

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 814 168 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

29.12.1997 Patentblatt 1997/52

(51) Int. Cl.⁶: **C14C 3/18**, C14C 3/28

(21) Anmeldenummer: **97109282.0**

(22) Anmeldetag: **09.06.1997**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE**

(30) Priorität: **21.06.1996 DE 19624821**

(71) Anmelder: **BAYER AG**

51368 Leverkusen (DE)

(72) Erfinder:

- **Träubel, Harro**
51373 Leverkusen (DE)
- **Novotny, Fritz**
51467 Bergisch Gladbach (DE)
- **Reiff, Helmut, Dr.**
51375 Leverkusen (DE)

(54) **Verfahren zur Gerbung von Leder**

(57) Bisulfit-blockierte Polyether-modifizierte Polyisocyanate eignen sich in Kombination mit mineralischen Gerbstoffen hervorragend für die Ledergerbung.

EP 0 814 168 A1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Vorgerbung und Ausgerbung von Leder unter Verwendung Ethergruppenhaltiger blockierter Polyisocyanate und mineralischer Gerbstoffe.

Die Gerbung überführt tierische Häute unter Vernetzung des Kollagens in Leder. Eines der wichtigsten Merkmale von Leder ist die gegenüber ungegerbten Häuten erhöhte Schrumpfungstemperatur, d.h. die verbesserte Heißwasserbeständigkeit, und das weiße Aussehen (nicht-transparent, nichtpigmentartig) nach dem Trocknen.

Die heute immer noch dominierende Art der Gerbung ist die Chromgerbung, bei der unter Verwendung von Chrom(III)-verbindungen unter dem Einfluß von OH-Ionen vernetzend wirkende kovalente Bindungen mit den Carboxylgruppen des Kollagens ausgebildet werden. Die mit polyfunktionellen Vegetabilgerbstoffen erhältlichen Wasserstoffbrückenbindungen zu den Amidgruppen des Kollagens sind dagegen viel schwächer, was sich auch in einer nur mäßig erhöhten Schrumpfungstemperatur auswirkt. Auch aliphatische Aldehyde, wie z.B. Glutaraldehyd, die zu einer Vernetzung über die primären Aminogruppen des Kollagens führen, hat man als Gerbstoffe empfohlen (US-PS 2 941 859). Die entstehenden Aldimine können jedoch in Gegenwart von Wasser reversibel zu Aldehyd und Amin zurückreagieren.

Die Verwendung von aliphatischen Diisocyanaten wie Hexamethyldiisocyanat (DE-PS 72 981) hat sich aus toxikologischen Gründen nicht durchsetzen können.

Die in den US-PS 2 923 594 und 4 413 997 empfohlene Verwendung von Bisulfit-blockierten aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Diisocyanaten wie Hexamethyldiisocyanat, Isophorondiisocyanat und Toluylendiisocyanat als Gerbstoffe ergibt zwar helle, lichte Leder, die Gerbflotten sind jedoch nicht pH-stabil.

Die Verwendung der in EP-A 690 135 beschriebenen, Polyethylenoxidgruppenhaltigen Bisulfit-blockierten Polyisocyanaten hat anwendungstechnische Vorteile, weil man Restflotten der Gerbung erhält, die frei von Schwermetallionen sind. Die mit diesen Produkten erreichbaren Schrumpfungstemperaturen der Leder liegen mit mehr als 80°C innerhalb der für die meisten Lederarten erforderlichen Schrumpfungstemperaturen. Wenn man aber hochrationell Schuhe herstellen will, so muß man sich des sog. Thermosetting-Verfahrens bedienen. Dabei werden Schuhschäfte auf Leisten gezogen und durch Hitze (> 100°C) und Wasserdampf (> 80% relative Feuchte) fixiert. Dieses Verfahren ermöglicht es, die Herstellungszeit des Schuhs deutlich zu verkürzen und die teuren Leisten besser auszunutzen. Wenn man das Thermosettingverfahren einsetzen will, so müssen die dafür benutzten Materialien diese Verarbeitungsbedingungen aushalten.

Es hat sich gezeigt, daß für diesen und ähnliche Einsatzzwecke Leder benötigt werden, deren Schrumpfungstemperaturen (Ts) im trockenen Zustand etwa 100°C betragen. Andererseits möchte man die ökologischen Vorteile, die mit dem der EP-A 690 135 zugrunde liegenden Verfahren erreicht werden, nicht aufgeben. Es bestand also Bedarf nach einem Verfahren, das mineralgerbstoffhaltige Leder liefert und mit möglichst geringen Umweltbelastungen verknüpft ist.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Gerbung unter Verwendung

I. Carbamoylsulfonatgruppenhaltiger Umsetzungsprodukte aus

A. organischem Polyisocyanat,

B. pro Isocyanatgruppe von A. 0,01 bis 0,4 Äquivalenten Polyetheralkohol mit eingebauten Polyalkylenoxideinheiten (die Äquivalente beziehen sich auf die Hydroxylgruppen des Polyetheralkohols), wobei die Polyalkylenoxideinheiten zu 40 bis 100, vorzugsweise 50 bis 100 Mol-% aus Polyethylenoxideinheiten einer Sequenzlänge von 5 bis 70, vorzugsweise 6 bis 60, insbesondere 7 bis 40, bestehen,

C. gegebenenfalls anderen NCO-reaktiven Komponenten, und

D. Ammonium- oder Alkalibisulfiten oder -disulfiten,

und nachfolgend

II. mineralischer Gerbstoffe aus der Reihe Chrom(III), Eisen(II), Eisen(III), Aluminium(III), Titan(IV) und Zirkon(IV) ohne Pickel bei einem pH-Wert über 4, vorzugsweise über 5.

