(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) EP 1 118 682 B1

(12) # EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
17.12.2003 Patentblatt 2003/51

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

(21) Anmeldenummer: **01100041.1**

(22) Anmeldetag: **08.01.2001**

(54) **Gerbstoff-/Nachgerbstoffpräparationen**

Preparations of tanning/ retanning agents

Préparations d'agents de tannage/ retannage

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE TR

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

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
25.07.2001 Patentblatt 2001/30

(73) Patentinhaber: **Bayer Aktiengesellschaft**
51368 Leverkusen (DE)

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

(56) Entgegenhaltungen:
DE-A- 3 931 978
US-A- 4 526 581
US-A- 5 342 916

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 1 118 682 B1

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 C_2-C_{40}-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 Redispergierbarkeit 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 C_2-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).

[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),
15 bis 40 Gew.%	wenigstens einer Verbindung B) und

(fortgesetzt)

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 Ditolylethersulfonsäuren 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 Ditolylethersulfonsäuren 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 (C_1 - C_2) Amin-Bestandteilen mit 10 - 80 Gew.-% von hydrophoben Monomeren wie Alkenen, Allylestern, (Meth)Acrylsäureestern oder Acrylsäureamiden mit Amin-Bestandteilen, jeweils mit einer Kettenlänge von (C_3 - C_{40}), oder durch Polymerisation von Monomeren wie (Meth)Acrylsäure, Maleinsäureanhydrid oder (Meth)Acrylsäure-Estern mit (C_1 - C_2) Alkohol-Komponenten und anschließende partielle Veresterung oder Umesterung mit (C_2 - C_{40}) 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 (C_2 - C_{40}) 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 Fär-

bereihilfsmittel 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 Zugäbe 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 deutich 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:

Synthetischer Gerbstoff A II:

[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:

Synthetischer Gerbstoff A III:

[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:

[0039] 1 Mol Dicyanamid wird in Gegenwart von 0.1 Mol Natriumbisulfit und 50 Tl. Sulfitablauge 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.

Beispiel 5:

Flüssiger, polymerer Nachgerbstoff B I:

[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 B_2 (PAS 1)).

Beispiel 6:

Flüssiger, polymerer Nachgerbstoff B II:

[0041] Zu einer Lösung aus 600 g Maleinsäureanhydrid und 1000 g Diisobutylen in 1200 ml Toluol wird bei 75 - 95°C innerhalb von 4 Stunden kontinuierlich 24 g AIBN (Azoisobutyronitril) 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 (C_{12} - C_{18}) in 4.4 l 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.)

Beispiel 7:

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 Fliessgeschwindigkeit 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 Ditolylether 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 Tl $Cr_2(SO_4)_3$, 15 Tl synthetischer Gerbstoff A I, 15 Tl synthetischer Gerbstoff A IV, 20 Tl Zusatzstoff C II, 10 Tl Na_2CO_3 und 5 Tl $NaHCO_2$ werden bei Raumtemperatur homogen vermischt. Anschliessend versetzt may in einer Mischagglomerationsapparatur bei 90°C mit 40 Tl polymerem Nachgerbstoff B III. Man erhält ein grünes, rieselfähiges Granulat, welches in Wasser bei Raumtemperatur rückstandsfrei löslich ist.
[0047] Tl bedeuten Gewichtsteile.

Beispiel 12:

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

Beispiel 13:

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

Beispiel 14:

[0050] 40 Tl synthetischer Gerbstoff A II, 35 Tl Zusatzstoff C II, 10 Tl Zusatzstoff C III sowie 15 Tl Na-Acetat werden in 60 Tl Wasser bei 80°C gelöst und anschliessend 100 Tl 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 Tl synthetischer Gerbstoff A I, 10 Tl Synthetischer Gerbstoff A IV, 30 Tl Zusatzstoff C I sowie 10 Tl $NaHCO_3$

werden bei Raumtemperatur intensiv vermischt und durch Zugabe von 30 Tl 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 Tl synthetischer Gerbstoff A I, 10 Tl synthetischer Gerbstoff A III, 20 Tl synthetischer Gerbstoff A IV, 40 Tl Zusatzstoff C II sowie 10 Tl $NaHCO_3$ werden bei Raumtemperatur homogen vermischt. Bei 60°C werden in einer Mischagglomerationsapparatur kontinuierlich 50 Tl polymerer Gerbstoff B II zugegeben. Man erhält ein rieselfähiges, lagerstabiles Granulat, das in Wasser bei Raumtemperatur rückstandsfrei löslich ist.

Beispiel 17:

[0053] 15 Tl synthetischer Gerbstoff A I, 15 Tl synthetischer Gerbstoff A III, 20 Tl synthetischer Gerbstoff Leukotan® SD 1000 (Polyacrylsäure, Rohm and Haas) 40 Tl Zusatzstoff C II sowie 10 Tl $NaHCO_3$ werden bei Raumtemperatur homogen vermischt und anschliessend bei 80°C 60 Tl 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 egaler.

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 C_2-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, vorzugs-

weise 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.

Claims

1. Solid preparations comprising

   - at least one compound A), capable of raising the shrinkage temperature of an untanned pelt by at least 10°C on treatment of the pelt with a compound A) in water at a temperature of 20-50°C,

   - at least one different polymeric compound B) where 10 to 80% by weight of the monomer units bear one or more C_2-C_{40}-alkyl radicals and the polymer B) contains 1 to 10 mol/kg acid groups, especially carboxyl and/or carboxylate groups, and optionally

- further additives C).

2. Solid preparations according to Claim 1, **characterized in that** they are granular, preferably with an average particle size of 0.5 to 5 mm.

