

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

**EP 0 849 365 A1**

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:  
**24.06.1998 Patentblatt 1998/26**

(51) Int Cl.<sup>6</sup>: **C14C 9/02, C14C 3/00,**  
**C14C 3/28**

(21) Anmeldenummer: **97810974.2**

(22) Anmeldetag: **11.12.1997**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC**  
**NL PT SE**  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
**AL LT LV MK RO SI**

(72) Erfinder:  
• **Komforth, Reiner**  
**40885 Ratingen (DE)**  
• **Lauton, Alain**  
**68300 Saint-Louis (FR)**

(30) Priorität: **20.12.1996 DE 19653549**  
**21.10.1997 DE 19746445**

(74) Vertreter: **Mackensen, Georg et al**  
**Ciba Specialty Chemicals Inc.,**  
**Patentabteilung,**  
**Klybeckstrasse 141**  
**4057 Basel (CH)**

(71) Anmelder: **TFL Ledertechnik GmbH & Co. KG**  
**64293 Darmstadt (DE)**

(54) **Mittel zur Herstellung von Leder**

(57) Es werden Mittel zum gleichzeitigen Nachger-

ben und Fetten von Leder beschrieben, welche eventu-  
ell noch weitere Lederbehandlungsmittel enthalten.

**EP 0 849 365 A1**

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Mittel zur gleichzeitigen Nachgerbung und Fettung von vorgegerbtem Leder oder Pelzen, Verfahren zur Herstellung dieser Mittel sowie die Verwendung dieser Mittel zur Herstellung von Leder oder Pelzen.

Bei der Herstellung von Leder werden üblicherweise die vorgegerbten Häute neutralisiert, dann nachgerbt, gefettet und gegebenenfalls anschliessend gefärbt und noch weiter ausgerüstet. Die mit der Neutralisation beginnenden Arbeitsgänge werden häufig in getrennten Bädern oder nacheinander in einem Bad durchgeführt, können aber auch in einem Bad gleichzeitig stattfinden. Die dabei eingesetzten Produkte werden meist einzeln in fester oder flüssiger Form verwendet, da es schwierig ist, homogene Mischungen herzustellen. Die Fettungsmittel sind nämlich fast ausschliesslich flüssig oder zumindest wachsartig und lassen sich mit den festen Komponenten, z.B. den Neutralisationsmitteln und Nachgerbstoffen, nach bisher bekannten Methoden nicht zu Mischungen verarbeiten, bei denen während ausreichend langer Zeit und auch bei unterschiedlichen Temperaturen eine homogene Verteilung der Komponenten und eine genügende Lagerstabilität gewährleistet sind.

Es wurden nun neue Präparate gefunden, die eine bedeutende Vereinfachung der Nasszurichtung von Leder ermöglichen, da mit nur einem Mittel gleichzeitig das Nachgerben und das Fetten sowie eventuell noch weitere Behandlungen durchgeführt werden können. Dies ist dadurch bedingt, dass in diesen Mitteln Nachgerbmittel und Fettungsmittel in solcher Form vorliegen, dass sie bei der Zugabe zu der mindestens 8fachen Menge Wasser bei 10 bis 60 °C homogene Mischungen ergeben.

Überraschenderweise tritt bei Verwendung der erfindungsgemässen Mittel, ein synergistischer Effekt auf. Man kann nämlich die Einsatzmenge an Nachgerb- und Fettungsmittel deutlich vermindern, gegenüber einer Arbeitsweise, bei der diese Chemikalien einzeln eingesetzt werden, obwohl die üblichen Nachgerb- und Fettungsmittel verwendet werden. Insbesondere ist die Fettmulgierung bei Verwendung der erfindungsgemässen Mittel verbessert und man kommt mit geringeren Mengen an Fettungsmitteln aus. Die erfindungsgemässen Mittel weisen eine hervorragende Lagerstabilität auf und sind frostfest, falls es sich um feste Mittel handelt.

Bei Verwendung der erfindungsgemässen Mittel kann ausserdem der Transport- und Lageraufwand gegenüber der Verwendung spezieller Mittel für jeden einzelnen Behandlungsschritt deutlich reduziert werden und die Handhabung wird erheblich vereinfacht. Zudem bringen sie eine Wasser- und Zeitersparnis von bis zu 60 % und erleichtern die Reproduzierbarkeit der Qualität des erhaltenen Leders. Darüberhinaus wird durch die Verwendung der erfindungsgemässen Mittel die Penetration und Verteilung der Chemikalien in das Leder beschleunigt und/oder verbessert. Dies führt z.B. zu einer besseren Durchfärbung des Leders. Ausserdem werden weitere wichtige Eigenschaften des Leders, wie das Verhalten gegenüber Wassereinwirkung, Foggingverhalten, Haftfestigkeit von Zurichtfilmen, Dehnungs- und Festigkeitseigenschaften sowie die Flächenmasse vorteilhaft beeinflusst.

netration und Verteilung der Chemikalien in das Leder beschleunigt und/oder verbessert. Dies führt z.B. zu einer besseren Durchfärbung des Leders. Ausserdem werden weitere wichtige Eigenschaften des Leders, wie das Verhalten gegenüber Wassereinwirkung, Foggingverhalten, Haftfestigkeit von Zurichtfilmen, Dehnungs- und Festigkeitseigenschaften sowie die Flächenmasse vorteilhaft beeinflusst.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit Mittel zur Herstellung von Leder oder Pelzen, die dadurch gekennzeichnet sind, dass sie

- a) ein Nachgerbmittel und
- b) ein Fettungsmittels sowie gegebenenfalls
- c) weitere Zusätze

enthalten, und in solcher Form vorliegen, dass sie bei der Zugabe zu der mindestens 8fachen Menge Wasser bei 10 bis 60 °C homogene Mischungen ergeben.

