

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 607 554 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **93119884.0**

(51) Int. Cl.⁵: **C14C 3/08, C14C 3/28**

(22) Anmeldetag: **09.12.93**

(30) Priorität: **14.12.92 DE 4242076**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
27.07.94 Patentblatt 94/30

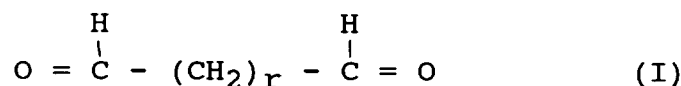
(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL SE

(71) Anmelder: **Röhm GmbH**
Kirschenallee
D-64293 Darmstadt(DE)

(72) Erfinder: **Bauer, Harald, Dr.**
Alter Darmstädter Weg 35
D-64380 Rossdorf(DE)
Erfinder: **Jürgen, Christner, Dr.**
Tannenstrasse 7b
D-64342 Seeheim-Jugenheim(DE)
Erfinder: **Wick, Gertrud**
Aumühlenweg 36
D-64291 Darmstadt(DE)

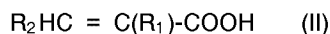
(54) **Gerbmittel und Gerbverfahren.**

(57) Die Erfindung betrifft Gerbmittel enthaltend als gerbwirksame Substanz einen ω, ω' -Dialdehyd der Formel I



worin r für eine ganze Zahl von 2 bis 8 steht, gegebenenfalls in desaktivierter Form und die Gerbmittel GM ein hydroxylgruppenhaltiges Polymerisat P, aufgebaut aus

a) 95 bis 0 Gew.-% an Monomeren der Formel II

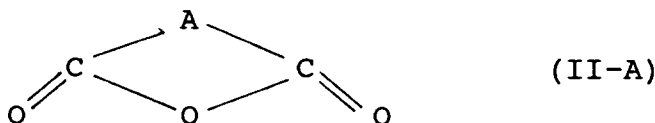


worin

R₁ für Wasserstoff, Methyl oder eine Gruppe -CH₂COOH

R₂ für Wasserstoff, Methyl, Phenyl oder eine Gruppe -COOH

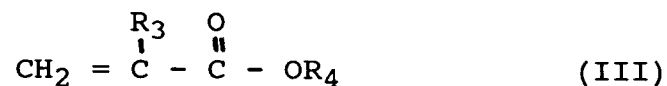
stehen, mit der Maßgabe, daß sich nicht mehr als zwei Carboxylgruppen im Molekül befinden, oder an Monomeren der Formel II-A



worin A für einen Rest HC=CH oder einen Rest H₂C=C-CH₂ steht und

b) 0 bis 90 Gew.-% an hydroxylgruppenhaltigen Monomeren der Formel III

EP 0 607 554 A1

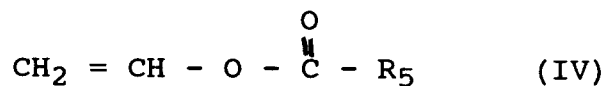


worin

R₃ für Wasserstoff oder Methyl und

R₄ für einen mit mindestens einer Hydroxygruppe substituierten Alkylrest oder Cycloalkylrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, und

c) 0 bis 100 Gew.-% an Monomeren der Formel IV

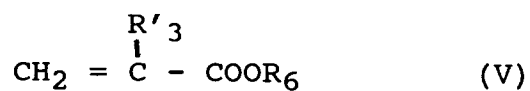


worin

R₅ für einen Alkylrest mit 1 bis 2 Kohlenstoffatomen steht

und

d) 0 bis 80 Gew.-% an Monomeren der Formel V



worin R'₃ für Wasserstoff oder Methyl und R₆ für einen gegebenenfalls cyclischen Alkylrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen steht und deren Verwendung.

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft Gerbmittel, die als gerbwirksame Substanz einen ω,ω' -Dialdehyd in Kombination mit einem hydroxylgruppenhaltigen Polymerisat P enthalten sowie ein Gerbverfahren, bei dem die Gerbmittel in Kombination eingesetzt werden.

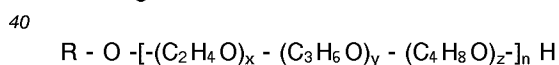
Stand der Technik

Seit längerer Zeit bemüht sich die Gerbereitechnik um Alternativen zur Chromgerbung, die zwar ausgezeichnete Leder (Chromleder) liefert, aber ökologisch bedenklich ist (vgl. Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd. Ed. Vol. 14, pg. 200 - 231, pg. 226ff, J. Wiley 1981; Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Ed. Vol. A15, pg. 259 - 282, VCH 1990). Bei dem bisher in der Praxis angewendeten Chromgerbverfahren werden zur Erzielung eines kochgaren Leders Chromsalze in einer Menge von 1,5 - 2,5 % Chrom-III-oxid bezogen auf das Blößengewicht eingesetzt. Ein Teil der eingesetzten Chromsalze wird vom Hautgewebe nicht gebunden und gelangt dadurch in der Regel in's Abwasser. Mit den modernen Abwasserbehandlungsmethoden kann zwar das Chrom durch chemische Ausfällung aus dem Abwasser beseitigt werden. Der dabei anfallende Klärschlamm muß jedoch auf eine Sondermülldeponie verbracht werden. Problematisch ist weiter die Entsorgung der beim Egalisieren der Leder anfallenden Chromfalspäne.

Eine chromfreie oder doch chromarme Gerbung läßt sich beispielsweise auch mit Aldehyden als Gerbmittel durchführen (sog. Aldehydgerbung, vgl. Kirk-Othmer, loc.cit; F. Stather, Gerbereichemie und Gerbereitechnologie, Akademie-Verlag, Berlin 1967). Neben Formaldehyd haben sich dabei aliphatische Dialdehyde, insbesondere der Glutardialdehyd und der Succindialdehyd durchgesetzt, die allerdings überwiegend bei der Vorgerbung, d.h. gefolgt von anderen Gerbverfahren wie der Chromgerbung und zur Nachgerbung zum Einsatz kommen. Als ursächlich für die Gerbwirkung der Aldehyde wird eine Reaktion mit den primären Aminogruppen der Lysinseitenkette der Proteine angenommen, die zur Vernetzung führt, (Vgl. Kirk-Othmer, loc.cit.) wobei der Mechanismus im einzelnen komplexer zu verlaufen scheint als erwartet. (Vgl. M.K. Meek et al. J. Mol. Biol. 185, 359 (1985); T.Tashima et al. Chem. Pharm. Bull. 35, 4169 (1987)). Die für eine Vorgerbung erforderlichen Mengen an reinem Glutardialdehyd - etwa 0,5 bis 1 Gew.-% bezogen auf das Blößengewicht - sind dabei vergleichsweise gering.

