



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) **EP 1 297 188 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:  
**15.09.2004 Patentblatt 2004/38**

(21) Anmeldenummer: **01964997.9**

(22) Anmeldetag: **19.06.2001**

(51) Int Cl.7: **C14C 3/06, C14C 3/28**

(86) Internationale Anmeldenummer:  
**PCT/EP2001/006863**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:  
**WO 2002/000941 (03.01.2002 Gazette 2002/01)**

(54) **VERWENDUNG VON GALLUSSÄURE ZUR STABILISIERUNG VON CHROM-III GEGEN OXIDATION IN CHROMGEGERBTEM LEDER**

USE OF GALLIC ACID FOR STABILISING CHROME-III AGAINST OXIDATION IN CHROME-TANNED LEATHER

UTILISATION D'ACIDE GALLIQUE POUR LA STABILISATION DE CHROME III CONTRE L'OXYDATION DANS DU CUIR TANNE AU CHROME

(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: **28.06.2000 DE 10031548**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**02.04.2003 Patentblatt 2003/14**

(73) Patentinhaber: **Cognis Deutschland GmbH & Co. KG**  
**40589 Düsseldorf (DE)**

(72) Erfinder:  
• **CANDAR, Ali Volkan**  
**20020 Arese (IT)**

- **REETZ, Ivo**  
**Kücükyali, Istanbul (TR)**
- **ZORLUOGLU, Yonca**  
**81120 Icerenkoy, Istanbul (TR)**
- **PALMA HERRERO, Juan José**  
**08011 Barcelona (ES)**

(56) Entgegenhaltungen:  
**DE-A- 19 860 610**                      **US-A- 3 935 035**

- **HAUBER C ET AL: "Untersuchungen zur Entstehung und Vermeidung von Chromat in Leder" LEDER UND HÄUTEMARKT, UMSCHAU ZEITSCHRIFTENVERLAG, FRANKFURT, DE, Bd. 9, 1999, Seiten 25-30, XP001024706 ISSN: 0342-7641 in der Anmeldung erwähnt**

**EP 1 297 188 B1**

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).

**Beschreibung**

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Gallussäure zur Stabilisierung von Chrom-III gegen unerwünschte Oxidation in chromgegerbtem Leder.

**Stand der Technik**

[0002] Bekanntlich versteht man unter Gerbung einen mehrere Stufen umfassenden Prozeß, der dazu dient, das instabile, leicht verderbliche, der Fäulnis und Zersetzung unterworfenen Kollagen der von Haut und Haaren befreiten tierischen Haut dauerhaft zu konservieren.

[0003] Die zur Gerbung verwendeten Gerbstoffe bewirken dabei eine Vernetzung der Kollagenmoleküle der Haut und damit die Stabilisierung der kettenförmigen Strukturen des Hauteiweißes.

[0004] Jede Gerbung verläuft in mehrere Phasen, die zum Teil deutlich voneinander getrennt sind, zum Teil aber auch ineinander übergehen. In der Vorbereitungsphase wird die Hautsubstanz durch Weichen, Beizen, Äschern, Entkälken, Waschen, Pickeln, Vorgerben oder Konditionieren in den für den Prozeß erforderlichen Zustand gebracht. In der Transportphase wandert der Gerbstoff durch Diffusion zu den Bindungsstellen. Dabei ist das Transportmedium stets Wasser, wobei Zusätze von diffusionsbeschleunigenden Chemikalien möglich sind. Die Bindungsphase beginnt meist schon, bevor die Transportphase abgeschlossen ist. Transportphase und Bindungsphase können in gewissen Weise als "eigentliche" Gerbung verstanden werden. Üblicherweise erfolgt nach dem Einbringen der gerbenden Stoffe auch eine Nachbereitungsphase, die durch Vorgänge wie mechanische Bearbeitung, Neutralisieren, Nachgerbung, ggf. Färben, Fettung, Fixieren und Waschen gekennzeichnet ist.

[0005] Die Gerbung wird überwiegend als sogenannte Chromgerbung durchgeführt, bei der Salze des dreiwertigen Chroms (Chrom-III), zum Beispiel Chromsulfat, zum Einsatz kommen. Nach wie vor ist die Chromgerbung mit einem Anteil von über 80% die wichtigste Gerbart und auf Grund ihrer technischen Vorteile und vielseitigen Verwendbarkeit chromgegerbten Leders herrscht in der Fachwelt einhellig die Auffassung, daß sich in absehbarer Zukunft an der dominierenden Rolle der Chromgerbung nichts ändern wird.

