



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 118 682 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
25.07.2001 Patentblatt 2001/30

(51) Int Cl.7: **C14C 3/20, C14C 3/02**

(21) Anmeldenummer: **01100041.1**

(22) Anmeldetag: **08.01.2001**

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

(30) Priorität: **19.01.2000 DE 10002048**

(71) Anmelder: **Bayer Aktiengesellschaft
51368 Leverkusen (DE)**

(72) Erfinder:
• **Kleban, Martin, Dr.
51381 Leverkusen (DE)**
• **Juret, Melanie
51381 Leverkusen (DE)**

(54) **Gerbstoff-/Nachgerbstoffpräparationen**

(57) Feste Präparationen enthaltend

- wenigstens eine Verbindung A), die in der Lage ist, die Schrumpfungstemperatur einer ungegerbten Blöße um wenigstens 10°C zu erhöhen, indem man die Blöße mit einer Verbindung A) in Wasser bei einer Temperatur von 20-50°C behandelt,
- wenigstens eine davon verschiedene polymere

Verbindung B), wobei 10 bis 80 Gew.-% der Monomereinheiten einen oder mehrere C₄-C₄₀-Alkylreste tragen und das Polymer B) 1 bis 10 mol/kg Säuregruppen, insbesondere Carbonsäure und/oder Carboxylatgruppen enthält und gegebenenfalls

- weitere Zusatzstoffe C).

EP 1 118 682 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft feste Gerbstoff-/Nachgerbstoffpräparationen, ein Verfahren zu ihrer Herstellung, ihre Verwendung zum Gerben und Nachgerben sowie damit gegerbte und nachgegerbte Leder und Pelze.

[0002] Die Herstellung von Leder und Pelzen aus Häuten und Fellen verläuft gewöhnlich in mehreren Schritten. Nach den vorbereitenden Arbeiten der Wasserwerkstatt, wie Enthaaren, Entfleischen, Entkälken und Beizen besteht eine typische Abfolge aus Gerbung, Nachgerbung, Färbung, Fettung und Zurichtung. Die einzelnen Arbeitsschritte lassen sich dabei noch in weitere Untereinheiten aufteilen.

[0003] Während die Gerbung zu einer Erhöhung der Schrumpftemperatur des Leders führt, hat die Nachgerbung darauf kaum Einfluss. Unter "Nachgerbung" versteht man die Nachbehandlung von vorgegerbtem (im allgemeinen chromgegerbtem) Leder, um Farbe, Egalität, Weichheit, Fülle sowie das Verhalten gegen Wasser (Hydrophobie) zu optimieren und Gerbstoffe zu fixieren.

[0004] Besonders die Gerbung, Nachgerbung und Färbung werden dabei gewöhnlich in verschiedenen sogenannten Gerbfässern unter Verwendung wässriger Gerbstoff-/ Nachgerbstoff-Lösungen oder -Dispersionen respektive Farbstofflösungen durchgeführt. Ein Großteil der verwendeten Gerbstoffe und Gerbereihilfsmittel wird dabei als pulverförmiger Feststoff den Gerbfässern (Flotten) zugesetzt, was einfaches Handling und minimalen Lagerraum garantiert. Um diese Arbeitsschritte zu rationalisieren wurden in der Vergangenheit Mischungen verschiedener pulverförmiger Gerbstoffe und Gerbereihilfsmittel hergestellt, mit denen der Gerbvorgang durch Einsparung von Wege- und Zugabeoperationen vereinfacht werden soll.

[0005] In EP-A 849 365 ist ein festes Mittel zum gleichzeitigen Nachgerben und Fetten von Ledern beschrieben, welches neben gewöhnlichen pulverförmigen, wasserlöslichen Nachgerbstoffen weitere normalerweise flüssige oder wachsartige, nichtwässrige Öle und Fette enthält.

[0006] Einige der Nachgerbstoffe beispielsweise die polymeren Nachgerbstoffe, wobei 10 bis 80 Gew.-% der Monomereinheiten einen oder mehrere C₂-C₄₀-Alkylreste tragen und dieses Polymer 1 bis 10 mol/kg Säuregruppen, insbesondere Carbonsäure- und/oder Carboxylatgruppen enthält, wurden bislang allerdings meist in Form ihrer wässrigen Lösungen oder Suspensionen den wässrigen Flotten zugesetzt. Versuche, äquivalente pulverförmige Darreichungsformen durch einfaches Trocknen zu gewinnen, scheiterten. Die so erhaltenen Produkte besitzen nicht selten eine schlechte Redispersierbarkeit bzw. andere nachteilige Effekte der festen Formen.