Die mittels Glutaraldehyd bewirkte Vernetzung ist äußerst hydrolysestabil. Beim Einsatz von reinem Glutaraldehyd in der Vorgerbung stößt man häufig auf Schwierigkeiten wegen der ungleichmäßigen Durchdringung der im Querschnitt gepickelten Blößen; somit wurden die Randzonen stärker vernetzt als die Mittelschicht. In der Praxis beobachtet man deshalb in den Mittelschichten geringere Schrumpfungstemperaturen als in den Randbereichen.

In der DE-C 38 11 267 wird ein Verfahren zur Herstellung von Lederhalbfabrikaten vorgeschlagen, bei dem als gerbwirksames Agens mit hohen Penetrationseigenschaften ein reversibel inaktivierter $C_2-C_8-\omega,\omega'$ -Dialdehyd eingesetzt wird. Die Inaktivierung geschieht durch Zugabe von 0,2 bis 4,0 Mol einer Hydroxyverbindung der Formel



worin n für null bis 10, $x + y + z$ für eine ganze Zahl von 1 - 20, R für Wasserstoff (wenn $n \neq 0$) bzw. C_1-C_{12} -Alkyl gegebenenfalls mit einer oder mehreren Hydroxygruppen substituiert, stehen. Allerdings wirkt sich auch eine Desaktivierung des Glutardialdehyds wie in der DE-C 38 11 267 beschrieben, nicht eindeutig positiv aus, da zwar eine bessere Diffusion des Glutardialdehyds und damit verbunden eine gleichmäßigere Schrumpfungstemperatur über den Querschnitt hinweg erreicht wird, aber bei einer chromarmen Nachgerbung eine unterschiedliche Chromaufnahme im Hautquerschnitt resultiert. Die Randzonen weisen einen geringeren Chromgehalt auf als die Mittelschicht. Dazu kommt, daß sich die so nachgegerbten Leder schlecht falzen lassen. In der Literatur finden sich zahlreiche Hinweise auf die Anwendung von Acrylat-(Co)-polymeren als synthetische Gerbmittel (Syntans), insbesondere in Kombination mit der Chromgerbung (vgl. W.C. Prentiss et al. J. An. Leather Chem. Assoc. 70, (11) 481 - 497 (1975) F.J.D. Shortland et al. J. Soc. Leather Technol. Chem. 64, (3) 60 - 64 (1980))

Aus der DE-B 24 23 118 ist ein Verfahren zur Lederherstellung bekannt, bei dem Blößen unter Alleinanwendung oder im Zuge einer Chrom- bzw. einer synthetisch-vegetabilischen Gerbung mit einer gerbaktiven Polymerisat-Aldehyd-Dispersion behandelt werden, die durch Aufeinander-Wirkenlassen einer wäßrigen 10 - 35 %igen Aldehydlösung und einer Mischpolymerisat-Dispersion auf Acrylatbasis der Konzentration von 10 - 35 % hergestellt worden ist. Dieser Druckschrift läßt sich konkret jedoch lediglich die Anwendung einer

Dispersion aus überwiegenden Anteilen Ethylacrylat mit geringen Mengen Methacrylsäure (etwa 0,7 %) in Verbindung mit Glutardialdehyd, Glyoxal und Formaldehyd entnehmen.

Aufgabe und Lösung

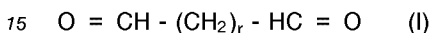
5

Die Gerbverfahren mit Aldehyden, insbesondere mit Glutaraldehyd auch in modifizierter Form sind demnach mit Nachteilen behaftet, die deren Vorteile wie z.B. relative oekologische Unbedenklichkeit zum Teil wieder aufwiegen. Es bestand daher die Aufgabe, Gerbmittel zu finden, welche die Nachteile der bisherigen Anwendung von Dialdehyd-Gerbstoffen vermeiden ohne die oben aufgezeigten Vorteile aufzugeben.

10

Es wurde nun gefunden, daß die erfindungsgemäßen Gerbmittel die bestehende Aufgabe weitgehend zu lösen vermögen.

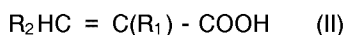
Die erfindungsgemäßen Gerbmittel GM bestehen aus der Kombination eines ω,ω' -Dialdehyds der Formel I



worin r für eine ganze Zahl von 2 bis 8 steht, der gegebenenfalls in desaktivierter Form vorliegt mit einem hydroxygruppenhaltigen Polymerisat P, das aus polymerisierbarer Vinylcarbonsäure und hydroxygruppenhaltigen, polymerisierbaren Vinylmonomeren aufgebaut ist. Vorzugsweise sind die Polymerisate P aufgebaut aus

20

a) 95 bis 0 Gew.-%, vorzugsweise 90 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer Monomeren der Formel II



25

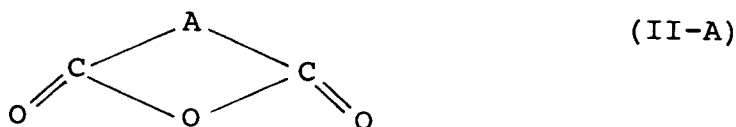
worin

R_1 für Wasserstoff, Methyl oder eine Gruppe $-\text{CH}_2\text{COOH}$

R_2 für Wasserstoff, Methyl, Phenyl oder eine Gruppe $-\text{COOH}$

stehen, mit der Maßgabe daß sich nicht mehr als zwei Carboxylgruppen im Molekül befinden oder Monomeren der Formel II-A

30

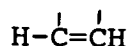


35

worin

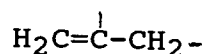
A für einen Rest

40



oder einen Rest

45



steht,

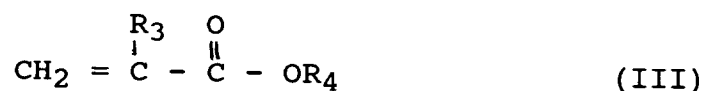
50

die in Gegenwart von Wasser Carboxylgruppen zu bilden vermögen

und

b) 0 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer hydroxygruppenhaltiger Monomeren der Formel III

55



5

worin

R₃ für Wasserstoff oder Methyl undR₄ für einen mit mindestens einer Hydroxygruppe substituierten Alkylrest oder Cycloalkylrest mit

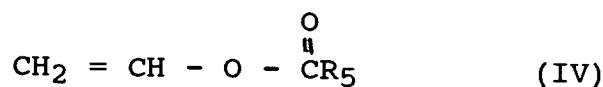
10

1 bis 12 Kohlenstoffatomen

und

c) 0 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer Monomeren der Formel IV

15



20

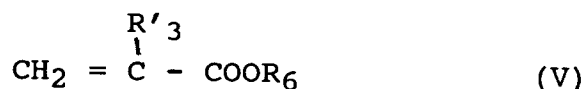
worin

R₅ für einen Alkylrest mit 1 bis 2 Kohlenstoffatomen steht

sowie

d) 0 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer Monomeren der Formel V

25



30

worin

R'₃ für Wasserstoff oder Methyl und R₆ für einen gegebenenfalls cyclischen Alkylrest mit 1 bis 12, vorzugsweise 1 - 8 Kohlenstoffatomen steht.