Die erfindungsgemässen Mitteln liegen vorzugsweise in solcher Form vor, dass sie durch übliches Einrühren in Wasser von 10 bis 60 °C homogen verteilbar sind unter Bildung von Suspensionen oder Dispersionen, die während der Dauer der Lederbehandlung stabil sind. Unter üblichem Einrühren ist hier einfaches Rühren unter Verwendung von in der Lederindustrie verwendeten Rührern zu verstehen.

Die erfindungsgemässen Mittel liegen vorzugsweise in einer solchen Form vor, dass sie bei der Zugabe zu Wasser Micellen bilden, enthaltend Nachgerbmittel und Fettungsmittel.

In den Dispersionen oder Suspensionen besitzt vorzugsweise 50 % der Teilchen eine Grösse unter 15µm. Besonders bevorzugt sind solche erfindungsgemässen Mittel, die bei der Zugabe zu Wasser Micellen bilden, bei denen 90 % der Teilchen eine Grösse unter 40 µm besitzen.

Die erfindungsgemässen Mittel eignen sich für die Behandlung von für die Nasszurichtung vorbereitetem sog. Halbfabrikat, d.h. vorgegerbtem Leder, z.B. Wetblue und Wetwhite.

Die Nachgerbstoffe können natürlicher oder synthetischer Herkunft sein. In Betracht kommen zum Beispiel die heutzutage üblicherweise verwendeten Verbindungen, beispielsweise pflanzliche Gerbstoffe, aromatische Syntane, Harzgerbstoffe, Reaktivgerbstoffe, mineralische und polymere Gerbstoffe.

Geeignete pflanzliche Gerbstoffe sind z.B. Gerbstoffe, die aus Mimosa, Quebracho, Eiche, Kastanie oder Fichtenrinde gewonnen werden. Besonders geeignet sind pflanzliche Gerbstoffe, die Pyrogallol oder Pyrocatechin (Brenzcatechin) enthalten.

Als aromatische Syntane kommen z.B. solche Verbindungen 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'-Dihydroxydiphenylsulfon,  $\beta$ -Naphthol, Dihydroxybenzole, Resorcin, 2,2'-Bis(hydroxyphenyl)propan und Diarylether, wie Diphenylether und Ditolyether, die gegebenenfalls in an sich bekannter Weise sulfoniert wurden.

Besonders geeignete anionische aromatische Synthane 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 Arylsulfonsäuren oder (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):(SO<sub>3</sub>) (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) Fomaldehyd-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 Ammonium-, 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 Harzgerbstoffe kommen z.B. die kationische Kondensationsprodukte stickstoffhaltiger organischer Verbindungen, wie z.B. Hamstoff, Thioharnstoff, Dicyandiamid oder Melamin, mit Formaldehyd oder anderen einfachen Oxo-Verbindungen in Betracht.

Weitere geeignete Harzgerbstoffe sind die anionischen Verbindungen, die man erhält, wenn man Kondensationsprodukte stickstoffhaltiger organischer Verbindungen, wie z.B. Hamstoff, Thiohamstoff, Dicyandiamid oder Melamin, mit Formaldehyd oder anderen einfachen Oxo-Verbindungen und anionischen Verbindungen, wie z.B. Phenolen, Alkalisalzen aromatischer Sulfonsäuren, Sulfonamiden, Ligninsulfonaten, Sulfit oder Hydrogensulfit kondensiert.

Besonders bevorzugte Harzgerbstoffe sind die Kondensationsprodukte von Hamstoff mit Formaldehyd und Harzgerbstoffe auf Dicyandiamid-Basis.

Geeignete Reaktivgerbstoffe sind z.B. Mono-, Di- und Polyaldehyde, insbesondere Glutaraldehyd, mehrfunktionelle Isocyanate, Alkylsulfochloride, höhermolekulare Alkylsulfonate sowie monomere Vinyl- und Acryl-derivate und deren Polymerisate.

Als mineralische Nachgerbstoffe kommen die bekannten Chrom-, Aluminium-, Eisen- oder Zirkoniumsalze in Betracht, beispielsweise Chrom(III)-chlorid oder -sulfat, Chromalaun, gegebenenfalls basisches Aluminiumchlorid oder -sulfat, Eisen(III)-chlorid oder -sulfat, Zirkonoxychlorid und Zirkoniumsulfat.