[0007] Überraschend wurden nun feste Präparationen gefunden, enthaltend

- wenigstens eine Verbindung A), die in der Lage ist, die Schrumpfungstemperatur einer ungegerbten Blöße um wenigstens 10°C zu erhöhen, indem man die Blöße mit einer Verbindung A) in Wasser bei einer Temperatur von 20 bis 50°C behandelt,
- wenigstens eine davon verschiedene polymere Verbindung B), wobei 10 bis 80 Gew.-% der Monomereinheiten einen oder mehrere C₂-C₄₀-Alkylreste tragen und das Polymer B) 1 bis 10 mol/kg Säuregruppen, insbesondere Carbonsäure- und/oder Carboxylatgruppen enthält und gegebenenfalls
- weitere Zusatzstoffe C).

[0008] Die erfindungsgemäßen festen Präparationen liegen vorzugsweise als Pulver oder Granulat vor. Als Granulate sind insbesondere solche mit einer mittleren Korngröße von 0,5 bis 5 mm bevorzugt. Die erfindungsgemäßen festen Präparationen in Form ihrer Granulate sind zudem nicht staubend und sehr rieselfähig.

[0009] Die erfindungsgemäßen Präparationen sind darüberhinaus in einer bevorzugten Ausführungsform in Wasser rückstandslos löslich oder emulgierbar, wobei die Löslichkeit bzw. Emulgierbarkeit vorzugsweise bei 20°C mehr als 50 g/l beträgt.

[0010] Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Präparationen, bezogen auf die Präparation

25 bis 95 Gew.-%	wenigstens einer Verbindung A),
5 bis 50 Gew.-%	wenigstens einer Verbindung B) und
0 bis 50 Gew.-%	eines oder mehrerer Zusatzstoffe C).

[0011] Bevorzugt sind allerdings die erfindungsgemäßen Präparationen, enthaltend

30 bis 70 Gew.-%	wenigstens einer Verbindung A),
------------------	---------------------------------

(fortgesetzt)

15 bis 40 Gew.-%	wenigstens einer Verbindung B) und
0 bis 40 Gew.-%	weiterer Zusatzstoffe C),

wobei 5 bis 20 Gew.-% eines Neutralisationsmittels als Zusatzstoff C) bevorzugt sind. Als bevorzugte Verbindungen A) kommen Gerbstoffe, insbesondere feste Gerbstoffe in Frage, die besonders bevorzugt ausgewählt werden aus der Gruppe der Mineralgerbstoffe, Vegetabilgerbstoffe, Syntane und Harzgerbstoffe.

[0012] Als Mineralgerbstoffe sind z.B. Salze von Chrom, Aluminium oder Zirkonium, besonders aber Verbindungen des dreiwertigen Chromes wie Chromsulfat, basisches Chromsulfat oder Chromacetat zu nennen.

[0013] Unter Vegetabilgerbstoffen werden im allgemeinen Gerbstoffe verstanden, die durch Extraktion, Trocknung und gegebenenfalls Nachbehandlung aus verschiedenen Pflanzen oder Pflanzenteilen erhalten werden wie z.B. Kastanie, Edelkastanie, Mimosa, Quebracho, Tara, oder ähnliche Stoffe, die sogenannte hydrolysierbare oder kondensierte Tannine enthalten (siehe z.B. Reich, G. Theorie und Praxis der organischen Gerbstoffe, Teil 1: allgemeine Grundlagen und natürliche organische Gerbstoffe, Das Leder, 1996, 74-83).

[0014] Die synthetischen organischen Gerbstoffe, auch Syntane genannt, sind meist durch Sulfonierung oder Sulfomethylierung löslich gemachte Aldehyd-Kondensationsprodukte aromatischer Grundkörper, insbesondere von Phenol, Kresol, Naphthalin und Naphthol, Biaryl, Biarylether und Biarylsulfone. Besonders bevorzugt sind Kondensate aus Naphthalinsulfonsäuren, Phenolsulfonsäure, Diphenylsulfonen oder sulfonierten Diarylethern mit Formaldehyd und/oder Harnstoff. Solche Kondensate sind bekannt beispielsweise aus Herfeld (Herausgeber) "Bibliothek des Leders", Bd. 3, Seite 53 bis 59, Umschau-Verlag 1984 oder Reich, G. Theorie und Praxis der organischen Gerbstoffe, Teil 2: Synthetische organische Gerbstoffe, Das Leder, 1996, 157-171 und können nach den dort in den angegebenen Referenzen beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

[0015] Unter den sogenannten Harzgerbstoffen werden vorzugsweise kationische Kondensationsprodukte stickstoffhaltiger Verbindungen, insbesondere Harnstoff, Dicyanamid oder Melamin mit Formaldehyd sowie deren anionische Umsetzungsprodukte mit Verbindungen wie Phenol, sulfonierten Aromaten oder Sulfiten verstanden.