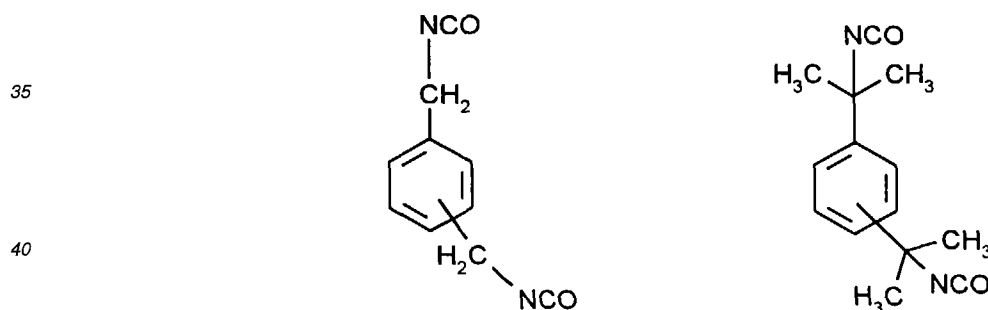
Die erfindungsgemäß zu verwendenden Umsetzungsprodukte lassen sich aus den aus A, B und gegebenenfalls C erhältlichen Zwischenprodukten mit NCO-Gehalten von 3 bis 50, vorzugsweise 5 bis 45, insbesondere 20 bis 45 Gew.-% (bezogen auf Zwischenprodukt) durch anschließende Blockierung der freien Isocyanatgruppen erhalten. Die erfindungsgemäßen Produkte enthalten dann - berechnet als Natriumsalz und festkörperbezogen - 9,7 bis 78, vorzugsweise 14 bis 74, insbesondere 46,5 bis 74 Gew.-% Carbamoylsulfonatgruppen.

Als organische Polyisocyanate A) kommen aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische, aromatische oder heterocyclische Polyisocyanate in Betracht, wie sie z.B. von W. Siefken in Liebigs Annalen der Chemie 562, Seiten 75 bis 136, beschrieben werden.

Bevorzugte Polyisocyanate A) sind Verbindungen der Formel $Q(NCO)_n$ mit einem mittleren Molekulargewicht unter 800, worin n eine Zahl von mindestens 2, vorzugsweise von 2 bis 4, Q einen aliphatischen C_4 - C_{12} -Kohlenwasserstoffrest, einen cycloaliphatischen C_6 - C_{15} -Kohlenwasserstoffrest, einen araliphatischen C_7 - C_{15} -Kohlenwasserstoffrest oder einen heterocyclischen C_2 - C_{12} -Rest mit 1 bis 3 Heteroatomen aus der Reihe Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff bedeuten, beispielsweise (i) Diisocyanate wie Ethylendiisocyanat, 1,4-Tetramethylendiisocyanat, 1,6-Hexamethylendiisocyanat, 1,12-Dodecandiisocyanat, Cyclobutan-1,3-diisocyanat, Cyclohexan-1,3- und -1,4-diisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, 1-Isocyanato-2-isocyanatomethyl-cyclopentan, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan, 2,4- und 2,6-Hexahydrotoluylendiisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, Hexahydro-1,3- und/oder -1,4-phenylendiisocyanat, Perhydro-2,4'- und/oder -4,4'-diphenylmethyl-diisocyanat, 1,3- und 1,4-Phenylendiisocyanat, 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, Diphenylmethan-2,4'- und/oder -4,4'-diisocyanat, Naphthalin-1,5-diisocyanat, Uretidiongruppen enthaltende Polyisocyanate wie z.B. das Bis(6-isocyanatohexyl)-uretdion oder das die Uretidion-Struktur enthaltende Dimere des 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexans und beliebige Mischungen der vorgenannten Polyisocyanate; (ii) tri- und höherfunktionelle Polyisocyanate wie die Isomeren der Triisocyanatotriphenylmethanreihe (wie Triphenylmethan-4,4',4''-triisocyanat) und ihre Gemische; (iii) durch Allophanatisierung, Trimerisierung oder Biuretisierung aus den Polyisocyanaten (i) und/oder (ii) hergestellte Verbindungen, die mindestens 3 Isocyanatgruppen pro Molekül aufweisen. Beispiele für durch Trimerisierung hergestellte Polyisocyanate sind das durch Isocyanurat-Bildung erhältliche Trimerisat des 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexans und die durch Trimerisierung von Hexamethylendiisocyanat, gegebenenfalls im Gemisch mit 2,4-Diisocyanatotoluol, erhältlichen Isocyanuratgruppen enthaltenden Polyisocyanate. Beispiele für durch Biuretisierung hergestellte Polyisocyanate sind Tris-(isocyanatohexyl)-biuret und dessen Gemische mit seinen höheren Homologen, wie sie z.B. gemäß DE-OS 23 08 015 zugänglich sind.

