

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 717 114 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
19.06.1996 Patentblatt 1996/25

(51) Int Cl.⁶: **C14C 3/16, C14C 3/28**

(21) Anmeldenummer: **95810768.2**

(22) Anmeldetag: **06.12.1995**

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

(71) Anmelder: **CIBA-GEIGY AG**
CH-4002 Basel (CH)

(30) Priorität: **15.12.1994 CH 3794/94**

(72) Erfinder: **Lauton, Alain, Dr.**
F-68300 Saint-Louis (FR)

(54) **Wässrige Zusammensetzung zum Vorgerben von Hautblößen oder Nachgerben von Leder**

(57) Beschrieben wird eine wässrige Zusammensetzung zum Vorgerben von Hautblößen oder zum Nachgerben von Leder, die dadurch gekennzeichnet ist, dass sie

(A) einen aliphatischen, 2 bis 8 Kohlenstoffatome enthaltenden Dialdehyd,

(B) einen anionischen aromatischen Gerbstoff,

(C) Wasser und gegebenenfalls

(D) eine Säure enthält.

Das mit dieser wässrigen Zusammensetzung vorgegerbte oder gegerbte Leder weist einen guten Weissgrad und eine hohe Schrumpfungstemperatur auf.

EP 0 717 114 A2

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine wässrige Zusammensetzung zum Vorgerben von Hautblößen oder Nachgerben von Leder, ein Verfahren zum Vorgerben von Hautblößen oder Nachgerben von Leder sowie das nach dem vorliegenden Verfahren behandelte Leder.

Die Mineral- und insbesondere die Chromvorgerbung und Chromgerbung besitzen für die Herstellung von Leder und Pelzen eine grosse Bedeutung. Allerdings bereiten die dabei anfallenden chromsalzhaltigen Behandlungsbäder grosse Probleme, da die Abwässer in aufwendiger Weise gereinigt oder entsorgt werden müssen. Auf Grund dieser ökologischen Schwierigkeiten sucht man nach Alternativverfahren, die einerseits ökologisch unbedenklicher sind und andererseits hinsichtlich der erzielten Lederqualitäten den Mineralgerbungen ebenbürtig sind.

Es ist zwar bekannt, dass man Leder mit Glutaraldehyd auch ohne Verwendung von Chromsalzen gerben kann, der allgemeinen Anwendung dieser Methode steht jedoch in vielen Fällen der erheblich höhere Preis entgegen. Zudem ist die Vergilbung der mit Glutaraldehyd gegerbten Leder manchmal von Nachteil, z.B. in den Fällen, in denen das Leder anschliessend gar nicht oder nur in hellen Tönen gefärbt werden soll.

Ausserdem ist auch schon bekannt, Leder mit anionischen aromatischen Gerbstoffen (Syntanen) zu gerben, wobei jedoch die erreichbare Schrumpfungstemperatur nicht allen Anforderungen gerecht wird.

Es wurde nun gefunden, dass sich wässrige Zusammensetzungen, enthaltend eine Mischung aus einem Dialdehyd und anionischen aromatischen Gerbstoffen, hervorragend zum Vorgerben von Hautblößen oder Nachgerben von Leder eignen, wobei auf den Einsatz von Mineralsalzen völlig verzichtet werden kann.

Überraschenderweise ist der Weissgrad deutlich verbessert gegenüber der Behandlung mit Glutaraldehyd allein und die Schrumpfungstemperatur ist ausreichend. Ausserdem zeigen die mit einer solchen Mischung behandelten Leder eine festere Struktur, was sich bei der weiteren Bearbeitung, z.B. beim Falzen auf die gewünschte Dicke oder beim Spalten, vorteilhaft auswirkt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demnach eine wässrige Zusammensetzung zum Vorgerben von Hautblößen oder Nachgerben von Leder, die dadurch gekennzeichnet ist, dass sie

- (A) einen aliphatischen, 2 bis 8 Kohlenstoffatome enthaltenden Dialdehyd,
- (B) einen anionischen aromatischen Gerbstoff,
- (C) Wasser und gegebenenfalls
- (D) eine Säure enthält.