Bei den polymeren Nachgerbstoffen handelt es sich z.B. um Polyacrylate, Copolymere, enthaltend Acrylate, Polyurethane oder Polybutadiene.

Diese Nachgerbstoffe sind bekannt und zum grossen Teil im Handel erhältlich.

In den erfindungsgemässen Mitteln werden als Gerbstoffe bevorzugt pflanzliche Gerbstoffe, aromatische Syntane oder Reaktivgerbstoffe eingesetzt.

Als Fettungsmittel kommen die üblichen für die Fettung von Leder gebräuchlichen Mittel in Betracht. Es handelt sich vorzugsweise um

- a) Fettungsmittel auf der Basis von tierischen Fetten, z.B. Fischöl, Klauenöl, Wollfett oder Lardöl,
- b) Fettungsmittel auf der Basis von pflanzlichen Fetten, z.B. Rizinusöl, Kokosöl oder Olivenöl,
- c) Synthetische Fettungsmittel, wie z.B. Chlorierungs- und Sulfochlorierungsprodukte von Paraffinkohlenwasserstoffen, synthetische Fettsäureester und Esteröle,
- d) Mineralöle und andere petrochemische Produkte.

Vorzugsweise sind diese Fettungsmittel durch Sulfatierung, Sulfitierung oder Bildung von Sulfonsäuren modifiziert, so dass sie in Wasser löslich oder emulgierbar sind. Man kann auch ein Fettungsmittelgemisch einsetzen, dessen einer Teil emulgierende Eigenschaften besitzt und so für den restlichen Teil als Emulgator wirkt. Geeignet sind hierfür z. B. sulfatierte Fettalkohole.

Diese Fettungsmittel werden vorzugsweise als wässrige Lösungen oder Emulsionen eingesetzt.

Die erfindungsgemässen Mittel zur Herstellung von Leder können jeweils ein einziges Neutralisationsmittel, ein Nachgerbmittel und ein Fettungsmittel enthalten, sie können aber auch Mischungen aus jeweils zwei und mehreren dieser Komponenten enthalten. Dies ist sogar normalerweise der Fall, da es sich bei diesen Verbindungen nur selten um Reinsubstanzen, sondern um technische Mischungen aus zahlreichen, mehr oder weniger ähnlichen Verbindungen handelt.

Neben Nachgerbmittel und Fettungsmittel können die erfindungsgemässen Lederbehandlungsmittel weitere Zusätze enthalten, z.B. Neutralisationsmittel, Trägerstoffe, Farbstoffe, Imprägniermittel, Zurichtmittel und Zuricht-Hilfsmittel.

Als Neutralisationsmittel kommen die bekannten Verbindungen in Betracht, mit denen die stark sauren vorgegerbten Leder in schonender Weise neutralisiert werden können. Unter Neutralisationsmittel sind auch solche Verbindungen zu verstehen, die den pH-Wert der stark sauren vorgegerbten Leder erhöhen, z.B. auf 4,5, ohne dass der neutrale pH-Wert von 7 erreicht werden kann. Geeignete Neutralisationsmittel für die erfindungsgemässen Mittel sind beispielsweise Alkalisalze von anorganischen oder organischen schwachen Säuren, aromatische Sulfonsäuren oder aliphatische Mono- oder Dicarbonsäuren. Vorzugsweise handelt es sich um Natrium- oder Kalium-bicarbonat, -formiat, oder -acetat, um Oxalsäure, Malonsäure, Adipinsäure oder um kondensierte sulfonierte Phenole. Besonders geeignet sind Natriumbicarbonat, Natriumformiat, Essigsäure, Adipinsäure oder sulfonierte Diphenylsulfone.

Geeignete Trägerstoffe sind z.B. Natriumchlorid, Glaubersalz, Natriumformiat, Proteinpulver, Stärke, Kaolin, Polysaccharide, Glucose oder Gelatine.

Als Farbstoffe kommen die üblicherweise eingesetzten Lederfarbstoffe in Frage, beispielsweise natürliche Farbstoffe, ferner synthetische Farbstoffe, wie z. B. anionische Farbstoffe, Metallkomplexfarbstoffe, Direktfarbstoffe, kationische Farbstoffe oder Schwefelfarbstoffe. Unter Farbstoffen sind auch Pigmente, d.h. in Wasser weitgehend unlösliche Farbstoffe zu verstehen.

Bei den Imprägniermitteln handelt es sich ebenfalls um die in der Lederindustrie verwendeten bekannten Mittel, z.B. um Mittel zum Schutz gegen Wasser, organische Lösungsmittel oder Öle oder gegen Schmutz, Mittel zur Verbesserung der Widerstandsfähigkeit gegen Abrieb, Scheuem oder andere mechanische Verletzungen, Mittel zur Verbesserung der Temperaturbeständigkeit oder Lichtechtheit und zur Verminderung der Entflammbarkeit oder um Antistatika.

Geeignete Zurichtmittel sind z.B. Grundierungsmittel, wie Polyacrylate, Butadien-Mischpolymerisate oder Polyurethane, oder Appreturmittel, wie Casein-, Nitrocellulose- oder Polyurethanzubereitungen.