25 Besonders bevorzugte Polyisocyanate A sind solche mit einem Molekulargewicht von 140 bis 400 mit an Aliphaten oder Cycloaliphaten gebundenen NCO-Gruppen, wie z.B. 1,4-Diisocyanatobutan, 1,6-Diisocyanatohexan, 1,5-Diisocyanato-2,2-dimethylpentan, 2,2,4- bzw. 2,4,4-Trimethyl-1,6-diisocyanatohexan, 1,3- und 1,4-Diisocyanatohexan, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan, 1-Isocyanato-1-methyl-4-isocyanatomethyl-cyclohexan und 4,4'-Diisocyanatodicyclohexyl-methan, und beliebige Gemische solcher Diisocyanate. Auch araliphatische Polyiso-

30 cyanate wie die Xylylendiisocyanate der Formeln



45 können verwendet werden.

Bevorzugt verwendet werden obige Diisocyanate. Man kann aber auch monofunktionelle aliphatische Isocyanate wie beispielsweise Butylisocyanat, Hexylisocyanat, Cyclohexylisocyanat, Stearylisocyanat oder Dodecylisocyanat und/oder Polyisocyanate mit einer durchschnittlichen Funktionalität von 2,2 bis 4,2 mitverwenden.

50 Bevorzugt handelt es sich bei den höherfunktionellen Polyisocyanaten um im wesentlichen aus trimerem 1,6-Diisocyanatohexan oder 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan und gegebenenfalls dimerem 1,6-Diisocyanatohexan oder 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan und den entsprechend höheren Homologen bestehenden Isocyanuratgruppen und gegebenenfalls Uretidiongruppen aufweisenden Polyisocyanatgemischen mit einem NCO-Gehalt von 19 bis 24 Gew.-%, wie sie durch an sich bekannte katalytische Trimerisierung und unter Isocyanurat-Bildung von 1,6-Diisocyanatohexan oder 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan erhalten werden und die vorzugsweise eine (mittlere) NCO-Funktionalität von 3,2 bis 4,2 aufweisen.

Weitere geeignete Polyisocyanate A sind durch Modifizierung aliphatischer oder cycloaliphatischer Diisocyanate hergestellte Polyisocyanate mit Uretidion- und/oder Isocyanurat-, Urethan- und/oder Allophanat-, Biuret- oder Oxadiazinstruktur, wie sie beispielsweise in den DE-OS 1 670 666, 3 700 209 und 3 900 053 und in den EP 336 205 und 339

396 beispielhaft beschrieben sind. Geeignete Polyisocyanate sind z.B. auch die estergruppenhaltigen Polyisocyanate, wie z.B. die durch Umsetzung von Pentaerythrit- oder Trimethylolpropan-silylethern mit Isocyanatocapronsäurechlorid zugänglichen Tetrakis- bzw. Triisocyanate (vgl. DE-OS 3 743 782). Außerdem ist es auch möglich, Triisocyanate wie z.B. Tris-isocyanatodicyclohexylmethan zu verwenden.

Die Verwendung von monofunktionellen und von mehr als difunktionellen Isocyanaten wird in beiden Fällen vorzugsweise auf Mengen von je maximal 10 Mol-%, bezogen auf sämtliche Polyisocyanate A, beschränkt.

Ganz besonders bevorzugt sind jedoch die obengenannten aliphatischen, cycloaliphatischen und araliphatischen Diisocyanate.

Die Polyetheralkohole B sind in an sich bekannter Weise durch Alkoxylierung geeigneter Startermoleküle zugänglich. Zur Herstellung der Polyetheralkohole können beliebige ein- oder mehrwertige Alkohole des Molekulargewichts 32 bis 250 als Startermoleküle eingesetzt werden. Bevorzugt werden als Startermoleküle monofunktionelle aliphatische C₁-C₁₈-, vorzugsweise C₁-C₄-Alkohole verwendet. Besonders bevorzugt ist die Verwendung von Methanol, Butanol, Ethylenglykolmonomethylether oder Ethylenglykolmonobutylether als Starter.

Für die Alkoxylierungsreaktion geeignete Alkylenoxide sind insbesondere Ethylenoxid und Propylenoxid, die in beliebiger Reihenfolge bei der Alkoxylierungsreaktion eingesetzt werden können. Auch beliebige andere Epoxide wie beispielsweise Butylenoxid, Dodecenoxid oder Styroloxid können mitverwendet werden. Reine Polyethylenoxidalkohole sind besonders bevorzugt.

Auch estergruppenhaltige Polyalkylenoxidalkohole können mitverwendet werden. Geeignete estergruppenhaltige Polyalkylenoxidalkohole sind OH-terminierte Polyesterether, die durch Umsetzung von aliphatischen C₂-C₈-Dicarbonsäuren oder deren Estern oder Säurechloriden mit Polyethern aus der Gruppe der Polyethylenoxide, Polypropylenoxide, deren Gemische oder Mischpolyether, wobei pro OH-Äquivalent des Polyethers 0,8 bis 0,99 Äquivalente an Carboxylgruppen oder deren Derivate eingesetzt werden, erhältlich sind und ein mittleres Molekulargewicht unter 10 000, vorzugsweise unter 3 000 aufweisen.

Die gegebenenfalls mitverwendeten NCO-reaktiven Komponenten C umfassen übliche, in der Polyurethanchemie verwendete mono- bis tetrafunktionelle Bausteine wie Alkohole, Amine, Aminoalkohole und Mercaptane mit Molekulargewichten unter 6 000, bevorzugt unter 2 000, wie z.B. Polyester, Polyetherester, Aminopolyether und Polycarbonate, sofern sie nicht unter die Definition B fallen.