[0016] Die erfindungsgemässen Präparationen enthalten in einer bevorzugten Ausführungsform als Verbindung A) aromatische Syntane aus der Kondensation von Naphthalinsulfonsäure, Phenolsulfonsäure, Bishydroxyphenylsulfon und/oder Ditolyethersulfonsäuren mit Formaldehyd und/oder Harnstoff.

[0017] In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform werden als Verbindung A) 40 - 90 Gew.-% solcher Syntane aus der Kondensation von Naphthalinsulfonsäure, Phenolsulfonsäure, Bishydroxyphenylsulfon oder Ditolyethersulfonsäuren mit Formaldehyd und/oder Harnstoff in Kombination mit mineralischen Gerbstoffen, besonders Verbindungen des dreiwertigen Chromes wie Chromsulfat oder Chromacetat und/oder Harzgerbstoffen eingesetzt.

[0018] Unter der Behandlung in Wasser bei 20-50°C sollen Gerbungen vorzugsweise verstanden werden, unter Bedingungen und mit Einsatzmengen wie sie ein im Handwerk ausgebildeter Fachmann für die jeweiligen Stoffgruppen als typisch kennt. Als Anhaltspunkte dafür seien z.B. die Vorschriften in Herfeld (Hrsg.) "Bibliothek des Leders", Umschau Verlag, 1984, Bd. 3, S 306-314, Beispiele 10-16, genannt. Die anschließende Messung der Schrumpfungstemperatur erfolgt nach der in der DIN EN 12993 gegebenen Methode.

[0019] Als Verbindung B) werden vorzugsweise polymere Nachgerbstoffe aus der Klasse der Polyacrylate oder Polyasparaginsäuren, besonders aber Polyasparaginsäuren verwendet.

[0020] Bevorzugte Präparationen sind ebenfalls solche, bei denen die polymere Verbindung B) ausgewählt wird aus der Gruppe der Poly(meth)acrylate und Poly(meth)acrylat-Copolymerisate (B 1) oder Polyasparaginsäuren (B 2).

[0021] Besonders bevorzugte Verbindungen aus der Gruppe der Poly(meth)acrylate und Poly(meth)acrylat-Copolymerisate (B 1) werden erhalten z. B. durch Polymerisation von hydrophilen Monomeren wie (Meth)acrylsäure, Maleinsäure oder Acrylsäureamiden mit (C₁ - C₂) Amin-Bestandteilen mit 10 - 80 Gew.-% von hydrophoben Monomeren wie Alkenen, Allylestern, (Meth)Acrylsäureestern oder Acrylsäureamiden mit Amin-Bestandteilen, jeweils mit einer Kettenlänge von (C₃ - C₄₀), oder durch Polymerisation von Monomeren wie (Meth)Acrylsäure, Maleinsäureanhydrid oder (Meth)Acrylsäure-Estern mit (C₁ - C₂) Alkohol-Komponenten und anschließende partielle Veresterung oder Umeesterung mit (C₂ - C₄₀) Alkoholen.

[0022] Besonders bevorzugte Verbindungen aus der Gruppe der Polyasparaginsäuren (B 2) sind z. B. die Umsetzungsprodukte von Polysuccinimid mit 0.10 - 0.80 Moläquivalenten an Aminen oder Alkoholen (C₂ - C₄₀) und anschließender partieller Neutralisation mit anorganischen Basen wie Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid.

[0023] In einer bevorzugten Ausführungsform besitzen die polymeren Verbindungen B) ein mittleres Molekulargewicht von kleiner 100.000, insbesondere von kleiner 20.000 g/mol.

[0024] In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform ist den polymeren Verbindungen B) gemeinsam, dass sie nicht als feste, wasserfreie Präparation eingesetzt werden können, da sie nach Entfernung des Lösungsmittels z. B. nicht mehr redispergierbar oder nicht lagerstabil sind.

[0025] Die erfindungsgemäßen Präparationen können selbstverständlich auch weitere Zusatzstoffe C) enthalten. Als solche kommen beispielsweise Neutralisationsmittel, Dispergatoren, Entschäumer, Hydrophobiermittel oder Färbereihilfsmittel in Frage.

[0026] Als Neutralisationsmittel können beispielsweise Alkalisalze von aromatischen Sulfonsäuren, schwachen anorganischen Säuren bzw. Mono- oder Dicarbonsäuren verwendet werden. Bevorzugt werden die Neutralisationsmittel in einer Menge von 5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die feste Präparation, eingesetzt.

[0027] Eine ganz besonders bevorzugte Präparation enthält z. B. 30 - 65 Gew.-% an aromatischen Syntanen A) in Mischung mit 10 - 40 Gew.-% an neutralisierenden und dispergierenden Zusatzstoffen C) und 15 - 25 Gew.-% eines polymeren Nachgerbstoffes B) auf Basis von Polyasparaginsäure. Bevorzugt liegt diese Präparation als Granulat vor.