Als Zuricht-Hilfsmittel kommen die ebenfalls be-

kannten und in der Praxis gebrauchten Mittel in Frage, beispielsweise Penetratoren, Grundier- und Füllmittel, Klebeverhütungsmittel, Verdickungs- und Stabilisiermittel, Weichmacher, Mattierungsmittel, Griffmittel und Fixierungsmittel.

Die erfindungsgemässen Mittel zur Herstellung von Leder enthalten vorzugsweise

- a) 10 - 80 Gew. % eines Nachgerbmittels,
- b) 5 - 50 Gew. % eines Fettungsmittels und
- c) 0 - 55 Gew. % weitere Zusätze.

Vorzugsweise handelt es sich um bei einer Temperatur unter 40 °C feste Mittel, es ist jedoch auch möglich, die erfindungsgemässen Mittel in Form von Lösungen, Dispersionen oder Emulsionen in einem geeigneten Lösungsmittel, vorzugsweise in Wasser, einzusetzen.

Besonders geeignete erfindungsgemässen Mittel zur Herstellung von Leder enthalten

- a) 10 - 60 Gew. % eines Nachgerbmittels,
- b) 10 - 45 Gew. % eines Fettungsmittels,
- c) 10 - 40 Gew. % eines Neutralisationsmittels und
- d) 0 - 40 Gew. % weitere Zusätze.

Unter diesen sind solche Mittel besonders bevorzugt, die

- a) 20 - 60 Gew. % eines Nachgerbmittels,
- b) 10 - 40 Gew. % eines Fettungsmittels,
- c) 10 - 25 Gew. % eines Neutralisationsmittels und
- d) 2 - 35 Gew. % weitere Zusätze enthalten.

Die Prozentangaben beziehen sich jeweils auf das Gesamtgewicht der Mittel zur Behandlung von Leder.

Die Herstellung der erfindungsgemässen Mittel geschieht auf an sich bekannte Art und Weise, beispielsweise dadurch, dass man ein Nachgerbmittel, ein Fettungsmittel und gegebenenfalls weitere Zusätze unverdünnt miteinander vermischt. In diesem Falle muss man das Nachgerbmittel und Fettungsmittel und die eventuell vorhandenen weiteren Zusätze so auswählen, dass die erhaltenen Mittel bei der Zugabe zu der mindestens 8fachen Menge Wasser bei 10 bis 60 °C homogene Mischungen ergeben.

Vorzugsweise setzt man jedoch Nachgerbmittel, Fettungsmittel und gegebenenfalls weitere Zusätze als Lösungen oder Suspensionen bzw. Dispersionen ein, vermischt sie und trocknet anschliessend.

Bei den Lösungen, Suspensionen und Dispersionen dient vorzugsweise Wasser als Lösungsmittel, es kommen jedoch auch organische Lösungsmittel, beispielsweise ein- oder mehrwertige Alkohole oder Kohlenwasserstoffe in Betracht.

Das Vermischen erfolgt beispielsweise bei einer Temperatur zwischen 10 und 60 °C, vorzugsweise jedoch bei Raumtemperatur, d.h. zwischen ca. 15 und 25 °C. Nach dem Vermischen muss vorzugsweise eine ho-

mogene Verteilung der Bestandteile der Suspensionen oder Dispersionen vorliegen, was erforderlichenfalls durch geeignete Massnahmen, wie z. B. Verwendung spezieller Rührer oder Ultraschallbehandlung, erreicht werden kann.

Die Trocknung erfolgt auf übliche Weise, sollte jedoch normalerweise unter Bedingungen durchgeführt werden, bei denen die homogene Verteilung der Bestandteile der Mischungen erhalten bleibt. Falls alle Komponenten gut in Wasser löslich oder leicht emulgierbar bzw. dispergierbar sind, spielt die Art der Trocknung keine Rolle.

Mit Vorzug verwendet man eine Methode, bei der die Trocknung sehr schnell erfolgt.

Vorzugsweise trocknet man durch Sprühtrocknung, bei etwa 80 bis 140 °C, insbesondere bei 100 bis 120 °C.

Es ist auch möglich, die Lösung, Suspension oder Dispersion auf einen vorgelegtes Trägermaterial, beispielsweise Natriumchlorid, Glaubersalz, Natriumformiat, Proteinpulver oder Stärke, zu sprühen und gleichzeitig oder anschliessend zu trocknen.

Man erhält nach diesen Verfahren die erfindungsgemässen Mittel in Form von Pulvern oder Granulaten, die in dieser Form zur Bereitung wässriger Flotten für die Lederherstellung eingesetzt werden können. Die Mittel sind nicht stäubend, lassen sich leicht homogen in Wasser verteilen und bleiben auch bei längerer Lagerung rieselfähig, auch bei Temperaturen bis ca. 40 °C. Wenn man kein Trägermaterial oder als solches eine nicht-salzarartige Verbindung verwendet, lassen sich die erfindungsgemässen Mittel salzfrei oder salzarm herstellen, was bei der weiteren Bearbeitung, z.B. beim gleichzeitigen oder anschliessenden Färben oft von Vorteil ist und die Umwelt entlastet.