Die Summe der Komponenten a) bis d) in P beträgt 100 Gew.-%.

35

Im allgemeinen liegt der Anteil der Monomeren der Formeln III und IV, die Hydroxygruppen enthalten bzw. diese in polymeranaloger Reaktion hydrolytisch freisetzen können im Bereich 100 bis 5 Gew.-% bezogen auf die Polymeren P.

In den Gerbmitteln GM liegt das Verhältnis zwischen dem gerbaktiven ω,ω' -Dialdehyd der Formel I und dem Polymerisat P gewöhnlich im Bereich 1 : 4 bis 4 : 1 Gew.-Teile.

40

Die im Interesse einer gleichmäßigen Gerbwirkung angezeigte partielle Inaktivierung der Aldehyde der Formel I geschieht einmal durch die Hydroxyfunktionen der Polymeren P selbst, sie kann aber vorteilhaft durch Zusatz eines oder mehrerer Alkohole vorzugsweise wasserlöslicher Alkohole verstärkt werden.

Dazu eignen sich insbesondere mehrwertige Alkohole aus der Gruppe bestehend aus Glykol, Glycerin, Pentaerythrit, Butylglykol, 1,4-Butandiol, Polyethylenglykole, Polyethylenpropylenglykole sowie Zuckern und Zuckeralkoholen wie Glucose, Fructose, Sorbitol. Ferner sind Hydroxycarbonsäuren wie Glykolsäure geeignet.

45

Im allgemeinen werden diese Alkohole im Molverhältnis 0 bis 3,5 insbesondere 1 bis 2 Mol bezogen auf die Aldehyde der Formel I eingesetzt.

Als Aldehyde der Formel I ist der Glutardialdehyd besonders bevorzugt, daneben der Succindialdehyd.

50

Als monomere Verbindungen der Formel II seien insbesondere die (Meth)acrylsäure, die Maleinsäure, die Fumarsäure und die Itaconsäure genannt, gegebenenfalls auch im Gemisch, ferner als Verbindung der Formel II-A das Maleinsäureanhydrid und das Itaconsäureanhydrid genannt. Als hydroxygruppenhaltige Monomere der Formel III, insbesondere solchen mit endständigen OH-Gruppen seien das Hydroxyethylacrylat und das -Methacrylat, das 3-Hydroxypropylacrylat und das -Methacrylat, das 4-Hydroxybutylacrylat und das -Methacrylat ferner Monoacrylate bzw. -Methacrylate von Polyolen wie z.B. das Glycerinmonoacrylat und das -Methacrylat, das Neopentylacrylat und das -Methacrylat.

55

Als Verbindungen der Formel IV kommen insbesondere Vinylacetat und Vinylpropionat infrage.

Als Monomere der Formel V seien insbesondere das Methylmethacrylat und das Methacrylat, das

Ethylacrylat, ferner das Ethylhexylacrylat und das Ethylhexylmethacrylat genannt.

Vorzugsweise besitzen die erfindungsgemäß einzusetzenden Polymerisate P eine Molmasse im Bereich 1 000 bis 50 000, insbesondere kleiner 5 000 g/mol. Die Bestimmung der Molmasse geschieht mittels Size Exclusion Chromatography (S.E.C) (vgl. H.F. Mark et al. Encyclopedia of Polymer Science & Engineering, 2nd. Ed. Vol. 10, pg. 1 - 18, J. Wiley 1987; Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 5th Ed. Vol. 20A, pg. 563 - 568, VCI (1992)).

In der bevorzugten wäßrigen Formulierung besitzen die Gerbmittel GM gewöhnlich einen Polymerisat-gehalt P (Trockengewicht) von 10 - 60 Gew.-%, vorzugsweise 20 - 40 Gew.-%.

Die erfindungsgemäßen Gerbmittel GM weisen als wäßrige Formulierungen einen pH-Wert im Bereich 0,5 bis 5, vorzugsweise 2 bis 4 auf.

Die Herstellung der Polymerisate P kann in an sich bekannter Weise durch radikalische Polymerisation der Monomeren der Formeln I - V nach Maßgabe der gewünschten Anteile vorgenommen werden (vgl. H. Rauch Puntigam, Th. Völker, Acryl- und Methacrylverbindungen, Springer Verlag 1968).

Infolge des Gehalts der Polymerisate P an hydrophilen Monomeren (Monomere der Formel II bzw. III) empfiehlt sich die Durchführung der Polymerisation in Form der Lösungspolymerisation.

Dabei wird in wäßriger Phase unter Zusatz wasserlöslicher Beschleuniger gearbeitet, wobei im allgemeinen die Konzentration der Monomeren unter 25 Gew.-% belassen wird, da die Reaktion exotherm verläuft. Zur Herabsetzung des Molekulargewichts kann man zweckmäßig an sich bekannte Molekulargewichtsregler, insbesondere Schwefelregler, speziell wasserlösliche Regler wie Mercaptoethanol oder Thioglykolsäure oder ggfls. Allylalkohol anwenden. Der Gehalt an Initiator liegt im allgemeinen im Bereich von 0,01 bis 1 Gew.-% bezogen auf die Monomeren.

Besonders bevorzugt als Initiatoren sind an sich bekannte Redoxsysteme, beispielsweise solche die Schwermetallionen, beispielsweise Eisen-Ionen enthalten in Kombination mit wasserlöslichen Perverbindungen wie Wasserstoffperoxid oder Persulfat.

Die Polymerisation kann mit Vorteil als zweistufige Redox-Batchpolymerisation in einem geeigneten Reaktionsgefäß durchgeführt werden. Man legt beispielsweise die Hälfte der Monomeren in wäßriger Phase ggfls. zusammen mit der reduzierenden Komponente des Initiators bei Raumtemperatur vor, wobei als Anhalt, etwa die 3- bis 3,5-fache Menge an Wasser angewendet werden kann. Die Polymerisation wird dann durch Zugabe der Perverbindung, z.B. 30 %ige wäßrige Perhydrol-Lösung gestartet. Daraufhin steigt die Temperatur, beispielsweise auf ca. 80 Grad C an. Nach Überschreiten der maximalen Temperatur wird gekühlt, beispielsweise auf ca. 35 Grad C und die komplette Charge der zweiten Stufe, gewöhnlich bestehend aus der zweiten Hälfte der Monomeren und des Reglers bzw. des Reduktionsmittels zugesetzt und durch erneute Zugabe etwa der gleichen Menge an Perverbindung die Reaktion gestartet, wobei die Temperatur erneut ansteigt, beispielsweise auf 85 Grad C. Nach Erreichen der maximalen Temperatur wird zweckmäßig noch eine Stunde gerührt und anschließend gekühlt. Vorteilhafterweise können die Verfahrensprodukte in flüssiger Phase, d.h. ohne die Polymeren P zu isolieren, zur Anwendung kommen.