[0028] Eine weitere ganz besonders bevorzugte Präparation enthält 40 - 70 Gew.-% aus einer Mischung von Salzen des dreiwertigen Chroms, aromatischen Syntanen und Harzgerbstoffen als Verbindung A), 15 - 30 Gew.-% an neutralisierenden Zusatzstoffen C) und 15 - 40 Gew.-% eines polymeren Nachgerbstoffes B) aus der Gruppe der Poly(meth)acrylate oder der Polyasparaginsäuren. Die Prozentangaben beziehen sich jeweils auf die Präparation.

[0029] Des weiteren bevorzugt ist eine Präparation, enthaltend 20 - 40 Gew.-% an aromatischen Syntanen, 20 - 40 Gew.-% an Harzgerbstoffen und 30 - 40 Gew.-% an neutralisierenden und dispergierenden Zusatzstoffen unter Zuhilfenahme von 10 - 25

Gew.-% eines polymeren Nachgerbstoffes B).

[0030] Die genannten Präparationen sind staubarm und rieselfähig.

[0031] Die vorliegende Erfindung betrifft ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Präparationen, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man zu der Verbindung A) gegebenenfalls in Mischung mit C) eine wässrige Lösung und/oder Suspension von B) gibt und gegebenenfalls noch während oder im Anschluß an die Zugabe von B) trocknet. Vorzugsweise erfolgt die Zugabe der Verbindung B) zu einer festen Form der Verbindungen A) und gegebenenfalls C). Insbesondere erfolgt die Zugabe durch Aufsprühen einer wässrigen Lösung bzw. Suspension von B) innerhalb eines Mischers. Dabei kann die erhaltene Mischung zunächst pastöse Formen annehmen. Die während bzw. im Anschluß an die Zugabe der wässrigen Lösung/Suspension von B) sich anschließende Trocknung erfolgt vorzugsweise bei 20 bis 200°C, insbesondere bei 20 bis 105°C, ganz besonders bevorzugt bei 50 bis 100°C. Ebenfalls ganz besonders bevorzugt ist das erfindungsgemäße Verfahren, sofern die Zugabe der polymeren Verbindung B) in einer wässrigen Lösung bzw. wässrigen Suspension mit einem Feststoffanteil an B) von 5 bis 60 %, insbesondere 10 bis 50 % erfolgt.

[0032] Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung der erfindungsgemäßen Präparationen zum Gerben und Nachgerben von vorbehandelten Häuten oder Fellen in wässriger Flotte. Gleichzeitig ist es bevorzugt, die erfindungsgemäßen Präparationen zur Herstellung von Leder oder Pelzen dadurch zu verwenden, dass man vorgegerbte Leder oder Pelze in wässriger Flotte mit den erfindungsgemäßen Präparationen behandelt. Ebenfalls Bestandteil der Erfindung sind daher Leder oder Pelze, die hergestellt worden sind unter Verwendung der erfindungsgemäßen Präparationen als Gerb- bzw. Nachgerbstoff oder die erhältlich sind durch die erfindungsgemäße Verwendung.

[0033] In einer bevorzugten Verwendung werden die erfindungsgemäßen Leder hergestellt, indem man in einer handelsüblichen Gerbapparatur wie Gerbfass, Mixer oder Dosamat gepickelte Blösse mit 6 - 10 Gew.-% des erfindungsgemäßen Produktes bei 20 bis 45°C gerbt. Während des Gerbvorganges sind keine weiteren Zugabeschritte notwendig. Das gegerbte Leder wird gewaschen und auf betriebsübliche Weise nachbehandelt, wobei Nachgerbung und Fettung entfallen oder in deutlich reduzierter Weise durchgeführt werden können.

[0034] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird handelsübliches Wet-Blue auf einen pH von etwa 3.5 eingestellt und anschließend in wässriger Flotte mit 10 - 15 Gew.-% des erfindungsgemäßen Mittels nachgegerbt. Das so behandelte Leder kann betriebsüblich weiter verarbeitet werden, wobei eine anschließende Fettung entfallen oder in deutlich reduzierter Form durchgeführt werden kann.

[0035] Man erhält sowohl bei der Gerbung als auch bei der Nachgerbung mit den erfindungsgemäßen Produkten Leder, die, besonders bezüglich Weichheit und Oberflächencharakter, deutlich verbesserte Eigenschaften aufweisen gegenüber Substraten, die mit herkömmlichen Produkten behandelt wurden wie z.B. Mischungen aus Salzen des dreiwertigen Chroms mit Syntanen und Neutralisationsmitteln mit 7-16 % Gehalt an Chrom, oder Nachgerbstoff-Compounds aus 20-50 % Syntanen, 20-50 % Harzgerbstoffen und 10-50 % Neutralisationsmitteln.