Bevorzugte Komponenten C sind "fettend" bzw. "nachfettend" wirkende langkettige, gegebenenfalls verzweigte sogenannte Fettalkohole oder Fettamine mit 12 bis 30 Kohlenstoffatomen sowie OH-Gruppen tragende Ester natürlicher Fettsäuren wie Stearinsäure, Ölsäure, Palmitinsäure, Linolsäure, Linolensäure etc.

Ganz besonders bevorzugte Komponenten C sind OH-Gruppen tragende natürliche Fette und Öle wie beispielsweise Rizinusöl.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Umsetzungsprodukte aus den Komponenten A bis D können bis zu 20 Gew.-% der Komponente C enthalten.

Bevorzugte Blockierungsmittel D sind die Natriumsalze der schwefligen bzw. dischwefligen Säure, d.h. Natriumhydrogensulfit (NaHSO₃) bzw. Natriumdisulfit (Na₂S₂O₅).

Vorteilhaft verwendet werden können auch die anderen Alkali- und Ammoniumsalze dieser Säuren, nämlich Kaliumbisulfit, Kaliumdisulfit, Lithiumbisulfit, Lithiumdisulfit, Ammoniumbisulfit, Ammoniumdisulfit sowie einfache Tetraalkylammoniumsalze dieser Säuren wie beispielsweise Tetramethylammonium-bisulfit, Tetraethylammonium-bisulfit usw. Zur Blockierung werden die Salze bevorzugt als wäßrige Lösungen mit Festkörpergehalten von 5 bis 40 Gew.-% eingesetzt.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Umsetzungsprodukte lassen sich beispielsweise folgendermaßen herstellen:

In einem ersten Schritt wird das Polyisocyanat mit dem Polyetheralkohol B umgesetzt, bis sämtliche OH-Gruppen urethanisiert sind. Das so erhaltene NCO-endständige Präpolymer wird dann in einem zweiten Schritt mit Alkali- oder Ammonium-bisulfit oder -disulfit blockiert, bis sämtliche NCO-Gruppen umgesetzt sind.

Das gesamte Verfahren wird besonders bevorzugt lösungsmittelfrei als Eintopfverfahren durchgeführt. Die Reaktion (1. Schritt) wird im Temperaturbereich bis 130°C, vorzugsweise im Bereich zwischen 50°C und 120°C, besonders bevorzugt zwischen 80°C und 110°C durchgeführt. Die Reaktion kann durch Titration des NCO-Gehaltes oder durch Messung der IR-Spektren und Auswertung der Carbonylbande bei ca. 2 100 cm⁻¹ verfolgt werden und ist beendet, wenn der Isocyanatgehalt nicht mehr als 0,1 Gew.-% oberhalb des Wertes liegt, der bei vollständigem Umsatz erreicht werden soll. In der Regel sind Reaktionszeiten von weniger als 4 Stunden ausreichend.

Durch die Mitverwendung von Katalysatoren wie Dibutylzinndilaurat, Zinn-(II)-octoat oder 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan in Mengen von 10 bis 1 000 ppm, bezogen auf die Reaktionskomponenten, kann die Reaktion beschleunigt werden. Die so erhaltenen NCO-Präpolymeren mit NCO-Gehalten von 5 bis 45 Gew.-% werden nun in einem 2. Schritt bei 0 bis 60°C, bevorzugt bei 10 bis 40°C, mit wäßrigen Lösungen von Alkali- bzw. Ammoniumsulfiten und Wasser umgesetzt, bis alle NCO-Gruppen reagiert haben. Dazu sind im allgemeinen Reaktionszeiten von 1 bis 12, vorzugsweise 3 bis 8 Stunden notwendig. Die Endprodukte sind optisch klare wäßrige Lösungen, in wenigen Einzelfällen

stabile, feinteilige Emulsionen mit mittleren Teilchendurchmessern unter 8000 Nanometer. Es kann vorteilhaft sein, die NCO-Präpolymeren zunächst mit 20 bis 50 gew.-%igen wäßrigen Lösungen der Alkali- oder Ammonium-bisulfite oder -disulfite umzusetzen und nach 5 bis 45 Minuten das restliche Wasser zuzusetzen, so daß dann ein Festkörpergehalt der wäßrigen Zubereitungen von 10 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 25 bis 40 Gew.-% resultiert.

5 In der ersten Stufe einer solchen kombinierten Gerbung wird, wie in EP-A 690 135 beschrieben, gegebenenfalls unter Zuhilfenahme eines Basifizierungsmittels mit 0,1 - 30, vorzugsweise 0,5 - 10, ganz besonders bevorzugt 1 - 7, Gew.-% Carbamoylsulfonat bei pH 5 - 14, vorzugsweise 7,5 - 9,5 vorgegerbt. Zur Basifizierung sind alle bekannten, in der Gerberei üblichen Abstumpfmittel geeignet:

10 Natriumcarbonat und -hydrogencarbonat, Magnesiumoxid, Dolomit, tertiäre Amine usw. Auch die kontrollierte Zugabe von Natrium- oder Kaliumhydroxid ist generell möglich (aber ungebräuchlich). Besonders bevorzugt ist Magnesiumoxid.