Mit der erfindungsgemässen wässrigen Zusammensetzung können sehr gute Resultate hinsichtlich der Vorgerbung erzielt werden, und das Leder weist ei-

ne hohe Schrumpfungstemperatur auf. Nach dem Vorgerben ist eine anschliessende nicht-mineralische, insbesondere chromsalzfreie Gerbung zur Herstellung von Wet-White-Ledermaterial möglich, wobei dazu vorteilhafterweise wiederum eine erfindungsgemässe wässrige Zusammensetzung verwendet wird. Man kann jedoch auch andere übliche Nachgerbmittel einsetzen.

Als Dialdehyde (A) sind generell alle Dialdehyde oder deren Gemische verwendbar, die 2 bis 8 Kohlenstoffe und strukturell gesättigte aliphatische C-C-Verknüpfungen aufweisen. Als Beispiele seien Glyoxal, Malondialdehyd, Succindialdehyd, Glutaraldehyd, Adipindialdehyd, Pimelindialdehyd sowie Octandialdehyd genannt. Bevorzugte Vertreter sind Succindialdehyd, Glutaraldehyd, Adipindialdehyd und Glyoxal, von denen Glutaraldehyd im Vordergrund des Interesses steht. Die Dialdehyde stehen gewöhnlich als handelsübliche 25 bis 50 Gew.% Wasser enthaltende Dialdehyde zur Verfügung.

Als anionische aromatische Syntane (B) kommen z.B. solche in Betracht, welche durch Kondensation von sulfonierten aromatischen Verbindungen allein oder zusammen mit weiteren, meist unsulfonierten aromatischen Verbindungen mit Formaldehyd und/oder Harnstoff erhältlich sind.

Hierfür geeignete aromatische Verbindungen sind z.B.: Naphthalin, Diphenyl, Terphenyl, Phenole, Kresole, 4,4'-Dihydroxidiphenylsulfon, β -Naphthol, Dihydroxibenzole, Resorcin, 2,2'-Bis-(hydroxyphenyl)-propan und Diarylether, wie Diphenylether und Ditolylether, die gegebenenfalls in an sich bekannter Weise sulfoniert wurden.

Besonders geeignete anionische aromatische Gerbstoffe sind die folgenden Verbindungen:

- (I) Kondensationsprodukte aus sulfoniertem Phenol oder Kresol und Formaldehyd,
- (II) Kondensationsprodukte aus Naphtalinsulfonsäure und Formaldehyd,
- (III) Formaldehyd-Kondensationsprodukte von 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfonen mit (Hydroxy)arylsulfonsäuren,
- (IV) Formaldehyd-Kondensationsprodukte von sulfogruppenhaltigen aromatischen Hydroxyverbindungen mit Aalkylhalogeniden,
- (V) Harnstoff-Formaldehyd-Kondensationsprodukte von Phenolen und Phenolsulfonsäuren,
- (VI) Umsetzungsprodukte aus Phenol und einem Sulfonierungsmittel, wobei das Molverhältnis (Phenol):(SO₃) (1):(1,1-2,2) beträgt.
- (VII) Kondensationsprodukte aus sulfonierten Diarylethern und Formaldehyd,

- (VIII) Kondensationsprodukte aus sulfonierten Di- oder Terphenylen und Formaldehyd,
- (IX) Kondensationsprodukte aus 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon und sulfoniertem 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon mit Formaldehyd,
- (X) Formaldehyd-Kondensationsprodukte aus Diarylethersulfonsäure und 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon und
- (XI) Formaldehyd-Kondensationsprodukte von Phenol mit Arylsulfonsäuren oder Hydroxyarylsulfonsäuren.

Diese Kondensationsprodukte liegen in Form der freien Säuren, vorzugsweise in Form der Sulfonsäuren, oder als Salze, vor allem Lithium-, Kalium- oder insbesondere Natriumsalze vor.

Diese Kondensationsprodukte sind bekannt, z.B. aus Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie Bd. 16, (4), 138 bis 140 (1979) oder können nach den in den dort angegebenen Referenzen beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

Als Säuren (D) kommen sowohl anorganische wie auch organische Säuren in Frage, beispielsweise Salzsäure, Schwefelsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Citronensäure, Milchsäure, Oxalsäure, Benzoesäure, Phthalsäure, Phenolsulfonsäure, Phenolpolysulfonsäure oder Naphthalinsulfonsäure. Vorzugsweise verwendet man eine organische Säure, insbesondere Essigsäure oder Ameisensäure. Falls die Lösungen der anionischen aromatischen Gerbstoffe infolge der in diesen vorhandenen Säuregruppen bereits den gewünschten pH-Wert aufweisen, so kann gegebenenfalls auf die Komponente (D) verzichtet werden.

