



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) **EP 1 416 058 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:  
**06.05.2004 Patentblatt 2004/19**

(51) Int Cl.7: **C14C 3/04, C14C 3/20**

(21) Anmeldenummer: **03023286.2**

(22) Anmeldetag: **15.10.2003**

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

(30) Priorität: **28.10.2002 DE 10250112**

(71) Anmelder:  
• **Bayer Chemicals AG**  
**51368 Leverkusen (DE)**  
• **Rohm and Haas Company**  
**Philadelphia, Pennsylvania 19106 (US)**

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

• **Kaplan, Ahmet**  
**51373 Leverkusen (DE)**  
• **Markgraf, Kirsten, Dr.**  
**69469 Weinheim (DE)**  
• **Tegtmeyer, Dietrich, Dr.**  
**51467 Bergisch Gladbach (DE)**  
• **Whiteman, John D.**  
**Churchville, PA 18966 (US)**

(74) Vertreter: **Zobel, Manfred, Dr.**  
**Bayer AG,**  
**Bayer Chemical,**  
**Law & Patents,**  
**Patents and Licensing**  
**51368 Leverkusen (DE)**

(54) **Kondensationsprodukte zum Nachgerben von eisengegerbtem Leder**

(57) Verwendung von Kondensationsprodukten auf Basis von

- A) sulfonierten Aromaten,  
, B) Aldehyden und/oder Ketonen und gegebenenfalls  
C) einer oder mehreren Verbindungen, ausgewählt aus der Gruppe der nicht sulfonierten Aromaten, Harnstoff und Harnstoffderivaten,

zum Nachgerben von eisengegerbtem Leder, mit der

Maßgabe, dass der Gehalt an Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensat, und Kondensat auf Basis von Phenol und Formaldehyd bezogen auf die Gesamtmenge an Kondensationsprodukt kleiner als 25 Gew.-%, bevorzugt kleiner als 5 Gew.-% ist.

**EP 1 416 058 A1**

**Beschreibung**

**[0001]** Die Erfindung betrifft die Verwendung spezieller Kondensationsprodukte zum Nachgerben von eisengegerbtem Leder, ein Verfahren zum Nachgerben eisengegerbter Leder sowie entsprechende Kondensationsprodukte enthaltende Leder.

**[0002]** Das Gerben mit Eisen ist bereits bekannt vgl. Stather, Gerbereichemie und Gerbereitechnologie, Akademie Verlag, Berlin, 1957, 474-480; Heidemann E. et al., Möglichkeiten und Grenzen der Eisengerbung, Das Leder, 1990, 8-14; Balasubramanian S. et al., Iron Complexes as Tanning Agents, JALCA, 1997, 218-224.

**[0003]** Die beispielsweise in Heidemann (s.o.) eisengegerbten Leder wurden mit handelsüblichen Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensaten (TANIGAN® BN) bzw. Phenol-Kondensationsprodukten (BASYNTAN® DLX) nachgerberbt. Die so erhaltenen Leder lassen aber hinsichtlich ihrer Weichheit noch zu wünschen übrig (siehe Beispiel 7) und sind nicht für Möbelleder oder Automobil-Bezugsleder geeignet

**[0004]** Aufgabe der vorliegenden Erfindung war daher die Bereitstellung weicher eisengegerbter Leder.

**[0005]** Die Erfindung betrifft daher die Verwendung von Kondensationsprodukten auf Basis von

A) sulfonierten Aromaten,

B) Aldehyden und/oder Ketonen und gegebenenfalls

C) einer oder mehreren Verbindungen, ausgewählt aus der Gruppe der nicht sulfonierten Aromaten, Harnstoff und Harnstoffderivaten,

zum Nachgerben von eisengegerbtem Leder, mit der Maßgabe, dass der Gehalt an Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensat, und solchen auf Basis von Phenol und Formaldehyd bezogen auf die Gesamtmenge an Kondensationsprodukt kleiner als 25 Gew.-%, bevorzugt kleiner als 5 Gew.-% ist.

**[0006]** "Auf Basis von" bedeutet, dass das Kondensationsprodukt gegebenenfalls aus weiteren Reaktanden neben A, B und gegebenenfalls C hergestellt wurde. Vorzugsweise werden die Kondensationsprodukte im Rahmen dieser Anmeldung jedoch nur aus A, B und gegebenenfalls C.

**[0007]** Auf "Basis von Phenol und Formaldehyd" bedeutet, dass das Kondensat neben Phenol und Formaldehyd aus weiteren Reaktanden hergestellt wird, beispielsweise Phenolsulfonsäure und Harnstoff.

**[0008]** Unter "Nachgerbung" versteht man im Rahmen dieser Anmeldung die Nachbehandlung von eisengegerbtem Leder, um Farbe, Egalität, Weichheit, Fülle sowie das Verhalten gegen Wasser (Hydrophobie) zu optimieren und Gerbstoffe zu fixieren.

**[0009]** Bevorzugt ist das eisengegerbte Leder auch chromfrei.

**[0010]** Chromfrei im Sinne der vorliegenden Erfindung bedeutet nicht mit Chromsalzen gegerbt. Der maximale Anteil an Chrom, z.B. hervorgerufen durch natürliche Quellen von Cr-Anteilen in Tierhäuten bzw. chromhaltige Farbstoffe, in Leder beträgt weniger als 2000 ppm.

**[0011]** Für nicht mit Chrom-Farbstoff gefärbte Leder beträgt der maximale Anteil von Chrom im Leder vorzugsweise weniger als 100 ppm.