Durchführung des Gerbverfahrens

Die Erfindung betrifft ferner ein Gerbverfahren unter Einsatz der erfindungsgemäßen Gerbmittel GM. Man geht dabei zweckmäßig in Anlehnung an den Stand der Technik vor. Man geht in der Regel von gerbfertigen Blößen aus, die nach Abschluß der Verfahrensschritte der Wasserwerkstatt erhalten werden. (Vgl. Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technologie 1st Ed., Vol. 8, 291 - 296, Interscience; Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Bd. 16, 109 - 147, Verlag Chemie). Es kann von grüner oder salzkonservierter Ware ausgegangen werden. Die Wasserwerkstatt schließt in typischer Weise die Schritte a) Waschen, b) Weiche, c) Äscher, d) Entkalkung und Beize und e) Pickel ein. als Gefäße verwendet man Haspel, Faß- oder Gerbmaschinen. Beispielsweise dienen als Ausgangsmaterialien Blößen, die gemäß US-A 3 986 926 bzw. US-A 3 966 551, hergestellt worden sind. Das erfindungsgemäße Verfahren kann vorteilhafterweise in Form eines Pickels durchgeführt werden, beispielsweise bei Behandlung von Rindsblößen. Dabei wird zu den in einer mit einer wenig quellenden Säure wie z.B. Ameisensäure auf einen sauren pH-Bereich (Ausgangs-Richtwert pH 2,2 - 2,5) gestellten Flotte befindlichen Häute das erfindungsgemäße Gerbmittel GM zugegeben und über einige Zeit, beispielsweise über Nacht unter Bewegen in geeigneten Abständen einwirken gelassen. Gewöhnlich beträgt die Flotte 50 bis 100 % bezogen auf das Blößengewicht. Vorteilhafterweise wird daran anschließend die Flotte mit Natriumbicarbonat und Natriumbisulfit behandelt, beispielsweise während ca. 2 Stunden. Die so erhaltenen, gefalzten Wet-Whites können in an sich bekannter Weise nachgegerbt werden, beispielsweise

α) mittels Chromgerbung

β) mittels vegetabilischer Gerbung

γ) mittels synthetischer Gerbung

- Für die im folgenden angegebenen Nachgerb-Verfahren empfiehlt sich die Durchführung im Gerbfaß. Die Chrom-Nachgerbung des chromfrei vorgegerbten Leders kann z.B. in der Art vorgenommen werden, daß man die Ware, z.B. gefalzte Wet-Whites in einer Chrom-Gerbflotte - gewöhnlich 150 bis 250 % bezogen auf das Falzgewicht - behandelt, zweckmäßig z.B. über Nacht. Nach einer typischen Vorgehensweise kann man die Ware z.B. in einer mit Ameisensäure auf einen pH-Wert von ca. 3,5 gebrachten Flotte kurz bewegen, dann unter Zusatz des Chromgerbstoffs (als Anhalt: ca. 25 Gew.-% Cr_2O_3 , 33 Gew.-% Basizität) erneut ca. 1/2 Stunde bewegen. Dann gibt man beispielsweise Fettungsmittel (beispielsweise Alkylsulfonate) zu und bewegt erneut etwa 1 Stunde lang und stumpft anschließend mit Magnesiumoxid ab und bewegt ca. 3 Stunden lang. Anschließend gibt man an sich bekanntes Chromsyntan zu und bewegt erneut ca. 1/4-Stunde. Anschließend gibt man zweckmäßig weiteres Fettungsmittel (beispielsweise natürliche sulfinierte Öle) zu und bewegt erneut z.B. 120 Minuten. Die in der Regel bei einem pH 4,0 - 4,2 befindliche Flotte beläßt man über Nacht, wobei turnusmäßig bewegt wird (etwa 2 Minuten bewegen, 30 Minuten ruhen). Nach dem Ablassen der Flotte wird mit etwa derselben Flottenmenge der zunächst etwa 2 Gew.-% Natriumformiat zugesetzt wird und nach etwa 20-minütigem Bewegen durch Zusatz von ca. 2 Gew.-% Natriumbicarbonat unter etwa einstündigem Bewegen neutralisiert, wobei die Flotten einen pH-Wert von ca. 5,5 - 6,0 erreicht.
- Anschließend erfolgt zweckmäßig eine Fettung mit etwa der gleichen Flottenlänge (beispielsweise mittels natürlicher und synthetischer Sulfoesterderivate) unter Bewegen, beispielsweise während 1 1/2 Stunden. Schließlich erfolgt zweckmäßig eine Fixierung mit verd. Ameisensäure wobei ca. 1/2 Stunde bewegt wird. Nach dem Ablassen der Flotte kann nach der üblichen Vorgehensweise gewaschen, das Leder über den Bock geschlagen, ausgereckt und getrocknet werden. Es erfolgt die übliche Fertigstellung der Leder. Weitere Varianten der Chromnachgerbung können z.B. in Anlehnung an H. Herfeld, Bibliothek des Leders, Bd. 3, durchgeführt werden.
- Die vegetabilische Nachgerbung des chromfrei vorgegerbten Leders kann beispielsweise wie folgt vorgenommen werden: Das Material, z.B. die gefalzten Wet-Whites werden zunächst gewaschen, z.B. in einer Flotte von etwa 300 % bezogen auf das Falzgewicht enthaltend nichionische Netz- und Dispergiermittel, beispielsweise auf Basis Fettalkoholethoxylat unter ca. 20 minütigem Bewegen. Nach Ablassen der Flotte erfolgt die vegetabilische Gerbung. Dabei kann mit etwa 100 % Flottenlänge zunächst ein System, beispielsweise aus der Gruppe der Phenolkondensationsprodukte zugegeben und dann ca. 1/2 Stunde bewegt werden, gefolgt von der Zugabe eines Fettungsmittels, beispielsweise vom Typ der geradkettigen Kohlenwasserstoffe mit etwa 20 minütigem Bewegen. Dann erfolgt zweckmäßig die Zugabe des vegetabilischen Gerbstoffs, beispielsweise Mimosa-Gerbstoff in Mengen von - als Anhalt - 8 Gew.-% bezogen auf das Falzgewicht und erneutes ausgedehnteres Bewegen, beispielsweise über 3 Stunden.
- Nach erneuter Syntan-Zugabe wird wiederum etwa 1/2 Stunde bewegt und zweckmäßig nach Zugabe von Ameisensäure zunächst etwa 1/2 Stunde kontinuierlich, dann über Nacht diskontinuierlich (etwa 1 Minute bewegen, 10 Minuten ruhen) bewegt.
- Nach dem Ablassen der Flotte wäscht man mit Wasser, läßt das Waschwasser ab und gibt in ca. 150 % Wasser (bezogen auf das Falzgewicht) Neutralisationsgerbstoff, z.B. aus der Gruppe der Salze organischer Säuren zu. Man bewegt noch etwa eine 3/4 Stunde, wobei die Flotte gewöhnlich einen pH-Wert im Bereich 5,0 - 5,5 annimmt, und läßt dann die Flotte ab. Zweckmäßig schließt sich eine Fettung an, die z.B. mit Fettungsmittel aus der Gruppe der sulfitierten Öle und der Sulfobernsteinsäureester in ca. 150 % Wasser (bezogen auf das Falzgewicht) durchgeführt werden kann. Daran schließt sich wie üblich eine Fixierung mittels Säure, beispielsweise Ameisensäure unter etwa 1/2-stündigem Bewegen an, wobei die Flotte etwa auf einen pH-Wert von 3,5 - 3,7 gebracht wird (vgl. H. Herfeld Bibliothek des Leders Bd. 3 loc.cit). Nach dem Waschen kann analog der Verfahrensweise bei chromfreier Vorgerbung verfahren werden.
- Bei der synthetischen Nachgerbung des chromfrei vorgegerbten Leders, beispielsweise von Wet-Whites, wird zunächst ein Waschschrift analog der vegetabilischen Nachgerbung vorgeschaltet. Der Gerbschritt erfolgt ebenfalls ähnlich, indem in etwa 100 % Wasser zunächst ein geeignetes Syntan, z.B. aus der Gruppe der Phenolkondensationsprodukte - als Anhalt seien etwa 4 % bezogen auf das Falzgewicht genannt - zugeibt und ca. 30 min bewegt, gefolgt von der Zugabe eines Fettungsmittels und kürzerem, etwa 20-minütigem Bewegen. Dann werden - vorzugsweise in Abständen von je 1/2 Stunde, während bewegt wird - drei weitere Portionen des Syntans zugesetzt, so daß der Gesamtgehalt an Syntan als Richtwert etwa 22 Gew.-% bezogen auf das Falzgewicht - ausmacht. Anschließend wird noch etwa 3 Stunden kontinuierlich und desweiteren - über Nacht - diskontinuierlich bewegt (etwa im Takt: 1 Minute bewegen, 20 Minuten ruhen). Daran schließt sich eine Neutralisation analog der vegetabilischen Nachgerbung jedoch unter anschließendem Zusatz von weiterem Syntan, beispielsweise von weiteren 5 Gew.-%, an, wobei zweckmäßig etwa 60 Minuten bewegt wird. Nach dem Ablassen der Flotte kann analog der vegetabilischen Gerbung