Die erfindungsgemässen Mittel eignen sich zur Herstellung verschiedener Ledertypen, beispielsweise für vollnarbige, leicht oder stark nachgegerbte Leder oder Velourleder von Ziege, Schaf, Rind oder Schwein. Mit diesen Mitteln sind Leder für alle Verwendungszwecke herstellbar, beispielsweise Schuh-, Möbel-, Auto-, Bekleidungs- und Täschnerleder. Die erfindungsgemässen Mittel eignen sich ebenso für die Nachgerbung und Fattung von Pelzen, wobei die Haare weitgehend nicht beeinflusst werden.

Die Herstellung der Leder kann in allen für die Nasszurichtung üblichen Maschinen durchgeführt werden, beispielsweise Fass, Dosamat, Gerbmachine oder Mixer.

Die Herstellung erfolgt z.B. indem man vorgegerbtes Leder, beispielsweise Wetblue oder Wetwhite bei 10 - 50 °C in 50 - 300 % Wasser, bezogen auf das Gewicht des Substrates, vorlegt, dann 5 - 30 % des erfindungsgemässen Mittels hinzufügt und diese während 30 - 180 Minuten bei der genannten Temperatur unter Umwälzen einwirken lässt. Anschliessend setzt man gegebenenfalls 1 - 3 % Ameisensäure in zwei Teilen während 15 Minuten zu und setzt die Behandlung während 40 - 60

Minuten fort. Danach lässt man die Flotte ablaufen, spült während 5 - 10 Minuten mit 100 - 300 % Wasser, lässt die Spülflotte ablaufen und stellt auf übliche Weise fertig.

5 Falls man ein erfindungsgemässes Mittel eingesetzt hat, welches ausser Nachgerbmittel und Fettungsmittel keine weiteren Wirksubstanzen enthielt, so kann man die weiteren Behandlungsschritte, wie z.B. Neutralisation, Färben und Zurichten, auf übliche Weise durchführen.

10 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von Leder oder Pelzen, dadurch gekennzeichnet, dass man vorgegerbte Leder oder Pelze in wässriger Flotte mit einem  
15 Mittel behandelt, das

- a) ein Nachgerbmittel und
- b) ein Fettungsmittels sowie gegebenenfalls
- c) weitere Zusätze enthält und in solcher Form vorliegt, dass es bei der Zugabe zu der mindestens  
20 8fachen Menge Wasser bei 10 bis 60 °C eine homogene Mischung ergibt.

25 Man erhält nach dem erfindungsgemässen Verfahren Leder von gleicher oder besserer Qualität als von Leder, bei dessen Herstellung die Behandlung mit Nachgerbmittel und Fettungsmittel jeweils in getrennten Schritten durchgeführt wurde.

30 Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung, ohne sie darauf zu beschränken. Teile bedeuten Gewichtsteile und Prozente Gewichtsprozente. Die Temperaturen sind in °Celsius angegeben.

#### Beispiel 1:

35 Man vermischt folgende Komponenten bei Raumtemperatur zu einer homogenen Mischung:

- |    |      |  |
|----|------|--|
| 40 | 12,5 | Teile eines Neutralisationsmittels (ca. 35 %ige wässrige Lösung einer Mischung von aromatischen Sulfonsäuren mit aliphatischen Dicarbonsäuren),                                  |
| 45 | 12,5 | Teile eines Penetrationshilfsmittels (ca. 50 %ige wässrige Lösung eines Kondensationsproduktes aromatischer Sulfonsäuren),   |
| 50 | 10,0 | Teile eines Nachgerbstoffes (ca. 50 %ige wässrige Lösung einer Mischung aus einem pflanzlichen Gerbstoff und einem gerbend wirkenden Kondensationsprodukt aromatischer Sulfone), |
| 55 | 15,0 | Teile eines Nachgerbstoffes (ca. 55 %ige wässrige Lösung eines Kondensationsproduktes von Phenolsulfonsäure und aromatischen Hydroxysulfonen),                                   |
| 55 | 47,5 | Teile eines Fettungsmittels ( ca. 50 % ige wässrige Lösung eines Fettungsmittels auf der Basis von sulfitierten natürlichen und synthetischen Fetten) und                        |
| 55 | 2,5  | Teile eines Stabilisators für das Fettungsmittel   |

(sulfatierter Fettalkohol).

Diese Mischung wird bei Normaldruck und 110 °C sprühgetrocknet. Man erhält ein Pulver, das sich für die Nasszurichtung von Wetblue und Wetwhite eignet, insbesondere für die Herstellung von Möbel- und Autopolsterleder sowie Schuhleder.