Bevorzugte erfindungsgemässe wässrige Zusammensetzungen enthalten, bezogen auf das gesamte Gemisch,

- 1 bis 30, vorzugsweise 2 bis 20 Gew. % der Komponente (A),
 10 bis 75, vorzugsweise 20 bis 55 Gew. % der Komponente (B),
 so viel Säure, um einen pH-Wert zwischen 0,5 und 6,8 einzustellen, und
 Wasser zum Auffüllen auf 100 %.

Unter diesen sind solche Zusammensetzungen besonders bevorzugt, die bezogen auf das gesamte Gemisch,

- 2 bis 20 Gew. % der Komponente (A),
 20 bis 55 Gew. % der Komponente (B),
 so viel Säure, um einen pH-Wert zwischen 1 und 6,5 einzustellen, und Wasser zum Auffüllen auf 100 % enthalten.

Bezogen auf die Mischung der Gerbmittel (A) und (B), liegt der Anteil an der Komponente (A) vorzugsweise zwischen 5 und 95 Gew. % und der Anteil an der Komponente (B) vorzugsweise zwischen 5 und 95 Gew. %.

Die Herstellung der erfindungsgemässen wässrigen Zusammensetzung erfolgt zweckmässig so, dass man die Komponente (A) in Wasser bei einer Temperatur zwischen 15 und 60°C löst und anschliessend die erhaltene klare Lösung mit der Komponente (B) und gegebenenfalls einer Säure (D) versetzt.

Die so erhaltene wässrige Zusammensetzung ist flüssig und weist eine gute Lagerstabilität auf.

Die erfindungsgemässe wässrige Zusammensetzung ist für sich allein als hervorragender Vorgerbstoff für alle Häute und Felle geeignet und dient ganz besonders als Vorstufe zur Herstellung von Wet-White-Ledern und Pelzen. Nach dem Vorgerben ist eine anschliessende Gerbung möglich, wobei dazu vorteilhafterweise wiederum eine erfindungsgemässe wässrige Zusammensetzung verwendet wird.

Zum Vorgerben von Hautblößen verwendet man vorzugsweise 1 bis 10 Gew. %, insbesondere 4 bis 8 Gew. %, der erfindungsgemässen wässrigen Zusammensetzung, bezogen auf das Gewicht der Hautblöße.

Verwendet man die erfindungsgemässen wässrigen Zusammensetzungen zum Nachgerben von Leder, so setzt man ebenfalls vorzugsweise 1 bis 10 Gew. %, insbesondere 4 bis 8 Gew. %, bezogen auf das Gewicht des Leders, ein.

Einen weiteren Erfindungsgegenstand der vorliegenden Anmeldung bildet daher ein Verfahren zur Vorgerbung von Hautblößen und/oder zum Nachgerben von Leder. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass man eine gepickelte Hautblöße oder ein vorgegerbtes Leder in einer wässrigen Flotte behandelt, die

- (A) einen aliphatischen, 2 bis 8 Kohlenstoffatome enthaltenden Dialdehyd,
 (B) einen anionischen aromatischen Gerbstoff,
 (C) Wasser und gegebenenfalls
 (D) eine Säure enthält.

Vorzugsweise verwendet man für das erfindungsgemässe Verfahren eine wässrige Flotte, die

- (A) Glutardialdehyd,
 (B) einen anionischen aromatischen Gerbstoff, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus

- (I) Kondensationsprodukte aus sulfoniertem Phenol oder Kresol und Formaldehyd,
 (II) Kondensationsprodukte aus Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd,
 (III) Formaldehyd-Kondensationsprodukte von 4,4' Dihydroxydiphenylsulfonen mit (Hydroxy)arylsulfonsäuren,

