, de préférence de l'oxyde de magnésium.

45 4. Procédé selon une ou plusieurs des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'on utilise comme acides aldéhydriques et/ou céto-acides de l'acide glyoxylique.

50 5. Procédé selon une ou plusieurs des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'on neutralise le bain de tannage avec des silicates d'aluminium et de sodium à une valeur de pH comprise entre 4,5 et 5,0.