Bei der Vorgerbung mit den erfindungsgemäß zu verwendenden Umsetzungsprodukten benötigt man keinen niedrigen pH-Wert, wie er bei der Mineralgerbung üblich ist. Dadurch kann man sich den Salzzusatz (Pickel) ersparen. Blöße wird z.B. bis auf einen pH-Wert von 5 bis 8, vorzugsweise um 7, entkalkt, das erfindungsgemäß zu verwendende 15 Umsetzungsprodukt zugegeben und nach einer Stunde Laufzeit mit der Basifizierung begonnen. (Im Falle von geglühtem Magnesiumoxid kann sofort mit der Zugabe begonnen werden). Je nach mechanischer Walkwirkung und Dicke sowie Aufschluß (z.B. enzymatisch) der Blöße kann die Vorgerbung und vorzugsweise die gleichzeitig stattfindende Basifizierung in 4 bis 6 Stunden abgeschlossen sein. Im allgemeinen läßt man aber - wie bei der Chromgerbung üblich - nach dem Vorlauf von 1 Stunde sowie nach Zugabe des Basifizierungsmittels in weiteren 2 Schritten (jeweils nach 1 20 Stunde Laufzeit) über Nacht laufen, spült am nächsten Morgen und arbeitet wie gewöhnlich weiter.

Von den erfindungsgemäß zu verwendenden Umsetzungsprodukten verwendet man im allgemeinen Mengen von 1 bis 20, vorzugsweise 3 bis 15 Gew.-% Umsetzungsprodukt, bezogen auf Blößengewicht. Dabei dienen die mit dem Umsetzungsprodukt gegerbten Leder mit Schrumpfungstemperaturen von über 70°C, vorzugsweise über 75°C, als Vorstufe (analog wet blue) für die Ausgerbung.

25 Dann kann man bei einem pH-Wert über 4, vorzugsweise über 5, mit minimaler Mineralgerbstoffmenge pickel- und salzfrei ausgerben. Geeignete Mineralgerbstoffe sind Salze des Aluminiums, Chroms, Eisens, Titans und Zirkons. Die bei Aluminium (Ts= 70 - 80°C), Eisen (Ts= 70 - 80°C), Titan (Ts= 75 - 85°C) oder Zirkon (Ts= 70 - 80°C) laut J. Kochta et al., Das Leder, Aug. 1990, maximal erreichbaren Schrumpfungstemperaturen werden durch diese kombinierte Gerbung z.T. erhöht. Beim erfindungsgemäßen Verfahren werden 100°C erreicht und - in Abhängigkeit der Einsatzmenge und Prozeßführung (pH, Temperatur etc.) - deutlich überschritten. 30

Eine besonders bevorzugte Arbeitsmethode besteht in der Verwendung von gerbenden Chromverbindungen, die bei hohen pH-Werten beständig sind. Solche pH-beständigen Chromverbindungen werden z.B. in der EP-A 304 677 beschrieben; dort verwendet man ein in wäßriger Lösung aus basischen Chrom(III)-sulfat und, pro Mol Chromoxid des basischen Chrom(III)-sulfats, 0,2 bis 0,8 mol aliphatische C₄-C₆-Dicarbonsäure und anschließendes Einstellen der 35 theoretischen Basizität auf 0 bis 50 % hergestelltes Reaktionsprodukt, wobei die Zugabe des Reaktionsprodukts zur Pickelflotte als wäßrige Lösung mit einem Chromoxidgehalt von mindestens 5 Gew.-% bzw. in pulverisierter Form in einer Menge von 0,9 bis 1,5 Gew.-% Chromoxid (bezogen auf Blößengewicht) erfolgt, das Flottenvolumen weniger als 100 Gew.-% (bezogen auf Blößengewicht) beträgt, der End-pH-Wert über 4,0 liegt und die Endtemperatur über 40°C beträgt. Ob eine Chrom(III)-Verbindung gerbt oder nicht, wird durch ihre Basizität bestimmt (s. F. Stather, Gerbereiche- 40 mie und Gerbereitechnologie, Leipzig, 1967, S. 409, 458-459).

In Beispiel 1 der EP-A 304 677 wird ein Produkt beschrieben, das pro Mol Cr₂O₃ 0,2 mol Glutarsäure bei einer Basizität von 30 hat. Dieses Produkt kann salz- und pickelfrei in kurzer Flotte von bis zu pH 9, vorzugsweise 5 - 8, dem zu gerbenden Material zugegeben werden, ohne daß es spontan zu Ausfällungen kommt. Die Gerbung verläuft, ohne daß basifiziert werden muß. Bereits mit Mengen von 1,25 Gew.-% Cr₂O₃ (bezogen auf Falzgewicht) werden Schrump- 45 fungstemperaturen von ca. 100°C erzielt. Ein besonderer Vorteil einer solchen kombinierten Arbeitsweise ist die hohe Auszehrung an Chrom-III-salz aus der Restflotte der Gerbung: Bei einer Flottenlänge von beispielsweise 50 Gew.-% bei 40°C wird nach 2 - 3 Stunden ein auf ca. 1 mm gefalztes Leder durchgerbt (mit einem Cr₂O₃-Gehalt im Leder von ca. 3 Gew.-%) und in der Restflotte dieser Gerbung ein Cr₂O₃-Gehalt von 0,4 g pro Liter bei einem End-pH (der pH-Wert sinkt infolge des zugesetzten Gerbstoffes) von 4,1 gefunden.