#### Beispiel 2:

Man vermischt folgende Komponenten bei Raumtemperatur zu einer homogenen Mischung:

- 12,5 Teile eines Neutralisationsmittels (ca. 35 %ige wässrige Lösung einer Mischung von aromatischen Sulfonsäuren mit aliphatischen Dicarbonsäuren),
- 12,5 Teile eines Penetrationshilfsmittels (ca. 50 %ige wässrige Lösung eines Kondensationsproduktes aromatischer Sulfonsäuren),
- 10,0 Teile eines Nachgerbstoffes (ca. 30 %ige wässrige Lösung eines Acrylat-Copolymeren),
- 15,0 Teile eines Nachgerbstoffes (ca. 55 %ige wässrige Lösung eines Kondensationsproduktes von aromatischen Hydroxysulfonen und Sulfonsäuren),
- 47,5 Teile eines Fettungsmittels (ca. 50 %ige wässrige Lösung eines Fettungsmittels auf der Basis von sulfitierten natürlichen und synthetischen Fetten) und
- 2,5 Teile eines Stabilisators für das Fettungsmittel (sulfatierter Fettalkohol).

Diese Mischung wird bei Normaldruck und 110 °C sprühgetrocknet. Man erhält ein Pulver, das sich für die Nasszurichtung von Wetblue und Wetwhite eignet, insbesondere für die Herstellung von Möbel- und Autopolsterleder sowie Schuhleder.

#### Beispiel 3:

Man vermischt folgende Komponenten bei Raumtemperatur zu einer homogenen Mischung:

- 24,0 Teile eines Nachgerbstoffes (ca. 50 %ige wässrige Lösung eines Kondensationsproduktes von Sulfonen und Sulfonsäuren cyclischer Verbindungen),
- 20,0 Teile eines Nachgerbstoffes (ca. 50 %ige wässrige Lösung einer Mischung aus einem pflanzlichen Gerbstoff und einem gerbend wirkenden Kondensationsprodukt aromatischer Sulfone),
- 20,0 Teile eines flüssigen Melaminharzes
- 12,0 Teile eines Nachgerbstoffes (ca. 30 %ige wässrige Lösung eines Acrylat-Copolymeren), und
- 24,0 Teile eines Fettungsmittels (ca. 50 %ige wässrige Lösung eines Fettungsmittels auf der Basis von sulfitierten natürlichen und synthetischen

Fetten).

Diese Mischung wird bei Normaldruck und 110 °C sprühgetrocknet. Man erhält ein Pulver, das sich für die Nasszurichtung von Wetblue und Wetwhite eignet, insbesondere für die Herstellung von Schuhoberleder.

#### Beispiel 4:

Man gibt ein Stück Wetblue (Rind) im Fass in 180 % Wasser von 30° und setzt 1,5 % Natriumbicarbonat zu. Nach 10 Minuten fügt man 10 % des Mittels gemäss Beispiel 1 zu und behandelt 60 Minuten bei 30°. Dann gibt man noch 100 % Wasser zu und erhöht die Temperatur auf 60°. Innerhalb von 10 Minuten setzt man 2 % Ameisensäure in zwei Raten zu und behandelt weitere 30 Minuten. Dann lässt man die Flotte ab, spült während 5 Minuten mit 200 % kaltem Wasser und stellt auf übliche Weise fertig.

Das erhaltene Leder ist deutlich weicher als auf konventionelle Weise hergestelltes Leder, bei dessen Herstellung die Neutralisation, die Nachgerbung und die Fettung jeweils einzeln nacheinander durchgeführt werden. Zudem zeichnet es sich durch bessere Reissfestigkeit und niedrigere Foggingwerte aus, bei niedrigeren Herstellungskosten.

#### Beispiel 5:

Man vermischt folgende Komponenten bei Raumtemperatur zu einer homogenen Mischung:

- 12,5 Teile eines Neutralisationsmittels (ca. 35 %ige wässrige Lösung einer Mischung von aromatischen Sulfonsäuren mit aliphatischen Dicarbonsäuren),
- 12,5 Teile eines Penetrationshilfsmittels (ca. 50 %ige wässrige Lösung eines Kondensationsproduktes aromatischer Sulfonsäuren),
- 10,0 Teile eines Nachgerbstoffes (ca. 50 %ige wässrige Lösung einer Mischung aus einem pflanzlichen Gerbstoff und einem gerbend wirkenden Kondensationsprodukt aromatischer Sulfone),
- 15,0 Teile eines Nachgerbstoffes (ca. 55 %ige wässrige Lösung eines Kondensationsproduktes von Phenolsulfonsäure und aromatischen Hydroxysulfonen),
- 47,5 Teile eines Fettungsmittels (ca. 50 %ige wässrige Lösung eines Fettungsmittels auf der Basis von sulfitierten natürlichen und synthetischen Fetten),
- 2,5 Teile eines Stabilisators für das Fettungsmittel (sulfatierter Fettalkohol),
- 32,0 Teile einer wässrigen Farbstoffformulierung, enthaltend 40 Gew. % des schwarzen Farbstoffes C.I. Acid Black 210 und
- 4,0 Teile einer wässrigen Farbstoffformulierung, enthaltend ca. 50 Gew. % Russ.

Diese Mischung wird bei Normaldruck und 110 °C sprühgetrocknet.