[0006] In der Fachwelt entstand in jüngerer Vergangenheit eine Diskussion um eine mögliche Bildung von sechswertigem Chrom (Chrom-VI) in Leder. Anlaß dieser Diskussion waren Publikationen, in denen auf eine Bildung von Chrom-VI bei Einwirkung energiereicher Strahlung oder Wärme hingewiesen wurde:

- C.Hauber, H.P.Germann, "Untersuchungen zur Entstehung und Vermeidung von Chromat in Leder", Leder und Häutemarkt 1999, Seite 25-30
- Schill & Seilacher, "Trivalent chromium to hexavalent chromium?", Leather 1999 (Heft 12), Seite 33-34
- D.Graf, Dr. Boehme, "The influence of relative humidity of air during storage on the formation lowering of CR(VI) in chrome tanned leathers", World Leather 2000 (Mai), Seite 38-40

[0007] Da Chrom-VI toxisch und damit ein unerwünschter Schadstoff ist, widmet die Fachwelt Methoden zur Stabilisierung von Chrom-III gegen unerwünschte Oxidation große Aufmerksamkeit. Es besteht daher ein großes Bedürfnis, Verfahren bereitzustellen, durch die eine solche Stabilisierung gewährleistet ist bzw. Substanzen oder Zusammensetzungen bereitzustellen, die im Zuge der Lederherstellung in das Leder eingebracht werden und als stabilisierende Additive für Chrom-III wirken.

**Beschreibung der Erfindung**

[0008] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung hat darin bestanden, ein Verfahren zur Stabilisierung von Chrom-III in chromgegerbtem Leder bereitzustellen. Eine weitere Aufgabe hat darin bestanden, Substanzen oder Zusammensetzungen bereitzustellen, die im Zuge der Lederherstellung in das Leder eingebracht werden und als stabilisierende Additive für Chrom-III wirken.

[0009] Es wurde gefunden, dass Gallussäure, die genannte Aufgabe ausgezeichnet löst. Sie bewirkt eine effektive Stabilisierung von Chrom-III, ohne sich negativ auf die Anwendungseigenschaften des Leders auszuwirken.

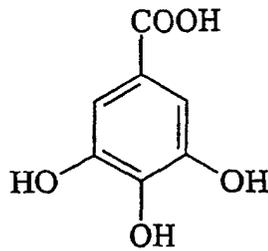
[0010] Es soll in diesem Zusammenhang betont werden, daß auch dieser letztgenannte Punkt für den Fachmann überraschend ist, da der Fachmann davon ausgeht, daß jedes Einbringen von Substanzen in das Ledergefüge dessen Eigenschaften - zum Teil sehr nachhaltig - ändert. Nach Untersuchungen der Anmelderin haben beispielsweise vegetabile Gerbstoffe einen gewissen Effekt im Hinblick auf eine Stabilisierung von Chrom-III, jedoch haben die mit vegetabilen Gerbstoffen nachbehandelten Leder signifikant schlechtere anwendungstechnische Eigenschaften: die so behandelten Leder weisen nämlich - im Vergleich zu Gallussäure - neben der geringeren Wirksamkeit der Chrom-III-Stabilisierung eine geringere Fülle und eine schlechtere Färbbarkeit auf.

[0011] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist zunächst die Verwendung von Gallussäure zur Stabilisierung von

Chrom-III gegen unerwünschte Oxidation in chromgegerbtem Leder.

[0012] Gallussäure kommt die folgende chemische Struktur zu:

5



10

15

[0013] Sie kann im Rahmen der vorliegenden Erfindung als solche oder in Form ihrer Salze eingesetzt werden.

[0014] Die Gallussäure kann erfindungsgemäß an beliebiger Stelle im Zuge der Lederherstellung eingesetzt werden. Es ist jedoch bevorzugt, Gallussäure im Zuge der Nachgerbung in chromgegerbtes Leder einzubringen.