50 Rein rechnerisch ergibt sich z.B. gegenüber dem Beispiel 12 der EP-A 304 677, das ein im Hinblick auf Auszehrung optimiertes Verfahren darstellt, folgendes Bild:

Vergleich: Materialbilanz konventionell gegen Carbamoylsulfonat		
	hochauszehrende Ger- bung gemäß EP-A 304 677	Carbamoylsulfonat gemäß EP-A 690 135
Salzgewicht	430 kg	430 kg
Spaltgewicht (Blöße)	142 kg	
Falzgewicht		67 kg
Flotte	72 kg	34 kg
NaCl	7,2 kg	0
Schwefelsäure	1,5 kg	0
Cr ₂ O ₃ /l Restflotte	0,3 g	0,4 g
Cr in Gesamtflotte	14,4 g	9,2 g

Vergleich / erfindungsgemäß			
	Rohhaut	Beispiel 12 der EP-A 304 677	Beispiel Carbamoylsulfo- nat/Chrom
Einsatz gesalzen	1000 kg	430 kg	430 kg
Gesamtabwasser	18000 kg	7740 kg	7740 kg
Cr-haltige Falzspäne	145 kg	65 kg	0
Cr-freie Falzspäne	0	0	23 kg
Cr im Gesamt-Abwasser	0	2 ppm	1,2 ppm

In EP-A 690 135 wird im Beispiel A 66 eine Gerbung beschrieben, bei der nach einer Vorgerbung mit Carbamoyl-sulfonat Ameisensäure und dann ein handelsüblicher, selbstabstumpfender Chromgerbstoff zugefügt wurde. Diese Art der Gerbung liefert bereits Leder hoher Schrumpfungstemperatur und Restflotten ausreichend guter Chromauszeh-
 rung. Setzt man aber einen formiat- oder dicarboxylatstabilisierten Chromgerbstoff gemäß EP-A 304 677 ein, ergibt sich eine weitere Erniedrigung des Gehalts an Chrom-3+-ionen der Restflotte.

Sofern man also einen stabilisierten selbstabstumpfenden Chromgerbstoff verwendet, kann man nach der Vorger-
 bung, gegebenenfalls nach dem Falzen, ohne pH-Wert-Erniedrigung und ohne Pickel bei einem pH-Wert von minde-
 stens 4 gerben und anschließend in gewohnter Weise nachgerben.

Die Nachgerbung kann, wie üblich, mit synthetischen organischen Polymeren (incl. Harzgerbstoffen) oder mit
 Vegetabilgerbstoffen erfolgen.

Die in dieser Anmeldung genannten mittleren Molekulargewichte sind als Zahlenmittel bestimmte Molekularge-
 wichte.

Die Prozentangaben der nachfolgenden Beispiele beziehen sich jeweils auf das Gewicht und auf Blöße/Leder.

Beispiele

Verwendete Hilfsmittel

®BAYCHROM A
 selbstabstumpfender Chromgerbstoff der Bayer AG mit 21 % Chromoxid

®BAYKANOL TF-2N

Färbereihilfsmittel auf Basis aromatischer Sulfonsäure der Bayer AG

®BAYGENAL Braun CGG
Acid Brown 83 der Bayer AG

5

®BAYMOL FD fl.
80 %ige wäßrige Lösung eines nichtionischen Emulgators der Bayer AG

®BLANCOROL ZB 33

10 0 % basisches Zirkonsulfat mit 33 % Zirkonoxid der Bayer AG

®BLANCOROL ZBE

50 % basisches Zirkonsulfat mit 31 % Zirkonoxid der Bayer AG

15 ®TANIGAN BN

Organisch synthetischer Austauschgerbstoff der Bayer AG auf Basis Dioxy-diphenyl-sulfon und Naphthalinsulfosäure; Säurezahl 85

®TANIGAN LF

20 Synthetischer Austausch- und Weißgerbstoff der Bayer AG

®TANIGAN PAK-N

Neutralisationsgerbstoff auf Basis aromatischer, Sulfonsäure der Bayer AG

25 ®TANIGAN OS

analog TANIGAN BN aufgebauter Austauschgerbstoff der Bayer AG der Säurezahl 32

®RETINGAN R7

anionischer Harzgerbstoff der Bayer AG mit selektiver Füllwirkung auf Basis Dicyandiamid

30

Quebracho, Mimosa, Kastanie:
handelsübliche Vegetabilgerbstoffe

®CUTAPOL TIS-MF

35 sulfitiertes Fischöl, 65 % WS von Dr.Th.Böhme

®CORIPOL MK

Mischung aus sulfitierten, natürlichen Ölen und synthetischen Sulfoestern von Stockhausen & Cie.

40 ®LUTAN BN

basisches Aluminiumchlorid der BASF AG

®TETRAPOL SAF

weichmachendes Stabilisierungsmittel auf Grundlage von Fettalkoholen von Stockhausen & Cie.

45

®POLYZIM 202

proteolytisches Beizmittel auf Basis Pankreas der Fa. Diamalt

Magnesiumoxid

50 Magnesias 322 der Fa. Magnesia GmbH, Lüneburg

Beispiel 1

55 Betriebsüblich geäscherte Blöße wird auf 2 mm gespalten. Dann wird die Blöße in ein übliches Gerbfaß gegeben und einmal mit 200 % (%-Angaben beziehen sich hier und im folgenden auf Spaltgewicht) Wasser von 35°C 15 Minuten lang gewaschen. Dann läßt man die Flotte ab. In der anschließenden Entkalkung wird 30 % Wasser von 35°C, 2% Ammoniumsulfat und 0,2 % Natrium-meta-bisulfit zugegeben und 10 Minuten bewegt. Danach gibt man 0,2 % Ameisensäure (1:10 verdünnt) und 0,2 % BAYMOL FD flüssig und laßt 20 Minuten laufen. Mit 0,5 % Polyzim 202 wird 30

EP 0 814 168 A1

Minuten in der gleichen Flotte gebeizt. Es resultiert ein pH-Wert von 7,9 (Schnitt der Blöße mit Phenolphthalein farblos). Dann läßt man die Flotte ab.