verfahren werden.

Vorteilhafte Wirkungen

- 5 Der Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt u.a. darin, daß die Di-Aldehyde der Formel I, insbesondere der Glutardialdehyd durch die vorhandenen, organisch gebundenen Hydroxygruppen in erwünschtem Maße inaktiviert werden und damit die Selbstkondensation unterbunden wird. Von besonderer Bedeutung ist, daß das Polymere durch die mit dem Dialdehyd eintretende Modifizierung tiefer in dem Hautquerschnitt penetriert und es dadurch zu einer besseren Füllwirkung kommt. Ferner erhält man bei
10 einer anschließenden chromarmen Nachgerbung eine gleichmäßigere Chromverteilung. Bei Anwendung des Polymeren P kommt es auch zu einer besseren Egalisierung der Färbung und zu besserer Falzbarkeit.

BEISPIELE

15 A. Herstellung der Polymeren P

Polymer P-1: Polymer auf Basis Acrylsäure und 2-Hydroxyethylacrylat im Gew.-Verhältnis 9 / 1.

Polymer P-2: Polymer auf Basis Acrylsäure und 2-Hydroxyethylacrylat im Gew.-Verhältnis 8/2

- Die Herstellung des Polymeren P-1 mit einer Molmasse von ca. 1 200 erfolgt in einem 2-Stufen Redox-Batch.
20

- Die gesamte 1. Stufe (7,49 kg Wasser, 2,097 kg Acrylsäure, 0,233 kg 2-Hydroxyethylacrylat, 466 g Mercaptoethanol und 23 g FeSO₄-Lösung 1 %ig) wird im Reaktionsgefäß vorgelegt und bei Raumtemperatur durch Zugabe von 585 g Perhydrol (30 %ig H₂O₂) gestartet. Die Temperatur steigt auf 80 Grad C an. Nach Überschreiten der maximalen Temperatur wird auf 35 Grad C abgekühlt und die komplette 2. Stufe
25 (2,097 kg Acrylsäure und 0,233 kg 2-Hydroxyethylacrylat und 466 g Mercaptoethanol) eingesetzt und erneut durch Zugabe von 585 g Perhydrol gestartet. Die Temperatur steigt auf 85 Grad C an. Nach Erreichen der maximalen Temperatur wird noch 1 Stunde gerührt und anschließend gekühlt. Man erhält das Polymer P in wäßriger Phase, die als solche eingesetzt werden kann.

Die Herstellung von Polymer P-2 erfolgt analog.

30

TABELLE 1

Eigenschaften der Polymeren P			
Polymer	Trockengehalt (%)	Viskosität	pH
P-1	40	< 50 mPas	4,0
P-2	40	< 50 mPas	3,8

35

40

B. Herstellung der Gerbmittel GM

- Die erfindungsgemäßen Gerbmittel GM werden durch Mischung der Komponenten, des bzw. der Polymeren P, des Aldehyds der Formel I und ggfls. eines Alkohols bei Raumtemperatur oder durch kurzes Erhitzen auf 50 Grad C (pH 3-4) erhalten. Vorzugsweise werden die Polymeren P eingesetzt, wie sie bei der Polymerisation unmittelbar anfallen. Eine Zusammenstellung erprobter Gerbmittel GM wird in der folgenden Tabelle 2 angegeben:
45

50

55

TABELLE 2

Gerbmittel GM				
5	Nr.	Glutardialdehyd + Polymer P + Alkohol	Molverhältnis Glutar. + Alkohol	Gew.-Verhältnis Polymer P/ Aldehyd
10	GM-I	Polymer P-1 / Butylglykol	1 : 1	1 : 1
	GM-II	Polymer P-1 / Butylglykol	1 : 1	1 : 3
	GM-III	Polymer P-2 / Butylglykol	1 : 1	1 : 1
	GM-IV	Polymer P-2 / Butylglykol	1 : 1	1 : 3
	GM-V	Polymer P-1 / 1.4 Butandiol	1 : 1	1 : 1
	GM-VI	Polymer P-2 / 1.4 Butandiol	1 : 1	1 : 1

15

C. Gerbverfahren

Beispiel C-1: Wet-white Gerbung

20 Ausgangsmaterial:

geäscherte und gebeizte Rindsblößen, Spaltstärke: 3,3 - 3,5 mm.
Die Prozentangaben beziehen sich auf das Blößengewicht.