- (IV) Formaldehyd-Kondensationsprodukte von sulfogruppenhaltigen aromatischen Hydroxyverbindungen mit Aralkylhalogeniden,
- (V) Harnstoff-Formaldehyd-Kondensationsprodukte von Phenolen und Phenolsulfonsäuren,
- (VI) Umsetzungsprodukte aus Phenol und einem Sulfonierungsmittel, wobei das Molverhältnis (Phenol):(SO₃)(1):(1,1-2,2) beträgt,
- (VII) Kondensationsprodukte aus sulfonierten Diarylethern und Formaldehyd,
- (VIII) Kondensationsprodukte aus sulfonierten Di- oder Terphenylen und Formaldehyd,
- (IX) Kondensationsprodukte aus 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon und sulfoniertem 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon mit Formaldehyd,
- (X) Formaldehyd-Kondensationsprodukte aus Diarylethersulfonsäure und 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon und
- (XI) Formaldehyd-Kondensationsprodukte von Phenol mit Arylsulfonsäuren oder Hydroxyarylsulfonsäuren,

- (C) Wasser und gegebenenfalls
(D) eine Säure enthält.

Weitere Zusätze zur Behandlungsflotte sind nicht notwendig.

Die Vorgerbung erfolgt beispielsweise dadurch, dass man das gepickelte Blößenmaterial mit der erfindungsgemässen wässrigen Zusammensetzung während 1 bis 12 Stunden bei einer Temperatur zwischen 15 und 45° C und einem pH-Wert zwischen 1 und 6,5 behandelt, z.B. im rollenden Fass.

Anschliessend kann das so erhaltene Material auf übliche Weise entwässert und auf die gewünschte Dicke gefalzt oder gespalten werden und danach auf übliche Weise mit einem mineralischen Gerbstoff oder vorzugsweise, zur Herstellung von Wet-White-Material, mit vegetabilen oder synthetischen Gerbstoffen gegerbt werden. Diese Nachgerbung kann ebenfalls mit der erfindungsgemässen wässrigen Zusammensetzung erfolgen, z.B. indem man das vorgegerbte Leder mit der erfindungsgemässen wässrigen Zusammensetzung während 1 bis 12 Stunden bei einer Temperatur zwischen 15 und 45° C und einem pH-Wert zwischen 1 und 6,5 behandelt, z.B. im rollenden Fass.

Bei entsprechender Prozessführung lassen sich mit dem vorliegenden Verfahren auch fertig gegerbte Leder herstellen.

Mit dem vorliegenden Verfahren kann auf den Einsatz von Mineralsalzen völlig verzichtet werden.

Die in den nachfolgenden Vorschriften und Beispielen angegebenen Prozente und Teile beziehen sich auf das Gewicht.

Beispiel 1: 51 Teile Naphthalinsulfonsäure werden mit 45 Teilen Dihydroxydiphenylsulfon, 30 Teilen Wasser und 16 Teilen Formaldehyd (37 %ig) ungefähr 2 Stunden auf 105 bis 110° C erhitzt, bis das Kondensat in Wasser klar löslich ist. Anschliessend wird mit 70 Teilen Wasser verdünnt, mit 50 Teilen Natronlauge (30 %ig) schwach sauer gestellt, und mit 32 Teilen Glutardialdehyd (50 %ig) und 5 Teilen Ameisensäure (85 %ig) versetzt.

Man erhält eine klare, helle Lösung, die einen pH-Wert von 2,0 bis 3,0 aufweist. Der Trockengehalt beträgt 42 Gew. %. Die Lösung ist auch bei 35 °C mindestens 1 Monat lagerstabil und eignet sich hervorragend zum Vorgerben und Nachgerben von Leder.

Die verwendete Naphthalinsulfonsäure wird erhalten durch mehrstündiges Erhitzen von 520 Teilen Naphthalin und 560 Teilen konzentrierter Schwefelsäure auf 140 bis 160° C, bis das Reaktionsprodukt vollständig wasserlöslich ist.

Das verwendete Dihydroxydiphenylsulfon wird erhalten durch dreistündiges Erhitzen von 540 Teilen Phenol und 180 Teilen 60 %igem Oleum auf 170 bis 180° C und Abdestillieren des überschüssigen Phenols.