Beispiel 1:

Synthetischer Gerbstoff A I:

[0036] Naphthalin wird mit 1.4 Mol-Äquivalenten H_2SO_4 bei 145°C für 2 Stunden sulfoniert. Ein Gemisch aus 1000 g der so erhaltenen Naphthalinsulfonsäuren, 800 g Bishydroxyphenylsulfon und 250 ml Formaldehyd-Lösung 37 Gew.-% wird bei 100 - 120°C für 3 Stunden kondensiert. Das erhaltene Produkt wird mit Natronlauge und Phthalsäure auf pH 3.5 und einer Säurezahl von 80 eingestellt und sprühgetrocknet. Bei Verwendung als alleiniger Gerbstoff lassen

sich Schrumpftemperaturen des erhaltenen Leders von 72 - 78°C erzielen.

Beispiel 2:

5 Synthetischer Gerbstoff A II:

10 **[0037]** Phenol wird mit 0.88 Mol-Äquivalenten H_2SO_4 bei 100 - 180°C sulfoniert. Die entstandene Mischung aus Phenolsulfonsäure und Bishydroxyphenylsulfon wird mit Natronlauge neutralisiert und anschließend mit 0.44 Mol-Äquivalenten Formaldehyd bei 100 - 120°C kondensiert. Das Rohkondensat wird mit Glutarsäure auf pH 3.7 und einer Säurezahl von 80 eingestellt und sprühgetrocknet. Bei Verwendung als alleiniger Gerbstoff lassen sich Schrumpftemperaturen des Leders von 72 - 80°C erzielen.

Beispiel 3:

15 Synthetischer Gerbstoff A III:

20 **[0038]** Naphthalin wird mit 1.4 Mol H_2SO_4 3 Stunden bei 145°C sulfoniert, mit 0.66 Mol Formaldehyd 3 Stunden kondensiert, abgekühlt, mit Natronlauge und Glutarsäure auf pH 3.5 und einer Säurezahl von 50 gestellt und sprühgetrocknet. Bei Verwendung in Alleingerbung lassen sich Schrumpftemperaturen des Leders von 68 - 72°C erzielen.

Beispiel 4:

Synthetischer Gerbstoff A IV:

25 **[0039]** 1 Mol Dicyanamid wird in Gegenwart von 0.1 Mol Natriumbisulfit und 50 T1. Sulfitablaue mit 2 Mol Formaldehyd kondensiert. Überschüssiges Formaldehyd wird mit Ammoniak als Hexamethylentetramin gebunden. Die erhaltene Lösung wird sprühgetrocknet. Bei Verwendung in Alleingerbung lassen sich Schrumpftemperaturen von 70 - 75°C erzielen.

30 **Beispiel 5:**

Flüssiger, polymerer Nachgerbstoff B I:

35 **[0040]** Eine Lösung aus 1000 g Maleinsäureanhydrid, 800 g Diethylenglycol und 800 g Ammoniak-Lösung (25 %) wird in 4 Stunden bei steigender Temperatur von 60 - 145°C kondensiert und anschließend flüchtige Bestandteile abdestilliert. Man setzt 6 Stunden mit 700 g hydriertem Talgfettamin um, kühlt auf 110°C ab und versetzt mit 170 g Ölsäure und 10 g eines siliconhaltigen Entschäumers. Das Reaktionsprodukt wird heiss in 3 l einer 2.5 gew.-%igen Ethanolaminlösung dispergiert, mit Natronlauge neutralisiert und mit Wasserstoffperoxid gebleicht. (siehe DE-A 19 959 949, Komponente B₂ (PAS 1)).

40

Beispiel 6:

Flüssiger, polymerer Nachgerbstoff B II:

45 **[0041]** Zu einer Lösung aus 600 g Maleinsäureanhydrid und 1000 g Diisobutyl in 1200 ml Toluol wird bei 75 - 95°C innerhalb von 4 Stunden kontinuierlich 24 g AIBN (Azobisisobutyronitril) in 340 ml Toluol zugegeben. Nach 3.5 Stunden wird einmalig 35 g Styrol zudosiert. Nach 6 Stunden Nachrühren bei 95°C gibt man eine Lösung aus 1400 g Fettalkoholgemisch (C₁₂ - C₁₈) in 4.41 Toluol zu und verestert 24 Stunden bei 80°C. Unter Rühren wird mit 245 g Natronlauge in 11.8 l Wasser neutralisiert und anschliessend unter vermindertem Druck das organische Lösungsmittel durch azeotrope Destillation entfernt. (EP-A 0 648 846, Beispiele A, 4.)