25 Pickel:

50,0 % Wasser, 22 Grad C 6,0 % Kochsalz
10 Minuten bewegen

+ 0,6 % Ameisensäure, 85 %, 1 : 5 verdünnt

30 90 Minuten bewegen

Flotte: pH 2,2 - 2,5

Schnitt: gelb mit Bromkresolgrün

+ x % Produkte GM-I bis GM-VI

90 Minuten bewegen

35 im Wechsel: 2 Minuten bewegen

5 Minuten ruhen

Gesamtdauer: über Nacht

Flotte: pH 2,7 - 3,2

+ 0,5 % Natriumbicarbonat

40 0,2 % Natriumbisulfit

120 Minuten bewegen

Flotte pH 3,9 - 4,4

Flotte ablassen

wet-white auf Bock, abwelken und falzen

45 Diese gefalzten wet-white können auf 3 Arten nachgegerbt werden:

- Chromgerbung (Beispiel C-2)
- Vegetabil-Gerbung (Beispiel C-3)
- Synthetische Gerbung (Beispiel C-4)

50 Beispiel C-1a: Chromfreie Vorgerbung

Ausgangsmaterial:

geäscherte und gebeizte Rindsblößen, Spaltstärke: 3,3 - 3,5 mm.

55 Die Prozentangaben beziehen sich auf das Blößengewicht

Pickel:

- 50,0 % Wasser, 22 Grad C
6,0 % Kochsalz
5 10 Minuten bewegen
+ 0,6 % Ameisensäure, 85 %, 1 : 5 verdünnt
90 Minuten bewegen
Flotte: pH 2,2 - 2,5
Schnitt: gelb mit Bromkresolgrün
10 + X % Produkte GM-I bis GM-VI (siehe Tabelle 3)
90 Minuten bewegen
im Wechsel: 2 Minuten bewegen
5 Minuten ruhen
Gesamtdauer: über Nacht
15 Flotte: pH 2,7 - 3,2
+ 0,5 % Natriumbicarbonat
0,2 % Natriumbisulfit
120 Minuten bewegen
Flotte pH 3,9 - 4,4
20 Flotte ablassen
wet-white auf Bock, abwelken und falzen
Die gefalzten Wet-whites können auf 3 Arten nachgegerbt werden:
- Chromgerbung (Beispiel C-2)
- Vegetabil-Gerbung (Beispiel C-3)
25 - Synthetische Gerbung (Beispiel C-4)

Beispiel C-2: Chromgerbung

Lederart:

- 30 leichtes Oberleder

Ausgangsmaterial:

- 35 gefalzte wet-white, 1,4 - 1,5 mm
Die Prozentangaben beziehen sich auf das Falzgewicht

Gerbung:

- 40 200,0 % Wasser, 15 Grad C
0,3 % Ameisensäure, 85 %, 1 : 3 verdünnt
15 Minuten bewegen
Flotte: pH 3,4 - 3,6
+ 7,0 % Chromosal ® B (26 % Cr₂O₃, 33 % Basizität)
45 Chromgerbstoff mit einer definiert eingestellten Basizität
30 Minuten bewegen
+ 3,0 % Fettungsmittel Chromopol ® SG)
Elektrolytbeständiges Fettungsmittel für die Gerbung
60 Minuten bewegen
50 + 0,4 % CROMENO BASE ® FN
Basifizierungsmittel zum Sichern und gleichmäßigem Abstumpfen der Chromgerbung
240 Minuten bewegen
+ 4,0 % Chromsyntan (Tannesco ®)
Chromsalzhaltiges Phenolsulfonsäure Kondensationsprodukt zur Nachgerbung
55 15 Minuten bewegen
+ 6,0 % Fettungsmittel (Chromopol ® SG)
120 Minuten bewegen
im Wechsel: 2 Minuten bewegen

30 Minuten ruhen
Gesamtdauer: über Nacht
Flotte: pH 4,0 - 4,2
Flotte ablassen.

5

Neutralisation:

200,0 % Wasser, 35 Grad C
2,0 % Natriumformiat
10 20 Minuten bewegen
+ 2,0 % Natriumbicarbonat
60 Minuten bewegen
Flotte: pH 5,5 - 6,0
Flotte ablassen

15

Fettung:

200,0 % Wasser, 50 Grad C
20 12,0 % Fettungsmittel (Coripol ® MK), Fettungsmittel für sehr weiche Bekleidungsleder
90 Minuten bewegen

Fixierung:

25 + 1,5 % Ameisensäure, 85 %, 1.3 verdünnt
30 Minuten bewegen
Flotte ablassen

Waschen, Leder auf Bock ausrecken, Hängetrocknung, übliche Fertigstellung.

30 Beispiel C-2a: Chromnachgerbung des chromfrei vorgegerbten Leders aus Beispiel C-1

Lederart:

leichtes Oberleder

35

Ausgangsmaterial:

gefaltete wet-white, 1,4 - 1,5 mm

Die Prozentangaben beziehen sich auf das Falzgewicht

40

Gerbung:

200,0 % Wasser, 25 Grad C
0,3 % Ameisensäure, 85 %, 1 : 3 verdünnt
45 15 Minuten bewegen
Flotte: pH 3,4 - 3,6
+ 7,0 % Chromgerbstoff (25 % Cr_2O_3 , 33 % Basizität)
30 Minuten bewegen
+ 3,0 % Fettungsmittel, z.B. Alkylsulfonat
50 60 Minuten bewegen
+ 0,4 % Magnesiumoxid
240 Minuten bewegen
+ 4,0 % Chromsyntan, z.B. chromsalzhaltige Phenolsulfonsäure-Kondensate
15 Minuten bewegen
55 + 6,0 % Fettungsmittel, z.B. natürliche sulfitierte Öle
120 Minuten bewegen
im Wechsel: 2 Minuten bewegen
30 Minuten ruhen

Gesamtdauer: über Nacht
Flotte: pH 4,0 - 4,2
Flotte ablassen

5 Neutralisation:

200,0 % Wasser, 35 Grad C
2,0 % Natriumformiat
20 Minuten bewegen
10 + 2,0 % Natriumbicarbonat
60 Minuten bewegen
Flotte: pH 5,5 - 6,0
Flotte ablassen

15 Fettung:

200,0 % Wasser, 50 Grad C
12,0 % Fettungsmittel, z.B. natürliche und synthetische Sulfoesterderivate
90 Minuten bewegen

20

Fixierung:

+ 1,5 % Ameisensäure, 85 %, 1 : 3 verdünnt
30 Minuten bewegen
25 Flotte ablassen

Waschen, Leder auf Bock ausrecken, Hängetrocknen, übliche Fertigstellung.