Beispiel 2: 500 Teile geschmolzenes Phenol werden bei 60 bis 70° C langsam mit 440 Teilen 66 %igem Oleum versetzt und anschliessend 1 Stunde bei 100° C sulfoniert. Die gebildete Phenolsulfonsäure wird dann langsam im Vakuum von etwa 11 bis 13 mm auf 160 bis 165° C erhitzt, so dass nur wenig Phenol abdestilliert, und solange bei dieser Temperatur gehalten, bis 1 g des Kondensationsproduktes 3,5 bis 3,7 cm³ 1 n Natronlauge gegen Kongorot neutralisiert. Das auf diesem Wege entstandene Kondensationsprodukt wird mit 90 bis 100 Teilen Phenol versetzt und nachdem das Phenol gut durchgemischt ist wird die Reaktionsmasse wieder langsam unter Vakuum gesetzt und so lange im Vakuum bei 165° C erhitzt, bis 1 g des Kondensationsproduktes nur noch 2,7 bis 2,5 cm³ 1 normale Natronlauge gegen Kongorot neutralisiert.

100 Teile dieses Kondensationsproduktes werden vorsichtig mit 54 Teilen 30 %iger Natronlauge geschmolzen und mit 22 Teilen 37 %iger Formaldehydlösung versetzt und dann so lange (ca. 6 Stunden) bei 100 bis 105° C kondensiert, bis eine Probe mit wenig Wasser verdünnt beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure bis zu einem pH-Wert von 3,5 klar bleibt.

Die Reaktionsmasse wird dann mit 100 Teilen Wasser verdünnt und mit 33 Teilen Glutardialdehyd (50 %ig), 3,6 Teilen Ameisensäure (85 %ig) und 8 Teilen Phenolsulfonsäure (65 %ig) versetzt.

Man erhält eine klare, helle Lösung, die einen pH-Wert von 4,5 bis 5,5 aufweist. Der Trockengehalt beträgt 42 Gew. %. Die Lösung ist auch bei 35 °C mindestens 1 Monat lagerstabil und eignet sich hervorragend zum Vorgerben und Nachgerben von Leder.

Beispiel 3: Arbeitet man wie im Beispiel 2 beschrieben, verwendet jedoch anstelle von 54 Teilen 30 %iger Natronlauge eine äquivalente Menge Lithiumhydroxid,

so erhält man ebenfalls eine lagerstabile zum Vorgerben und Nachgerben von Leder geeignete Lösung.

Beispiel 4: 478 Teile 20 %iges Oleum werden unter Rühren zu 500 Teilen geschmolzenem Phenol gegeben, wobei man durch Kühlen dafür sorgt, dass die Temperatur 70° C nicht übersteigt. Anschliessend wird 1 Stunde bei 105° C sulfoniert. Die gebildete Phenolsulfonsäure wird langsam unter vermindertem Druck von 11 bis 13 Torr auf 150 bis 155° C erhitzt, und diese Temperatur wird beibehalten, bis 1 g des Kondensationsproduktes 3,8 bis 4,0 cm³ 1 normale Natronlauge gegen Kongorot neutralisiert.

100 Teile der erhaltenen Hydroxyphenylsulfon-(poly)-hydroxyphenylsäure werden bei 90° C mit 42 Teilen Wasser verschmolzen und mit 14,4 Teilen Harnstoff versetzt. Nach dem Abkühlen auf 55° C werden 38,4 Teile Formaldehyd (37 %ig) innerhalb von 2 Stunden zuge tropft und noch etwa 4 Stunden gerührt, bis das Kondensat in Wasser klar löslich ist.

Das erhaltene Reaktionsprodukt wird mit 27,6 Teilen Wasser verdünnt und mit 37,2 Teilen Kalilauge (50 %ig) schwach sauer gestellt. Anschliessend werden 42 Teile Glutardialdehyd (50 %ig), 42 Teile Essigsäure (75 %ig) zugegeben.

Man erhält eine klare, helle Lösung, die einen pH-Wert von 2,5 bis 3,5 aufweist. Der Trockengehalt beträgt 53 Gew. %. Die Lösung ist auch bei 35 °C mindestens 1 Monat lagerstabil und eignet sich hervorragend zum Vorgerben und Nachgerben von Leder.

Beispiel 5: 55 Teile Phenolsulfonsäure werden mit 25 Teilen Dihydroxydiphenylsulfon, 35 Teilen Wasser und 56 Teilen 30% iger Natronlauge vermischt und dann mit 61,5 Teilen 37% iger Formaldehydlösung versetzt und so lange (ca. 6 Stunden) bei 100 bis 105° C kondensiert, bis eine mit wenig Wasser verdünnte Probe beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure bis zu einem pH-Wert von 3,5 klar bleibt.