50

Beispiel 7:

55 Flüssiger, polymerer Nachgerbstoff B III:

[0042] 400 g Acrylsäure, 600 g Cetyl-Eicosyl-Methacrylate, 10 g Radikalstarter Azoisopentansäurenitril und eine Lösung aus 20 g 3-Mercaptopropansäure in 165 g Wasser werden gleichzeitig über 2 Stunden mit konstanter Fließ-

geschwindigkeit bei 85°C in 900 g tert-Butanol gegeben. Anschliessend wird mit 1 g Radikalstarter Azoisopentansäurenitril in 5 g tert-Butanol versetzt und 1 Stunde bei 85°C nachgerührt. Die Mischung wird in 2.5 kg 10 % iger Natronlauge dispergiert und das organische Lösungsmittel destillativ entfernt.
(EP-A 0 579 267, Beispiele Process A)

Beispiel 8:

Zusatzstoff C I:

[0043] 1000 g Naphthalin wird bei 140 - 145°C mit 3 Mol-Äquivalenten H_2SO_4 8 Stunden sulfoniert, mit Natronlauge auf pH 7 eingestellt und die Rohproduktmischung sprühgetrocknet.

Beispiel 9:

Zusatzstoff C II:

[0044] 1000 g Ditolyether werden mit 1.7 Mol-Äquivalenten H_2SO_4 bei 120 - 125°C 4 Stunden sulfoniert und anschließend das Gemisch von Sulfonsäuren bei 105 - 108°C mit 0.7 Äquivalenten Formaldehyd kondensiert. Die abgekühlte Lösung des Rohkondensates wird mit Natronlauge auf pH 7 eingestellt und sprühgetrocknet.

Beispiel 10:

Zusatzstoff C III:

[0045] 1000 g Phenol werden mit 2 Mol-Äquivalenten H_2SO_4 bei 120°C 2 Stunden sulfoniert. Nach dem Abkühlen stellt man mit Ammoniak auf pH 6.5 und überführt durch Sprühtrocknung in Pulverform.

Beispiele 11 - 17: Herstellung der Mischungen

Beispiel 11:

[0046] 35 TI $Cr_2(SO_4)_3$, 15 TI synthetischer Gerbstoff A I, 15 TI synthetischer Gerbstoff A IV, 20 TI Zusatzstoff C II, 10 TI Na_2CO_3 und 5 TI $NaHCO_2$ werden bei Raumtemperatur homogen vermischt. Anschliessend versetzt man in einer Mischagglomerationsapparatur bei 90°C mit 40 TI polymerem Nachgerbstoff B III. Man erhält ein grünes, rieselfähiges Granulat, welches in Wasser bei Raumtemperatur rückstandsfrei löslich ist.

[0047] TI bedeuten Gewichtsteile.

Beispiel 12:

[0048] 45 TI $Cr_2(SO_4)_3$, 15 TI synthetischer Gerbstoff A IV, 15 TI Glutarsäure, 15 TI $NaHCO_3$, sowie 10 TI MgO werden bei Raumtemperatur homogen vermischt. In einer Mischagglomerationsapparatur werden bei 60°C kontinuierlich 50 TI Nachgerbstoff B I zugegeben. Man erhält ein grünes, rieselfähiges Granulat, welches sich in Wasser bei 40°C rückstandsfrei löst.

Beispiel 13:

[0049] 20 TI Tara, 20 TI Mimosa, 20 TI synthetischer Gerbstoff A I, 30 TI Zusatzstoff C I sowie 10 TI $NaHCO_3$ werden bei Raumtemperatur homogen vermischt und bei 80°C mit 60 TI polymerem Nachgerbstoff B III versetzt. Die erhaltene Paste wird heiss extrudiert. Nach dem Abkühlen erhält man ein rieselfähiges, lagerstabiles Granulat.

Beispiel 14:

[0050] 40 TI synthetischer Gerbstoff A II, 35 TI Zusatzstoff C II, 10 TI Zusatzstoff C III sowie 15 TI Na-Acetat werden in 60 TI Wasser bei 80°C gelöst und anschliessend 100 TI polymerer Nachgerbstoff B II zugegeben. Man trocknet durch Wirbelschicht-Sprühgranulation bei 140 bis 150°C Zulufttemperatur und erhält ein feinkörniges, rieselfähiges Granulat.

Beispiel 15:

[0051] 50 TI synthetischer Gerbstoff A I, 10 TI Synthetischer Gerbstoff A IV, 30 TI Zusatzstoff C I sowie 10 TI NaHCO_3 werden bei Raumtemperatur intensiv vermischt und durch Zugabe von 30 TI polymerem Nachgerbstoff B III bei 80°C agglomeriert. Man erhält ein rieselfähiges Granulat, das in Wasser bei 45°C rückstandsfrei löslich ist.