Arbeitet wie im Beispiel 4 beschrieben, verwendet jedoch anstelle des Mittels gemäss Beispiel 1 20 % der vorstehend beschriebenen Mischung, so erhält man egal schwarz gefärbtes Leder, das eine deutlich bessere Durchfärbung zeigt als ein auf konventionelle Weise hergestelltes Leder, bei dessen Herstellung die Neutralisation, die Nachgerbung, die Fettung und Färbung jeweils einzeln nacheinander durchgeführt werden.

#### Beispiel 6:

Man vermischt folgende Komponenten bei Raumtemperatur zu einer homogenen Mischung:

- 3,5 Teile eines pflanzlichen Gerbstoffes,
- 15,0 Teile eines Nachgerbstoffes (ca. 50 %ige wässrige Lösung eines gerbend wirkenden Kondensationsproduktes aromatischer Sulfone),
- 5,5 Teile eines Nachgerbstoffes (ca. 40 %ige wässrige Lösung eines Acrylat-Copolymeren),
- 26,5 Teile eines Neutralisationsmittels (ca. 50 %ige wässrige Lösung einer Mischung von aromatischen Sulfonsäuren mit aliphatischen Dicarbonsäuren),
- 5,5 Teile eines Penetrationshilfsmittels (ca. 40 %ige wässrige Lösung eines Kondensationsproduktes aromatischer Sulfonsäuren),
- 30,5 Teile eines Fettungsmittels (ca. 50 % ige wässrige Lösung eines Fettungsmittels auf der Basis von sulfitierten natürlichen und synthetischen Fetten),
- 13,0 Teile eines Trägerstoffes (Glaubersalz).

Diese Mischung wird bei Normaldruck und 110 °C sprühgetrocknet. Man erhält ein Pulver, das sich für die Nasszurichtung von Wetblue und Wet white eignet, insbesondere für die Herstellung von Schuhoberleder.

#### Beispiel 7:

Man gibt ein Stück Wetblue (Rind) 1,9 mm gefalzt im Fass in 30 % Wasser von 30° und setzt 15 % des Mittels gemäss Beispiel 6 zu und behandelt 30 Minuten bei 30°. Dann gibt man 3 % des Schwarzen Pulver-Farbstoffes C.I. Acid Black 210 zu und behandelt 90 Minuten bei 30°.

Danach gibt man noch 200 % Wasser zu und erhöht die Temperatur auf 60°. Innerhalb von 10 Minuten setzt man 1 % Ameisensäure zu und behandelt weitere 30 Minuten. Dann lässt man die Flotte ab, spült während 5 Minuten mit 200 % kaltem Wasser und stellt auf übliche Weise fertig.

Das erhaltene Leder ist deutlich weicher als auf konventionelle Weise hergestelltes Leder, bei dessen Herstellung die Neutralisation, die Nachgerbung und die Fettung jeweils einzeln nacheinander durchgeführt wer-

den.

#### **Patentansprüche**

1. Mittel zur Herstellung von Leder oder Pelzen, dadurch gekennzeichnet, dass sie
  - a) ein Nachgerbmittel und
  - b) ein Fettungsmittels sowie gegebenenfalls
  - c) weitere Zusätze

enthalten und in solcher Form vorliegen, dass sie bei der Zugabe zu der mindestens 8fachen Menge Wasser bei 10 bis 60 °C homogene Mischungen ergeben.

2. Mittel gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie durch übliches Einrühren in Wasser von 10 bis 60 °C homogen verteilbar sind.

3. Mittel gemäss einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie bei der Zugabe zu Wasser Micellen bilden, enthaltend Nachgerbmittel und Fettungsmittel.

4. Mittel gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass sie beim Einrühren in Wasser eine Dispersion oder Suspension ergeben, bei der 50 % der Teilchen eine Teilchengrösse unter 15 µm besitzen.

5. Mittel gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass sie beim Einrühren in Wasser eine Dispersion oder Suspension ergeben, bei der 90 % der Teilchen eine Teilchengrösse unter 40 µm besitzen.

6. Mittel gemäss einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass sie bei einer Temperatur unter 40 °C fest sind.

7. Mittel gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass sie als weiteren Zusatz ein Neutralisationsmittel enthalten.

8. Mittel gemäss Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Neutralisationsmittel Alkalisalze von anorganischen oder organischen schwachen Säuren, aromatische Sulfonsäuren oder aliphatische Mono- oder Dicarbonsäuren enthalten.

9. Mittel gemäss Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Neutralisationsmittel Natrium- oder Kalium-bicarbonat, -formiat, oder -acetat, Oxalsäure, Malonsäure, Adipinsäure oder ein kondensiertes sulfoniertes Phenol enthalten.