Beispiel C-3: Vegetabil-Gerbung

30 Lederart:

leichtes Oberleder

Ausgangsmaterial:

35

gefälzte wet-white, 1,4 - 1,5 mm
Die Prozentangaben beziehen sich auf das Falzgewicht

Waschen:

40

300,0 % Wasser, 35 Grad C
0,3 % Dispergator (Tetrapol ® SAF)
Weich-Netz- und Stabilisierungsmittel
20 Minuten bewegen
45 Flotte ablassen

Gerbung:

100,0 % Wasser, 35 Grad C
50 4,0 % Syntan (Tanigan ® QF)
Austauschgerbstoff auf Syntanbasis
30 Minuten bewegen
+ 3,0 % Fettungsmittel (Chromopol ® SG)
20 Minuten bewegen
55 + 8,0 % Vegetabilgerbstoff (Mimosa)
180 Minuten bewegen
+ 3,0 % Syntan (Tanigan ® BN)
30 Minuten bewegen

- + 0,5 % Ameisensäure, 85 %, 1 : 3 verdünnt
30 Minuten bewegen
im Wechsel: 1 Minute bewegen
10 Minuten ruhen
5 Gesamtdauer: über Nacht
Flotte ablassen

Waschen:

- 10 300,0 % Wasser, 35 Grad C
10 Minuten bewegen
Flotte ablassen

Neutralisation:

- 15 150,0 % Wasser, 35 Grad C
3,0 % Neutralisationsgerbstoff (Tanigan ® PAK)
45 Minuten bewegen
Flotte: pH 5,0 - 5,5
20 Flotte ablassen

Waschen:

- 25 300,0 % Wasser, 40 Grad C
10 Minuten bewegen
Flotte ablassen

Fettung:

- 30 150,0 % Wasser, 55 Grad C
18,0 % Fettungsmittel (Coripol ® MK)
60 Minuten bewegen

Fixierung:

- 35 + 2,0 % Ameisensäure, 85 %, 1 : 3 verdünnt
30 Minuten bewegen
Flotte: pH 3,5 - 3,7
Flotte ablassen
40

Waschen:

Weiterarbeiten wie unter A. beschrieben

- 45 Beispiel C-3a: Vegetabil-Nachgerbung des chromfrei vorgegerbten Leders aus Beispiel C-1

Lederart:

leichtes Oberleder

50

Ausgangsmaterial:

gefälzte Wet-white, 1,4 - 1,5 mm

Die Prozentangaben beziehen sich auf das Falzgewicht

55

Waschen:

- 5 300,0 % Wasser, 35 Grad C
 0,3 % nichtionisches Netz- und Dispergiermittel auf Basis Fettalkoholethoxylat
 20 Minuten bewegen
 Flotte ablassen.

Gerbung:

- 10 100,0 % Wasser, 35 Grad C
 4,0 % Syntan, z.B. Phenolkondensationsprodukt
 30 Minuten bewegen
+ 3,0 % Fettungsmittel, z.B. geradkettige Kohlenwasserstoffe
 20 Minuten bewegen
15 + 8,0 % Vegetabilgerbstoff, z.B. Mimosa
 180 Minuten bewegen
+ 3,0 % Syntan, z.B. Phenolkondensationsprodukt
 30 Minuten bewegen
+ 0,5 % Ameisensäure, 85 %, 1 : 3 verdünnt
20 30 Minuten bewegen
 im Wechsel: 1 Minute bewegen
 10 Minuten ruhen
 Gesamtdauer: über Nacht
 Flotte ablassen.

25

Waschen:

- 30 300,0 % Wasser, 35 Grad C
 10 Minuten bewegen
 Flotte ablassen

Fettung:

- 35 150,0 % Wasser, 55 Grad C
 8,0 % Fettungsmittel, z.B. sulfitierte Öle
 10,0 % Fettungsmittel, z.B. Sulfobernsteinsäureester
 60 Minuten bewegen

Fixierung:

- 40 + 2,0 % Ameisensäure, 85 %, 1 : 3 verdünnt
 30 Minuten bewegen
 Flotte: pH 3,5 - 3,7
 Flotte ablassen

45

Waschen:

Weiterarbeit wie unter C-2 beschrieben.

50 Beispiel C-4: Synthetische Gerbung:

Lederart:

leichtes Oberleder

55

Ausgangsmaterial:

gefalzte wet-white, 1,4 - 1,5 mm

Die Prozentangaben beziehen sich auf das Falzgewicht

5

Waschen:

300,0 % Wasser, 35 Grad C

0,3 % Dispergator (Tetrapol ® SAF)

10

20 Minuten bewegen

Flotte ablassen

Gerbung:

15

100,0 % Wasser, 30 Grad C

4,0 % Syntan (Tanigan ® QF)

30 Minuten bewegen

+ 3,0 % Fettungsmittel (Chromopol ® SG)

20 Minuten bewegen

20

+ 6,0 % Syntan (Tanigan ® BN)

30 Minuten bewegen

+ 6,0 % Syntan (Tanigan ® BN)

30 Minuten bewegen

+ 6,0 % Syntan (Irgatan ® FL)

25

180 Minuten bewegen

im Wechsel: 1 Minute bewegen

30 Minuten ruhen

Gesamtdauer: über Nacht

Flotte ablassen

30

Waschen:

300,0 % Wasser, 35 Grad C

10 Minuten bewegen

35

Flotte ablassen

Neutralisation:

150,0 % Wasser, 35 Grad C

40

2,0 % Synthetischer Neutralisationsgerbstoff (Tanigan ® PAK), enthält puffernde Salze

30 Minuten bewegen

+ 5,0 % Syntan (Irgatan ® FL), Kondensationsprodukte von Formaldehyd und aromatischen Oxisulfon- und Sulfonsäuren

60 Minuten bewegen

45

Flotte ablassen

Waschen:

300,0 % Wasser, 50 Grad C

50

10 Minuten bewegen

Flotte ablassen

Fettung:

55

150,0 % Wasser, 55 Grad C

18,0 % Fettungsmittel (Coripol ® MK)

60 Minuten bewegen

Fixierung:

- + 2,0 % Ameisensäure, 85 %, 1 : 3 verdünnt
- 30 Minuten bewegen
- 5 Flotte: pH 3,5 - 3,7
- Flotte ablassen

Waschen

- 10 Weiterarbeit wie unter C-2 beschrieben

Beispiel C-4a: Synthetische Nachgerbung des chromfrei vorgegerbten Leders aus Beispiel C-1

Lederart:

- 15 leichtes Oberleder

Ausgangsmaterial:

- 20 gefalzte Wet-white, 1,4 - 1,5 mm
- Die Prozentangaben beziehen sich auf das Falzgewicht

Waschen:

- 25 300,0 % Wasser, 35 Grad C
- 0,3 % nichtionisches Netz- und Dispergiermittel auf Basis Fettalkoholethoxylat
- 20 Minuten bewegen
- Flotte ablassen

- 30 Gerbung:

- 100,0 % Wasser, 30 Grad C
- 4,0 % Syntan, z.B. Phenolkondensationsprodukt
- 30 Minuten bewegen
- 35 + 3,0 % Fettungsmittel, z.B. geradkettige Kohlenwasserstoffe
- 20 Minuten bewegen
- + 6,0 % Syntan, z.B. Phenolkondensationsprodukt
- 30 Minuten bewegen
- + 6,0 % Syntan, z.B. Phenolkondensationsdprodukt
- 40 30 Minuten bewegen
- + 6,0 % Syntan, z.B. Phenolkondensationsprodukt
- 180 Minuten bewegen
- im Wechsel: 1 Minute bewegen
- 30 Minuten ruhen
- 45 Gesamtdauer: über Nacht
- Flotte ablassen