Beispiel 16:

[0052] 20 TI synthetischer Gerbstoff A I, 10 TI synthetischer Gerbstoff A III, 20 TI synthetischer Gerbstoff A IV, 40 TI Zusatzstoff C II sowie 10 TI NaHCO_3 werden bei Raumtemperatur homogen vermischt. Bei 60°C werden in einer Mischagglomerationsapparatur kontinuierlich 50 TI polymerer Gerbstoff B II zugegeben. Man erhält ein rieselfähiges, lagerstables Granulat, das in Wasser bei Raumtemperatur rückstandsfrei löslich ist.

Beispiel 17:

[0053] 15 TI synthetischer Gerbstoff A I, 15 TI synthetischer Gerbstoff A III, 20 TI synthetischer Gerbstoff Leukotan® SD 1000 (Polyacrylsäure, Rohm and Haas) 40 TI Zusatzstoff C II sowie 10 TI NaHCO_3 werden bei Raumtemperatur homogen vermischt und anschließend bei 80°C 60 TI polymerer Nachgerbstoff B II zugegeben. Die erhaltene Paste wird bei 100°C extrudiert und liefert nach Abkühlen ein rieselfähiges Granulat.

Beispiele 18 - 20: Verwendung

Beispiel 18: Gerbung

[0054] Haut (Rind, Spaltstärke 2.5 mm) wird auf handelsübliche Weise entkälkt, gebeizt und mit einem Pickel aus 6 % Kochsalz, 0.5 % Ameisensäure und 1.0 % Schwefelsäure auf pH 2.8 eingestellt. Bei Raumtemperatur gibt man 9 % eines Produktes gemäß Beispiel 11 zu und gerbt 2 Stunden bei Raumtemperatur. Anschließend wird die Haut über Nacht alle 60 min für 5 min bewegt und die Temperatur langsam auf 45°C angehoben. Die Flotte wird abgelassen, das Leder gewaschen, und auf betriebsübliche Weise nachgegerbt, gefärbt, gefettet und fertiggestellt.

[0055] Das erhaltene Leder ist gegenüber handelsüblichen Vergleichsprodukten weicher und weist eine bessere Narbenfestigkeit auf, die Färbung ist egal.

Beispiel 19: Nachgerbung

[0056] Wet Blue (Rind, Spaltstärke 1,1 mm) wird im Fass bei 35°C in 100 % Flotte mit 7 % eines Produktes gemäß Beispiel 12 für 2 Stunden bewegt. Man wäscht, fettet bei 50°C in 100 % Flotte mit 7 % eines handelsüblichen synthetischen Fettes, fixiert durch portionsweise Zugabe von 2 % Ameisensäure und stellt auf betriebsübliche Weise fertig.

Beispiel 20: Nachgerbung

[0057] Wet Blue (Rind, Falzstärke 1.5 mm) wird im Faß durch Behandlung mit Oxalsäure in 200 % Flotte auf pH 3.5 eingestellt und die Flotte abgelassen. Anschließend gibt man bei 40°C 150 % Wasser sowie 12 % eines Mittels gemäß Beispiel 15 zu. Nach 60 min. wird 1 % Farbstoff zugegeben und 90 min bei 50°C gefärbt. Man fixiert durch portionsweise Zugabe von Ameisensäure, läßt die Flotte ab, wäscht, und stellt daß Leder auf übliche Weise fertig.

Patentansprüche

1. Feste Präparationen, enthaltend

- wenigstens eine Verbindung A), die in der Lage ist, die Schrumpfungstemperatur einer ungegerbten Blöße um wenigstens 10°C zu erhöhen, indem man die Blöße mit einer Verbindung A) in Wasser bei einer Temperatur von 20-50°C behandelt,
- wenigstens eine davon verschiedene polymere Verbindung B), wobei 10 bis 80 Gew.-% der Monomereinheiten einen oder mehrere $\text{C}_2\text{-C}_{40}$ -Alkylreste tragen und das Polymer B) 1 bis 10 mol/kg Säuregruppen, insbesondere Carbonsäure- und/oder Carboxylatgruppen enthält und gegebenenfalls

- weitere Zusatzstoffe C).

2. Feste Präparationen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Granulat vorliegen, vorzugsweise mit einer mittleren Korngröße von 0,5 bis 5 mm.

3. Feste Präparationen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung A) ausgewählt ist aus der Gruppe der mineralischen Gerbstoffe, Vegetabilgerbstoffe, aromatischen Syntane, Harzgerbstoffe.

4. Feste Präparationen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass ihre rückstandslose Wasserlöslichkeit oder Wasseremulgierbarkeit bei 20°C mehr als 50 g/l beträgt.