3. Solid preparations according to Claim 1, **characterized in that** the compound A) is selected from the group consisting of mineral tanning materials, vegetable tanning materials, aromatic syntans and resin tanning materials.

4. Solid preparations according to Claim 1, **characterized in that** their residueless water solubility or emulsifability at 20°C is more than 50 g/l.

5. Solid preparations according to Claim 1, **characterized in that** the compound A) is a mineral tanning material, preferably a salt of trivalent chromium.

6. Solid preparations according to Claim 1, **characterized in that** the compound A) is an aromatic syntan, especially a condensation product of naphthalenesulphonic acid, phenolsulphonic acid, bishydroxyphenyl sulphone and/or oxyditolnenesulphonic acid and formaldehyde and/or urea.

7. Solid preparations according to Claim 1, **characterized in that** the polymeric compound B) is selected from the group consisting of polyacrylates (B1) and polyaspartic acids (B2).

8. Solid preparations according to Claim 1, comprising

45 to 95% by weight	of at least one compound A),
5 to 50% by weight	of at least one compound B), and
0 to 50% by weight	of one or more additives C).

9. Solid preparations according to Claim 1, **characterized in that** they include neutralizers, dispersants, defoamers, hydrophobicizers and/or dyeing auxiliaries as further additives C).

10. Solid preparations according to Claim 9, **characterized in that** the neutralizers used are alkali metal salts of aromatic sulphonic acids, weak inorganic acids and/or mono- and dicarboxylic acids.

11. Process for producing solid preparations according to Claim 1, **characterized in that** the compound A) optionally in mixture with C) is admixed with an aqueous solution and/or suspension of B) and if necessary drying is carried out during or after the addition of B).

12. Use of the preparations according to Claim 1 for tanning and retanning hides or skins.

13. Process for producing leathers or furs, **characterized in that** pretreated hides or skins are treated with an aqueous preparation according to Claim 1 in an aqueous float.

14. Process for producing leathers or furs, **characterized in that** pretanned leather or furs are treated with a solid preparation according to Claim 1 in an aqueous float.

15. Leathers or furs produced using a solid preparation according to Claim 1 or obtainable by a process according to Claims 13 or 14.

Revendications

1. Préparations solides contenant

- au moins un composé A), qui est capable d'augmenter la température de retrait d'une peau non tannée d'au moins 10°C, dans lesquelles la peau est traitée avec un composé A) dans l'eau à une température de 20 - 50°C,
- au moins un composé polymère B) différent de celui-ci, dans lequel 10 à 80 % en poids des unités monomères portent un ou plusieurs restes alkyle en C_2-C_{40} et le polymère B) contient 1 à 10 moles/kg de groupes acides,

en particulier des groupes acides carboxyliques et/ou carboxylates et éventuellement
- des adjuvants additionnels C).

2. Préparations solides selon la revendication 1, **caractérisées en ce qu'**elles se présentent sous forme de granulat, de préférence avec une grosseur de particules moyenne de 0,5 à 5 mm.

3. Préparations solides selon la revendication 1, **caractérisées en ce que** le composé A) est choisi dans le groupe des agents de tannage minéraux, des agents de tannage végétaux, des syntanes aromatiques, des agents de tannage résineux.

4. Préparations solides selon la revendication 1, **caractérisées en ce que** leur solubilité dans l'eau sans résidu ou leur aptitude à donner des émulsions à 20°C est supérieure à 50 g/l.

5. Préparations solides selon la revendication 1, **caractérisées en ce que** le composé A) est un agent de tannage minéral, de préférence un sel de chrome trivalent.

6. Préparations solides selon la revendication 1, **caractérisées en ce que** le composé A) est un syntane aromatique, en particulier un produit de condensation d'acide naphtalènesulfonique, d'acide phénolsulfonique, de bishydroxyphénylsulfone et/ou d'acide ditolyléthersulfonique et de formaldéhyde et/ou une résine.

7. Préparations solides selon la revendication 1, **caractérisées en ce que** le composé polymère B) est choisi dans le groupe des polyacrylates (B1) et de l'acide polyasparaginique (B2).

8. Préparations solides selon la revendication 1, contenant
45 à 95 % en poids d'au moins un composé A),
5 à 50 % en poids d'au moins un composé B) et
0 à 50 % en poids d'un ou plusieurs adjuvants C).

9. Préparations solides selon la revendication 1, **caractérisées en ce qu'**elles contiennent comme adjuvants additionnels C) un agent de neutralisation, des dispersants, des agents démoussants, des imperméabilisants et/ou des auxiliaires de teinture.

10. Préparations solides selon la revendication 9, **caractérisées en ce que** les agents de neutralisation utilisés sont des sels alcalins d'acides sulfoniques aromatiques, des acides minéraux faibles et/ou des acides mono ou dicarboxyliques.

11. Procédé de préparation de préparations solides selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'**on ajoute au composé A), éventuellement en mélange avec C) une solution et/ou une suspension aqueuse de B) et éventuellement on sèche pendant ou à la suite de l'addition de B).

12. Utilisation des préparations selon la revendication 1 pour le tannage et le retannage de peaux ou de cuirs.

13. Procédé pour la préparation de cuirs ou de peaux, **caractérisé en ce qu'**on traite des peaux ou des cuirs prétraités dans un bain aqueux avec une préparation solide selon la revendication 1.

14. Procédé pour la préparation de cuirs ou de peaux, **caractérisé en ce qu'**on traite des peaux ou des cuirs prétraités dans un bain aqueux avec une préparation solide selon la revendication 1.

15. Cuirs ou peaux, préparés en utilisant une préparation solide selon la revendication 1 ou pouvant être obtenus selon un procédé selon les revendications 13 ou 14.