Die Reaktionsmasse wird dann mit 30 Teilen Wasser verdünnt und mit 33 Teilen Glutardialdehyd (50% ig), 3,6 Teilen Ameisensäure (85% ig) und 5 Teilen Schwefelsäure (40% ig) versetzt.

Man erhält eine klare, helle Lösung, die einen pH-Wert von 4,0 bis 5,0 aufweist. Der Trockengehalt beträgt 40 Gew. %. Die Lösung ist auch bei 35 °C mindestens 1 Monat lagerstabil und eignet sich hervorragend zum Vorgerben und Nachgerben von Leder.

Beispiel 6: 100 Teile einer gepickelten Kalbsblösse werden mit 5 % des gemäss Beispiel 2 hergestellten Mittels während 3 bis 6 Stunden bei 25° C im rollenden Fass behandelt, wobei mit pulverisiertem Natriumhydrogencarbonat oder Natriumformiat der pH-Wert 4,5 eingestellt wird.

Das so behandelte Leder (Wet-White-Leder) wird entwässert und auf die gewünschte Dicke gefalzt. Dieses Leder ist hervorragend geeignet zur Nachgerbung mit mineralischen, vegetabilen oder synthetischen Gerbstoffen.

Man kann das Leder auch mit dem gleichen, ge-

mäss Beispiel 2 hergestellten Mittel nachgerben und erhält so schwermetallfreies gegerbtes Leder.

5 Patentansprüche

1. Wässrige Zusammensetzung zum Vorgerben von Hautblößen oder Nachgerben von Leder, dadurch gekennzeichnet, dass sie

- (A) einen aliphatischen, 2 bis 8 Kohlenstoffatome enthaltenden Dialdehyd,
- (B) einen anionischen aromatischen Gerbstoff,
- (C) Wasser und gegebenenfalls
- (D) eine Säure enthält.

2. Wässrige Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Komponente (A) Succindialdehyd, Glutardialdehyd, Adipindialdehyd oder Glyoxal enthält.

3. Wässrige Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Komponente (A) Glutardialdehyd enthält.

4. Wässrige Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Komponente (B) eine Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus

- (I) Kondensationsprodukte aus sulfoniertem Phenol oder Kresol und Formaldehyd,
- (II) Kondensationsprodukte aus Naphtalinsulfonsäure und Formaldehyd,
- (III) Formaldehyd-Kondensationsprodukte von 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfonen mit (Hydroxy)arylsulfonsäuren,
- (IV) Formaldehyd-Kondensationsprodukte von sulfogruppenhaltigen aromatischen Hydroxyverbindungen mit Aralkylhalogeniden,
- (V) Harnstoff-Formaldehyd-Kondensationsprodukte von Phenolen und Phenolsulfonsäuren,
- (VI) Umsetzungsprodukte aus Phenol und einem Sulfonierungsmittel, wobei das Molverhältnis (Phenol):(SO₃)(1):(1,1-2,2) beträgt,
- (VII) Kondensationsprodukte aus sulfonierten Diarylethern und Formaldehyd,