5. Feste Präparationen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung A) ein mineralischer Gerbstoff, vorzugsweise ein Salz des dreiwertigen Chroms ist.

6. Feste Präparationen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung A) ein aromatisches Syntan, insbesondere ein Kondensationsprodukt von Naphthalinsulfonsäure, Phenolsulfonsäure, Bishydroxyphenylsulfon und/oder Ditolylethersulfonsäure und Formaldehyd und/oder Harnstoff ist.

7. Feste Präparationen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die polymere Verbindung B) ausgewählt wird aus der Gruppe der Polyacrylate (B1) und Polyasparaginsäuren (B2).

8. Feste Präparationen gemäß Anspruch 1, enthaltend

45 bis 95 Gew.-%	wenigstens einer Verbindung A),
5 bis 50 Gew.-%	wenigstens einer Verbindung B) und
0 bis 50 Gew.-%	einen oder mehrere Zusatzstoffe C).

9. Feste Präparationen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie als weitere Zusatzstoffe C) Neutralisationsmittel, Dispergatoren, Entschäumer, Hydrophobiermittel und/oder Färbereihilfsmittel enthalten.

10. Feste Präparationen gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den verwendeten Neutralisationsmitteln um Alkalisalze von aromatischen Sulfonsäuren, schwachen anorganischen Säuren und/oder Mono- oder Dicarbonsäuren handelt.

11. Verfahren zur Herstellung von festen Präparationen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man zu der Verbindung A), gegebenenfalls in Mischung mit C) eine wässrige Lösung und/oder Suspension von B) gibt und gegebenenfalls während oder im Anschluß an die Zugabe von B) trocknet.

12. Verwendung der Präparationen nach Anspruch 1 zum Gerben und Nachgerben von Häuten oder Fellen.

13. Verfahren zur Herstellung von Leder oder Pelzen, dadurch gekennzeichnet, dass man vorbehandelte Häute oder Felle in wässriger Flotte mit einer festen Präparation gemäß Anspruch 1 behandelt.

14. Verfahren zur Herstellung von Leder oder Pelzen, dadurch gekennzeichnet, dass man vorgegerbtes Leder oder Pelze in wässriger Flotte mit einer festen Präparation gemäß Anspruch 1 behandelt.

15. Leder oder Pelze, hergestellt unter Verwendung einer festen Präparation gemäß Anspruch 1 oder erhältlich nach einem Verfahren gemäß den Ansprüchen 13 oder 14.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 01 10 0041

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.C1.7)
A	US 5 342 916 A (WEISER JUERGEN ET AL) 30. August 1994 (1994-08-30) * Spalte 1, Zeile 9 - Spalte 4, Zeile 45 * * Spalte 5, Zeile 45 - Spalte 6, Zeile 48 * * * Ansprüche 1,5,6; Beispiele 2,7,11; Tabellen 1,2 *	1,3,4,6, 7,9, 11-15	C14C3/20 C14C3/02
A	DE 39 31 978 A (CIBA GEIGY AG) 29. März 1990 (1990-03-29) * Seite 2, Zeile 3 - Seite 3, Zeile 62 * * Beispiele 1,2,5,6 *	1,3,5,6, 9,11-15	
A	US 4 526 581 A (PRENTISS WILLIAM C ET AL) 2. Juli 1985 (1985-07-02) * Spalte 3, Zeile 28 - Spalte 4, Zeile 58 * * * Beispiele 1,9 *	1,7-10, 12-15	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.C1.7)
			C14C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 26. April 2001	Prüfer Neugebauer, U
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)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 01 10 0041

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

26-04-2001

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5342916 A	30-08-1994	DE 4118007 A	03-12-1992
		BR 9202059 A	02-02-1993
		DE 59205728 D	25-04-1996
		EP 0520182 A	30-12-1992
		ES 2084212 T	01-05-1996
		JP 5155960 A	22-06-1993
		MX 9202535 A	01-12-1992
DE 3931978 A	29-03-1990	CH 676365 A	15-01-1991
		NL 8902407 A	17-04-1990
US 4526581 A	02-07-1985	AT 31326 T	15-12-1987
		AU 565853 B	01-10-1987
		AU 2401984 A	16-08-1984
		BR 8400366 A	12-02-1985
		CA 1203353 A	22-04-1986
		DE 3468046 D	21-01-1988
		EP 0118213 A	12-09-1984
		ES 529486 D	01-11-1985
		ES 8601311 A	16-02-1986
		IN 159885 A	13-06-1987
		JP 1755930 C	23-04-1993
		JP 4049880 B	12-08-1992
		JP 59147100 A	23-08-1984
		KR 8601769 B	21-10-1986
		MX 160937 A	21-06-1990
		PH 19189 A	23-01-1986
		ZA 8400406 A	27-03-1985

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82