Man wäscht 2 mal mit 150 % Wasser (von Raumtemperatur) und die Flotte wird abgelassen.

5 In der jetzt beginnenden Gerbung wird 30 % Wasser von 30°C eingefüllt und 0,35 % Magnesiumoxid (Magnesia 322) und nach 60 Minuten 7,5 % (bezogen auf Wirksubstanz) eines Produktes, das nach Beispiel 1 der EP-A 690 135 hergestellt worden war, zugegeben. Nach einer Laufzeit von 6 Stunden stellt sich ein pH-Wert von 7,1 ein; man fügt weitere 0,35 % Magnesiumoxid (Magnesia 322) zu und läßt über Nacht laufen (End-pH-Wert 6,8).

Am nächsten Morgen hat das entstandene Leder eine Schrumpfungstemperatur von 78°C.

10 Die Flotte wird abgelassen, die Leder werden 10 Minuten bei Raumtemperatur gespült, dann werden sie abgewelkt und auf 1 mm Stärke gefalzt.

Man gibt die gefalzten Leder in ein Faß und wäscht sie 10 Minuten lang mit 200 % (bezogen auf Falzgewicht) Wasser (von Raumtemperatur). Man läßt die Flotte ab.

15 Die anschließende Mineralgerbung wird durch 50 % Wasser von 35°C (der pH-Wert hat sich auf 6,8 eingestellt) sowie von 5 % eines Produktes, das nach Beispiel 1 der EP-A 304677 hergestellt wurde, eingeleitet. Nach 150 Minuten Bewegung stellt sich ein pH-Wert 4,1 ein.

20 Die Flotte wird abgelassen, die Leder haben eine Ts von 100°C. Nach einer Wäsche mit 300 % Wasser von 40°C (10 Minuten) wird die Flotte abgelassen. In der jetzt einsetzenden Neutralisation wird 200 % Wasser (40°C), 3 % TANIGAN PAK-N 1 Stunde (pH-Wert 4,7), dann 4 % CUTAPOL TIS-MF (1:4 verdünnt) 30 Minuten einwirken lassen. Dann wird abgelassen und 10 Minuten mit 200 % Wasser (35°C) gewaschen. Mit 150 % Wasser (40°C) wird die Nachgerbung angefangen: 3 % TANIGAN BN und 2 % TANIGAN LF 20 Minuten, sodann eine Lösung aus 3 % BAYGENAL Braun CGG und 2 % BAYKANOL TF-2N (1:20 in 60°C warmem Wasser) zugefügt. Nach 60 Minuten wird 100 % Wasser (70°C) zugefügt, nach weiteren 10 Minuten 2 % Ameisensäure (1:5 verdünnt) zugesetzt und 30 Minuten laufen lassen (pH-Wert 3,4). Nach Ablassen der Flotte wird in 200 % Wasser (50°C) mit einer Mischung aus 8 % CORIPOL MK, 6 % CUTAPOL TIS-MF und 1 % TETRAPOL SAF (1:4 mit 60°C Wasser verdünnt) 90 Minuten gefettet. Danach kommt 25 1,5 % Ameisensäure (1:5 verdünnt) für 45 Minuten dazu (pH-Wert 3,1); die Flotte wird klar. Nach Ablassen der Flotte wird zweimal mit 200 % Wasser von Raumtemperatur jeweils 10 Minuten gewaschen. Die Leder kommen auf Bock, werden naß gespannt, klimatisiert, gestollt, gemillt, gespannt und beurteilt.

Beispiel 2

30 In Anlehnung an Beispiel A 1 der EP-A 690 135 wurden 12 Stücke von 100 g Rindblöße in 40 % Flotte mit 0,35 % Magnesiumoxid 1 Stunde in einem Versuchsfäßchen der Firma Dose vorlaufen lassen (pH-Wert 7,4), dann 7,5 % (Wirksubstanz) eines Produktes gemäß Beispiel 1 der EP-A 690 135 zugegeben, nach 3 Stunden weitere 0,35 % Magnesiumoxid (pH-Wert 6,6) und dann über Nacht laufen lassen. Das resultierende Leder hatte eine Ts von 77°C. 5 dieser Leder wurden in 100 % Flotte mit 0,05 % Ameisensäure und 0,08 % Schwefelsäure auf einen pH-Wert von 3, weitere 3 mit 0,08 % Schwefelsäure auf einen pH-Wert von 4, und je eines mit 0,03 % Ameisensäure auf pH von 5, eines bei 6,6 (vorliegend belassen) und eines mit 0,04 % 42 %iger wäßriger Natronlauge auf 8,2 eingestellt. 35 Alle diese Leder wurden nun mineralisch nachgegerbt.