- (VIII) Kondensationsprodukte aus sulfonierten Di- oder Terphenylen und Formaldehyd,
- (IX) Kondensationsprodukte aus 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon und sulfoniertem 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon mit Formaldehyd, 5
- (X) Formaldehyd-Kondensationsprodukte aus Diarylethersulfonsäure und 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon und 10
- (XI) Formaldehyd-Kondensationsprodukte von Phenol mit Arylsulfonsäuren oder Hydroxyarylsulfonsäuren, enthält. 15
5. Wässrige Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass sie die Komponente (B) als Lithium-, Kalium- oder insbesondere Natriumsalz enthält. 20
6. Wässrige Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Komponente (C) eine organische Säure, insbesondere Essigsäure oder Ameisensäure enthält. 25
7. Wässrige Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6, enthaltend, bezogen auf das gesamte Gemisch, 30
- 1 bis 30 Gew. % der Komponente (A),
10 bis 75 Gew. % der Komponente (B),
so viel Säure, um einen pH-Wert zwischen 0,5 und 6,8 einzustellen, und
Wasser zum Auffüllen auf 100 %. 35
8. Wässrige Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 7, enthaltend, bezogen auf das gesamte Gemisch, 40
- 2 bis 20 Gew. % der Komponente (A),
20 bis 55 Gew. % der Komponente (B),
so viel Säure, um einen pH-Wert zwischen 1 und 6,5 einzustellen, und
Wasser zum Auffüllen auf 100 %. 45
9. Wässrige Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 8, enthaltend, bezogen auf die Mischung der Gerbmittel (A) und (B), 5 bis 95 Gew. % Komponente (A) und 5 bis 95 Gew. % Komponente (B). 50
10. Verfahren zur Vorgerbung von Hautblößen oder zum Nachgerben von Leder, dadurch gekennzeichnet, dass man eine gepickelte Hautblösse oder ein vorgegerbtes Leder in einer wässrigen Flotte behandelt, die 55
- (A) einen aliphatischen, 2 bis 8 Kohlenstoffatome enthaltenden Dialdehyd,
(B) einen anionischen aromatischen Gerbstoff,
(C) Wasser und gegebenenfalls
(D) eine Säure enthält.
11. Verfahren gemäss Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass man eine wässrige Flotte verwendet, die
- (A) Glutardialdehyd,
(B) einen anionischen aromatischen Gerbstoff, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus
- (I) Kondensationsprodukte aus sulfoniertem Phenol oder Kresol und Formaldehyd,
(II) Kondensationsprodukte aus Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd,
(III) Formaldehyd-Kondensationsprodukte von 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfonen mit (Hydroxy)arylsulfonsäuren,
(IV) Formaldehyd-Kondensationsprodukte von sulfogruppenhaltigen aromatischen Hydroxyverbindungen mit Aralkylhalogeniden,
(V) Harnstoff-Formaldehyd-Kondensationsprodukte von Phenolen und Phenolsulfonsäuren,
(VI) Umsetzungsprodukte aus Phenol und einem Sulfonierungsmittel, wobei das Molverhältnis (Phenol):(SO₃) (1):(1,1-2,2) beträgt,
(VII) Kondensationsprodukte aus sulfonierten Diarylethern und Formaldehyd,
(VIII) Kondensationsprodukte aus sulfonierten Di- oder Terphenylen und Formaldehyd,
(IX) Kondensationsprodukte aus 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon und sulfoniertem 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon mit Formaldehyd und
(X) Formaldehyd-Kondensationsprodukte aus Diarylethersulfonsäure und 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon,
(XI) Formaldehyd-Kondensationsprodukte von Phenol mit Arylsulfonsäuren oder Hydroxyarylsulfonsäuren, enthält,
- (C) Wasser und gegebenenfalls
(D) eine Säure enthält.
12. Verfahren zur Vorgerbung von Hautblößen oder zum Nachgerben von Leder, dadurch gekennzeichnet, dass man man das gepickelte Blößenmaterial

oder das vorgegebte Leder mit einer wässrigen Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 9 während 1 bis 12 Stunden bei einer Temperatur zwischen 15 und 45° C und einem pH-Wert zwischen 1 und 6,5 behandelt.

5

- 13.** Verfahren gemäss einem der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass man man das gepickelte Blössenmaterial oder das vorgegebte Leder mit 1 bis 10 Gew. %, bezogen auf das Gewicht des Leders oder der Hautblösse, einer wässrigen Zusammensetzung behandelt, die, bezogen auf das gesamte Gemisch,

10

1 bis 30 Gew. % eines aliphatischen 2 bis 8 Kohlenstoffatome enthaltenden Dialdehyds,
10 bis 75 Gew. % eines anionischen aromatischen Gerbstoffes,
so viel Säure, um einen pH-Wert zwischen 0,5 und 6,8 einzustellen, und
Wasser zum Auffüllen auf 100 % enthält.

15

20

- 14.** Verfahren gemäss Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass man man das gepickelte Blössenmaterial oder das vorgegebte Leder mit 4 bis 8 Gew. %, bezogen auf das Gewicht des Leders oder der Hautblösse, einer wässrigen Zusammensetzung behandelt, die, bezogen auf das gesamte Gemisch,

25

30

2 bis 20 Gew. % eines aliphatischen 2 bis 8 Kohlenstoffatome enthaltenden Dialdehyds,
20 bis 55 Gew. % eines anionischen aromatischen Gerbstoffes,
so viel Säure, um einen pH-Wert zwischen 1 und 6,5 einzustellen, und
Wasser zum Auffüllen auf 100 % enthält.

35

- 15.** Das gemäss einem der Ansprüche 10 bis 14 gegebte Ledermaterial.

40

45

50

55