20

[0015] Die Menge der Gallussäure richtet sich im wesentlichen nach der Menge des im Leder vorhandenen Chroms. Vorzugsweise setzt man Gallussäure in einer Menge ein, die 40 bis 50 Gew.% - Gesamtmenge von Gallussäure bezogen auf das bei der Gerbung ins Leder eingebrachte dreiwertige Chrom, wobei dieses Chrom als  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  berechnet wird - beträgt.

25

[0016] In einer weiteren Ausführungsform setzt man Gallussäure in Kombination mit Reduktionsmitteln ein. Unter Reduktionsmitteln sind Stoffe zu verstehen, die in der Lage sind, hexavalentes Chrom zu trivalentem Chrom zu reduzieren. Beispiele für geeignete Reduktionsmittel sind  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , Schichtsilikate,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  sowie Eisen-II-Salze.

30

[0017] In einer weiteren Ausführungsform setzt man die Gallussäure in Kombination mit Radikalfängern ein. Unter Radikalfängern sind Stoffe zu verstehen, die in der Lage sind, freie Radikale zu binden. Beispiele für geeignete Radikalfänger sind Vitamin C, Vitamin E, sterisch gehinderte Phenole sowie die dem Fachmann bekannten HALS-Verbindungen ("hindered amine light stabilizer").

35

[0018] Ein weiterer Erfindungsgegenstand ist ein Verfahren zur Behandlung von Leder, wobei man wet blue an einer beliebigen Stelle im Zuge der weiteren Bearbeitung zum fertigen Leder - vorzugsweise im Zuge der Nachgerbung - mit Gallussäure behandelt. Der dem Fachmann geläufige Ausdruck "wet blue" wird im Rahmen der Erfindung für chromgegerbte Häute verwendet, unabhängig davon, ob man diese Häute nach ihrer Herstellung direkt zum gebrauchsfertigen Leder weiterverarbeitet oder ob man kommerziell erhältliche chromgegerbte Häute, also wet blue im engeren Sinne, zu einem späteren Zeitpunkt zum gebrauchsfertigen Leder weiterverarbeitet.

[0019] Im Hinblick auf eine mögliche Mitverwendung von Reduktionsmitteln oder Radikalfängern gilt das bereits oben Gesagte.

40

## Beispiele

### Beispiel 1 (B1)

45

[0020] 1000 g Wet blue (Herkunft: Türkisches Rind, gegerbt mit 8% Chromgerbstoff) wurde mit 20 g Gallussäure nachgerbergt und anschließend mit einem Fischölsulfat gefettet.

[0021] Das so hergestellte Leder wurde hinsichtlich Weichheit und Fülle geprüft. Das Ergebnis kann Tabelle 1 entnommen werden.

Des weiteren wurde das Leder 24 Stunden bei 80 °C gealtert und anschließend auf seinen Gehalt an Chrom-VI untersucht. Das Ergebnis kann ebenfalls Tabelle 1 entnommen werden.

50

### Vergleichsbeispiel 1 (V1)

55

[0022] Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei jedoch auf die Zugabe der Gallussäure nach Beispiel 1 verzichtet wurde (Blindprobe). Das Ergebnis kann Tabelle 1 entnommen werden.

### Vergleichsbeispiele 2 bis 6 (V2 bis V6)

[0023] Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei anstelle der Gallussäure folgende vegetabilen Gerbstoffe eingesetzt wur-

den:

- V2) Quebracho
- V3) Tara
- V4) Kastanie
- V5) Valonea
- V6) Mimosa

[0024] Die Ergebnisse können Tabelle 1 entnommen werden.

Tabelle 1

| Versuch                            | Weichheit | Fülle | ppm Cr-VI* |
|------------------------------------|-----------|-------|------------|
| <b>Beispiel B1</b>                 | 9         | 6,5   | 1,5        |
| Vergleichsbeispiel V1 (Blindprobe) | 10        | 5,5   | 16,0       |
| Vergleichsbeispiel V2              | 8         | 7     | 9,2        |
| Vergleichsbeispiel V3              | 7         | 9     | 4,0        |
| Vergleichsbeispiel V4              | 8         | 7,5   | 5,5        |
| Vergleichsbeispiel V5              | 7         | 9     | 4,5        |
| Vergleichsbeispiel V6              | 8         | 7     | 8,0        |