Leder	Anfangs pH	Gegerbt mit	%	End pH	Additive	%	Ts °C
1	6,6	-	-	6,6	-	-	77
2	5	Chrom des Beispiels 1	5	3,7	-	-	100
3	6,5	"	5	3,9	-	-	100
4	8,2	"	6	3,7	-	-	100
5	3	LUTAN BN	6	3	-	-	80
6	4	"	6	4,1	-	-	79
7	3	BLANCOROL ZB 33	4	3	-	-	74
8	4	"	4	4	-	-	75
9	3	BLANCOROL ZBE	4	3	-	-	74
10	3	Ammonium-titanyl-sulfat (22%TiO ₂)	6	4,2	Zitronensäure	1	82

Beispiele 3 bis 6

Das in EP-A 690 135 unter A 66 aufgeführte Beispiel wurde nachgearbeitet (Beispiele 3 bis 5) und mit dem erfindungsgemäßen Verfahren verglichen (Beispiel 6). Die erhaltenen Leder wurden auf Schrumpfungstemperatur untersucht und die Chromgehalte der Leder und der Restflotten ermittelt.

Versuchsbeschreibung

	Vergleichs- Beispiel 3	Vergleichs- Beispiel 4	Vergleichs- Beispiel 5	Beispiel 6
5				
10				
	Gewicht Blöße	190 g	180 g	150g
	Wasser (30°C)	50 %	50 %	50%
	Carbamoylsulfonat gemäß			
	Beispiel 7 der EP-A 690 135	30%	10 %	30%
	MgO	0,5 %	0,3 %	0,5%
	nach 3h			
	MgO	0,5 %	0,2%	0,5%
15	Laufzeit 12h			
	End pH	7,2	9,5	6,7
	Schrumpfungstemperatur (°C)	84	85	80
	spülen, auf 1 mm falzen			
	dann gerben			
20	Falzgewicht (g)	67	75	72
	Wasser 40°C	100 %	100 %	100%
	<u>Ameisensäure</u>	0,25 %	0,25%	
	<u>Schwefelsäure</u>	1 %	1%	
	nach 2 h; pH	3,6	3,5	6,7
	Flotte ab			
	Wasser 25 °C	100 %	100%	100%
25	BAYCHROM A	6%	6%	##6%
	mit 21,2% Cr ₂ O ₃			-
	Chromgerbstoff gemäß			
	Beispiel 1 der EP 304 677			
	mit 24,8 % Cr₂O₃	-	-	5%
30	innerhalb 6h von 25°C auf 40°C			
	dann 2h bei 40°C			
	End pH	6,3	6,2	6,7
	Schrumpftemp. (°C)	93	90	85
	Gehalt Cr ₂ O ₃			
	im Leder (%)	3,2	3,2	3,3
35	Gehalt Cr ₂ O ₃ in Restflotte	0,1 g/l	0,1 g/l	0,5g/l
				0,3 g/l

##: der Chromgerbstoff fiel aus, löste sich aber nach einiger Zeit wieder in der Flotte; Chromverteilung im Leder unegal, deshalb zu niedrige Schrumpfungstemperatur und leichte Flecken auf dem Leder.

Um mit der Gerbmethode der EP-A 690 135 zu Ledern hoher Schrumpfungstemperatur zu kommen, sollte man - um Ausfällungen zu verhindern - pickeln. Wenn man aber auf das Pickeln verzichten will, sind Gerbstoffen analog denen der EP-A 304 677 zu empfehlen, wenn man gleichzeitig Wert auf hohe Auszehrung aus den Restflotten der Gerbung legt.

Patentansprüche**1. Verfahren zur Gerbung unter Verwendung****I. Carbamoylsulfonatgruppen-haltiger Umsetzungsprodukte aus**

A. organischem Polyisocyanat,

B. pro Isocyanatgruppe von A. 0,01 bis 0,4 Äquivalenten Polyetheralkohol mit eingebauten Polyalkylen-

oxideinheiten (die Äquivalente beziehen sich auf die Hydroxylgruppen des Polyetheralkohols), wobei die Polyalkylenoxideinheiten zu 40 bis 100 Mol-% aus Polyethylenoxideinheiten einer Sequenzlänge von 5 bis 70 bestehen,

C. gegebenenfalls anderen NCO-reaktiven Komponenten, und

D. Ammonium- oder Alkalibisulfiten oder -disulfiten,

und nachfolgend

II. mineralischer Gerbstoffe aus der Reihe Chrom(III), Eisen(II), Eisen(III), Aluminium(III), Titan(IV) und Zirkon(IV) ohne Pickel bei einem pH-Wert über 4.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wonach als mineralischer Gerbstoff ein C₄-C₆-Dicarboxylatkomplex des Chroms eingesetzt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei als Mineralgerbstoff ein Ammoniumtitanylsulfat und/oder ein Zitrat-komplexiertes Titanylsulfat verwandt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1, wobei ein basisches, gerbaktives Aluminiumsalz verwandt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 1, wobei eine gerbaktive Zirkonverbindung benutzt wird.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 97 10 9282

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
A,D	EP 0 690 135 A (BAYER) * Anspruch 1 *	1	C14C3/18 C14C3/28
A,D	US 4 413 997 A (MILLIGAN, B. ET AL.) * Ansprüche 1,6 *	1	
A	EP 0 001 067 A (BAYER) * Anspruch 1 *	1	
A	EP 0 290 143 A (I.C.I. FRANCOLOR S.A.) * Ansprüche 1,9 *	1	
A	US 5 417 723 A (TRÄUBEL, H. ET AL.) * Anspruch 1 *	1	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			C14C C08G
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche		Prüfer
DEN HAAG	13.August 1997		Beyss, E
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patendokument, 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	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer andern Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)