Waschen:

- 50 300,0 % Wasser, 35 Grad C
- 10 Minuten bewegen
- Flotte ablassen

Neutralisation:

- 55 150,0 % Wasser, 35 Grad C
- 2,0 % Neutralisationsgerbstoff, z.B. Salze von organischen Säuren
- 30 Minuten bewegen

EP 0 607 554 A1

+ 5,0 % Syntan, z.B. Phenolkondensationsprodukt
60 Minuten bewegen
Flotte ablassen

5 Waschen:

300,0 % Wasser, 50 Grad C
10 Minute bewegen
Flotte ablassen

10

Fettung:

150,0 % Wasser, 55 Grad C
8,0 % Fettungsmittel, z.B. sulfitierte Öle

15 10,0 % Fettungsmittel, z.b. Sulfobernsteinsäureester
60 Minuten bewegen

Fixierung:

20 + 2,0 % Ameisensäure, 85 %, 1 : 3 verdünnt
30 Minuten bewegen
Flotte: pH 3,5 - 3,7
Flotte ablassen

25 Waschen

Weiterarbeit wie unter C-2 beschrieben

30

35

40

45

50

55

TABELLE 3

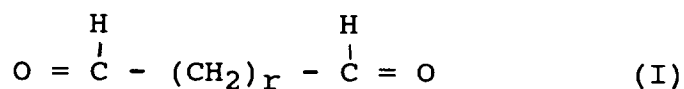
Vergleichende Eigenschaften der Gerbmittel GM

Produkt	Einsatz- menge (Gew.-%)	Schrumpfungs- temperatur (Grad C)	wet-white Farbe	Falzbar- keit	Fertigleder (crust) Weichheit Fülle Farbe 1)
GM-I	2,18	70,5	hell	gut	gut hell
GM-II	1,47	68,5	hell	gut	mäßig sehr hell
GM-III	2,15	72,0	hell	gut	mäßig hell
GM-IV	1,46	72,5	hell	gut	sehr gut gelblich- hell
GM-V	1,99	71,0	hell	gut	sehr gut gelblich- hell
GM-VI	1,98	72,0	hell	gut	sehr gut hell

1) um den tatsächlichen Einfluß der Gerbstoffe auf die Farbgebung zu beobachten,
wurde auf den Einsatz eines Farbstoffes verzichtet.

55 Patentansprüche

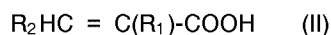
1. Gerbmittel enthaltend als gerbwirksame Substanz einen ω, ω' -Dialdehyd der Formel I



5

worin r für eine ganze Zahl von 2 bis 8 steht, gegebenenfalls in desaktivierter Form,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Gerbmittel GM ein hydroxylgruppenhaltiges Polymerisat P, aufgebaut aus
a) 95 bis 0 Gew.-% an Monomeren der Formel II

10



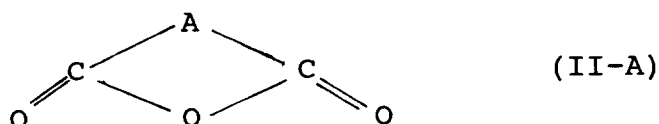
worin

R₁ für Wasserstoff, Methyl oder eine Gruppe -CH₂COOH
R₂ für Wasserstoff, Methyl, Phenyl oder eine Gruppe -COOH

15

stehen, mit der Maßgabe, daß sich nicht mehr als zwei Carboxylgruppen im Molekül befinden, oder
an Monomeren der Formel II-A

20

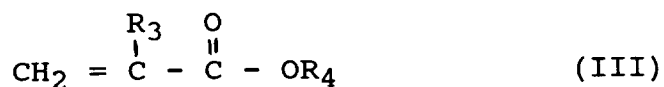


25

worin A für einen Rest HC=CH oder einen Rest H₂C=C-CH₂ steht
und

b) 0 bis 90 Gew.-% an hydroxylgruppenhaltigen Monomeren der Formel III

30



35

worin

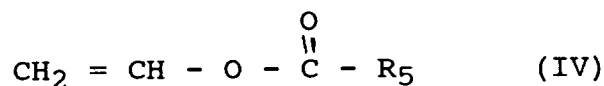
R₃ für Wasserstoff oder Methyl und

R₄ für einen mit mindestens einer Hydroxygruppe substituierten Alkylrest oder Cycloalkylrest
mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, und

40

c) 0 bis 100 Gew.-% an Monomeren der Formel IV

45



worin

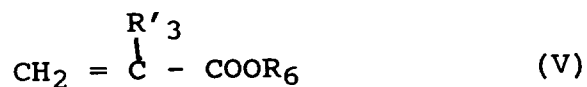
R₅ für einen Alkylrest mit 1 bis 2 Kohlenstoffatomen steht

50

und

d) 0 bis 80 Gew.-% an Monomeren der Formel V

55



worin R'_3 für Wasserstoff oder Methyl und R_6 für einen gegebenenfalls cyclischen Alkylrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen steht.

- 5 2. Gerbmittel GM gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis der gerbaktiven ω,ω' -Dialdehyde der Formel I zu den Polymerisaten P in den Gerbmitteln 1 : 4 bis 4 : 1 beträgt.
3. Gerbmittel GM gemäß den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Gerbmittel noch einen oder mehrere Alkohole enthalten.
- 10 4. Gerbmittel GM gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkohole im Molverhältnis 1 bis 2 Mol zu den ω,ω' -Dialdehyden der Formel I stehen.
5. Gerbmittel GM gemäß den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie in wäßriger Phase vorliegen mit einem Gehalt an Polymerisat P (Trockengewicht) von 10 bis 60 Gew.-%.
- 15 6. Verwendung der Gerbmittel GM gemäß den Ansprüchen 1 - 5 zur Herstellung von Leder aus Blößenmaterial.
- 20 7. Verwendung der Gerbmittel GM gemäß den Ansprüchen 1 bis 6 beim Pickeln, Gerben oder Nachgerben.

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 93 11 9884

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.5)
X	EP-A-0 118 213 (ROHM AND HAAS COMPANY) * Seite 1, Absatz 1 * * Seite 6, Zeile 5 - Zeile 20 * * Seite 8, Zeile 8 - Zeile 10 * * Seite 8, Zeile 18 - Zeile 20 * * Seite 9, Absatz 2 * ---	1,2,6,7	C14C3/08 C14C3/28
A,D	DE-C-24 23 118 (SCHILL & SEILACHER) * Spalte 2, Zeile 15 - Zeile 24; Anspruch 1 * ---	1,2,5-7	
A,D	DE-C-38 11 267 (SCHILL & SEILACHER) * Zusammenfassung * -----	1,6,7	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.5)
			C14C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 3. Mai 1994	Prüfer Girard, Y
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 : mündliche 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	