\*) ppm Chrom-VI im gealterten Leder (bestimmt gemäß DIN 53314)

[0025] Aus Tabelle 1 geht hervor, daß das erfindungsgemäße Beispiel 1 im Hinblick auf den Gehalt an Chrom-VI den Vergleichsbeispielen - zum Teil sehr deutlich - überlegen ist. Als weitere positive Wirkung fällt auf, daß hinsichtlich Fülle und Weichheit des Leders das erfindungsgemäße Beispiel 1 nur unwesentlich von Vergleich 1, der Blindprobe, abweicht. Der Einsatz von vegetabilen Gerbstoffen (Vergleiche 2 bis 6) zeigt dagegen qualitativ schlechtere Ergebnisse bei Fülle und Weichheit des Leders.

### Individueller Stabilisierungstest

[0026] Untersuchungen der Anmelderin haben gezeigt, daß die Wirkung von Additiven zur Stabilisierung von Chrom-III im Leder durch eine in-vitro-Untersuchung simuliert werden kann, bei der man jeweils 0,5 g der zu prüfenden Testsubstanz für 30 Minuten bei 20 °C auf eine wäßrige Lösung, die 25 ppm Chrom-VI-Ionen enthält (hergestellt durch Lösen von Kaliumdichromat in Wasser), einwirken läßt und anschließend den Gehalt des Systems an Chrom-VI bestimmt. Die Ergebnisse dieses individuellen Stabilisierungstests können Tabelle 2 entnommen werden.

Tabelle 2

| Zugesetzte Testsubstanz   | ppm Chrom-VI |
|---------------------------|--------------|
| keine (Blindwert)         | 25           |
| acrylischer Nachgerbstoff | 25           |
| Kastanie                  | 5,5          |
| <b>Gallussäure</b>        | 1,5          |

### Patentansprüche

1. Verwendung von Gallussäure zur Stabilisierung von Chrom-III gegen Oxidation in chromgegerbtem Leder.
2. Verwendung nach Anspruch 1, wobei man die Gallussäure im Zuge der Nachgerbung in chromgegerbtes Leder einbringt.
3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, wobei man die Gallussäure in Kombination mit Reduktionsmitteln einsetzt.

## EP 1 297 188 B1

4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei man die Gallussäure in Kombination mit Radikalfängern einsetzt.
5. Verfahren zur Behandlung von Leder, **dadurch gekennzeichnet, daß** man wet blue an einer beliebigen Stelle im Zuge der weiteren Bearbeitung zum fertigen Leder mit Gallussäure behandelt.
6. Verfahren zur Behandlung von Leder, **dadurch gekennzeichnet, daß** man wet blue im Zuge der Nachgerbung mit Gallussäure behandelt.

### Claims

1. Use of gallic acid for stabilizing chromium-III against oxidation in chrome-tanned leather.
2. Use claimed in claim 1, **characterized in that** the gallic acid is introduced into chrome-tanned leather during retanning.
3. Use claimed in claim 1 or 2, **characterized in that** the gallic acid is used in combination with reducing agents.
4. Use claimed in any of claims 1 to 3, **characterized in that** the gallic acid is used in combination with radical traps.
5. A process for treating leather, **characterized in that** wet blue is treated with gallic acid at any stage of its subsequent processing to the finished leather.
6. A process for treating leather, **characterized in that** wet blue is treated with gallic acid during retanning.

### Revendications

1. Utilisation d'acide gallique pour la stabilisation du chrome III contre l'oxydation dans le cuir tanné au chrome.
2. Utilisation selon la revendication 1, dans laquelle on intègre l'acide gallique dans le cuir tanné au chrome au cours du retannage.
3. Utilisation selon la revendication 1 ou 2, dans laquelle on utilise l'acide gallique en combinaison avec des réducteurs.
4. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 3, dans laquelle on utilise l'acide gallique en combinaison avec des capteurs de radicaux.
5. Procédé de traitement du cuir, **caractérisé en ce qu'** on traite du wet-blue avec de l'acide gallique en un point quelconque au cours du traitement ultérieur aboutissant au cuir prêt à l'emploi.
6. Procédé de traitement du cuir, **caractérisé en ce qu'** on traite du wet-blue avec de l'acide gallique au cours du retannage.