10. Mittel gemäss Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Neutralisationsmittel Natriumbicarbonat, Natriumformiat, Essigsäure, Adipinsäure oder ein sulfoniertes Diphenylsulfon enthalten.
11. Mittel gemäss einem der Ansprüche 1 - 10, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Nachgerbstoff einen pflanzlichen Gerbstoff, ein aromatisches Syntan, einen Harzgerbstoff, einen Reaktivgerbstoff oder einen mineralischen oder polymeren Gerbstoff enthalten.
12. Mittel gemäss Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Nachgerbstoff einen pflanzlichen Gerbstoff, ein aromatisches Syntan oder einen Reaktivgerbstoff enthalten.
13. Mittel gemäss einem der Ansprüche 1 - 12, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Fettungsmittel
- ein Fettungsmittel auf der Basis von tierischen Fetten,
  - ein Fettungsmittel auf der Basis von pflanzlichen Fetten,
  - ein synthetisches Fettungsmittel oder
  - ein Mineralöl oder ein petrochemisches Produkt enthalten.
14. Mittel gemäss Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Fettungsmittel einsetzt, das durch Sulfatierung, Sulfitierung oder Bildung von Sulfonsäuren modifiziert ist, so dass es in Wasser löslich oder emulgierbar ist.
15. Mittel gemäss einem der Ansprüche 1 - 14, dadurch gekennzeichnet, dass sie als weiteren Zusatz einen Trägerstoff, einen Farbstoff, ein Imprägniermittel, ein Zurichtmittel oder ein Zuricht-Hilfsmittel enthalten.
16. Mittel gemäss Anspruche 15, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Trägerstoff Natriumchlorid, Glaubersalz, Natriumformiat, Proteinpulver oder Stärke enthalten.
17. Mittel gemäss einem der Ansprüche 1 - 16, dadurch gekennzeichnet, dass sie als weiteren Zusatz einen Farbstoff enthalten.
18. Mittel gemäss Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Farbstoff einen natürlichen Farbstoff, einen synthetischen anionischen oder Metallkomplex-, Direkt- oder Schwefelfarbstoff oder ein Pigment enthalten.
19. Mittel zur Herstellung von Leder, enthaltend
- 10 - 80 Gew. % eines Nachgerbstoffs,
  - 5 - 50 Gew. % eines Fettungsmittels und
  - 0 - 55 Gew. % weitere Zusätze.
20. Mittel gemäss einem der Ansprüche 1 - 19, enthaltend
- 10 - 60 Gew. % eines Nachgerbstoffs,
  - 10 - 45 Gew. % eines Fettungsmittels,
  - 10 - 40 Gew. % eines Neutralisationsmittels und
  - 0 - 40 Gew. % weitere Zusätze.
21. Feste Mittel gemäss Anspruch 20, enthaltend
- 20 - 60 Gew. % eines Nachgerbstoffs,
  - 10 - 40 Gew. % eines Fettungsmittels,
  - 10 - 25 Gew. % eines Neutralisationsmittels und
  - 2 - 35 Gew. % weitere Zusätze.
22. Verfahren zur Herstellung der Mittel gemäss einem der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Nachgerbstoff, ein Fettungsmittel und gegebenenfalls weitere Zusätze unverdünnt miteinander vermischt.
23. Verfahren zur Herstellung der festen Mittel gemäss einem der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Nachgerbstoff, ein Fettungsmittel und gegebenenfalls weitere Zusätze als Lösungen oder Suspensionen bzw. Dispersionen einsetzt, miteinander vermischt und anschliessend trocknet.
24. Verfahren gemäss Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, dass man nach dem Vermischen die Lösung, Suspension oder Dispersion einer Ultraschallbehandlung unterwirft.
25. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 23 oder 24, dadurch gekennzeichnet, dass man den Trocknungsprozess so durchführt, dass die Lösung, Suspension oder Dispersion ohne Entmischung getrocknet wird.
26. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 23 bis 25, dadurch gekennzeichnet, dass man durch Sprühtrocknung trocknet.
27. Verfahren zur Herstellung von Leder oder Pelzen, dadurch gekennzeichnet, dass man vorgegebte Leder oder Pelze in wässriger Flotte mit einem Mittel gemäss einem der Ansprüche 1 bis 21 behandelt.
28. Verfahren gemäss Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, dass man vorgegebte Leder oder Pelze in einer wässrigen Flotte behandelt, in der Micellen,

enthaltend Nachgerbmittel und Fettungsmittel, enthalten sind.

- 29.** Leder oder Pelze, hergestellt nach dem Verfahren gemäss einem der Patentansprüche 27 oder 28 oder unter Verwendung eines Mittels gemäss einem der Ansprüche 1 bis 21.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches  
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 97 81 0974

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 8550 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D18, AN 85-315316 XP002059199 & SU 1 158 586 A (E SIBE TECHN INST) , 30.Mai 1985 * Zusammenfassung *	1,7-11, 13,19, 23,27,29	C14C9/02 C14C3/00 C14C3/28
X	DE 20 56 345 A (BADISCHE ANILIN-& SODA-FABRIK) 18.Mai 1972  * das ganze Dokument *	1,11-15, 17,18, 23,27,29	
X	DE 41 21 865 A (BOEHME CHEM FAB KG) 14.Januar 1993 * Beispiele 1-3 *	1-18,23, 27,29	
X	DE 34 19 405 A (HENKEL KGAA) 28.November 1985 * Beispiele 5,7 *	1,11-15, 23,27,29	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			C14C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	17.März 1998	Miller, A	
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 anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)