**[0012]** Das für die Nachgerbung eingesetzte Leder besitzt vorzugsweise eine Schrumpfungstemperatur von größer als 70°C, insbesondere größer als 75°C.

**[0013]** Das eisengegerbte Leder besitzt ebenfalls bevorzugt einen Eisengehalt von 1 bis 7 Gew.-%. Der Eisengehalt wird wie folgt bestimmt: Eine Probe des Leders wird zum Erhalt des Bezugsgewichtes bei 70 °C im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Anschließend wird bei 800 °C verascht, der Gehalt an Fe(III) mit einer handelsüblichen Methode nasschemisch bestimmt, und auf das Bezugsgewicht zurückgerechnet.

**[0014]** Der Eisengehalt resultiert dabei vorzugsweise aus der Gerbung mit Eisensalzen.

**[0015]** Bevorzugte Eisensalze sind solche des Eisen in der Oxydationsstufe +3, beispielsweise Eisenchlorid, Eisensulfat, basisches Eisensulfat sowie solche des Eisens in der Oxidationsstufe +2 wie Eisensulfat. Bezogen auf die eingesetzte Blöße beträgt die Menge an Fe(III) bzw. Fe(II) vorzugsweise von 0,3 bis 5 Gew.-%, insbesondere 1 bis 3 Gew.-%.

**[0016]** Die erfindungsgemäße Verwendung führt vorzugsweise zu Ledern mit einer Weichheit von größer als 15 Einheiten vorzugsweise größer 20, insbesondere größer 30, gemessen nach IUP/36, mit einem Messgerät ST 300 der Heights Design Produktion Ltd., Halifax, UK oder einem gleichwertigen Gerät.

**[0017]** Die erhaltenen Leder können zur Verbesserung der Oberflächeneigenschaften und physikalischen Echtheiten mit handelsüblichen Produkten und Maschinen mit einer polymeren Filmschicht zugerichtet werden, wie z. B. beschrieben von W. Wenzel in Aqueous Finishing of Leather, JALCA, 1991, 442 - 455.

**[0018]** Als sulfonierte Aromaten werden im Rahmen dieser Anmeldung auch sulfomethylierte Aromaten und Biarylsulfone verstanden. Bevorzugte sulfonierte Aromaten sind: Naphthalinsulfonsäuren, Phenolsulfonsäure, sulfonierte Ditolylether, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon, sulfoniertes Diphenylmethan, sulfoniertes Diphenyl, sulfoniertes Terphenyl oder Benzolsulfonsäuren.

**[0019]** Als Aldehyde und/oder Ketone kommen insbesondere aliphatische, cycloaliphatische sowie aromatische in Frage. Bevorzugt sind aliphatische Aldehyde, wobei besonders bevorzugt Formaldehyd sowie andere aliphatische Aldehyde mit 2 bis 5 C-Atomen in Frage kommen.

**[0020]** Als nicht sulfonierte Aromaten kommen beispielsweise Phenol, Kresol oder Dihydroxydiphenylmethan in Frage.

**[0021]** Als Harnstoffderivate können beispielsweise Dimethylolharnstoff, Melamin oder Guanidin genannt werden.

**[0022]** Phenol und Phenolderivate wie beispielsweise Phenolsulfonsäure, werden vielfach auch durch gleichzeitiges Einwirken von Formaldehyd und Harnstoff oder durch Dimethylolharnstoff verknüpft (DE-A 1 113 457). Sulfonierungsprodukte aromatischer Verbindungen werden (laut Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie Band 16 (4. Auflage) Weinheim 1979, S. 138) in der Regel, ohne die nicht umgesetzten Ausgangsverbindungen abzutrennen, allein oder gemeinsam mit weiteren Ausgangsverbindungen mit Formaldehyd kondensiert. Eine löslich machende Gruppe kann bei Phenolen auch durch Sulfomethylieren unter gleichzeitiger Einwirkung von Alkalihydrogensulfid und Formaldehyd zusammen mit der Kondensation eingeführt werden. Diese Sulfomethylierung ist z.B. in DE-A 848 823 beschrieben.

**[0023]** Weitere bevorzugte Kondensationsprodukte sind Kondensate von Ditolylethersulfosäure mit 4,4'-Dioxydiphenylsulfon, Phenolsulfonsäure mit Phenol und Harnstoff.

**[0024]** Besonders bevorzugte Kondensationsprodukte sind solche, die durch Kondensation von sulfonierten und gegebenenfalls nicht sulfonierten Aromaten mit aliphatischen Aldehyden, vorzugsweise Formaldehyd erhalten werden, wobei unter sulfonierten Aromaten insbesondere keine sulfomethylierten Aromaten verstanden werden.

**[0025]** Solche Kondensationsprodukte werden vorzugsweise durch Kondensation von sulfoniertem Phenol und/oder 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon mit Formaldehyd erhalten.

**[0026]** Das bei der Kondensation bevorzugt erhaltene Kondensationsprodukt besitzt vorzugsweise einen Kondensationsgrad von 2 bis 150, vorzugsweise von 2 bis 20 und vorzugsweise einen bevorzugtes mittleres als Zahlenmittel bestimmtes Molekulargewicht von 500 bis 35 000 g/mol. Besonders bevorzugte Kondensationsprodukte weisen ein Molekulargewicht von kleiner 3 000 g/mol auf.

**[0027]** Besonders bevorzugt ist das erfindungsgemäße Verfahren, wenn die Kondensationsprodukte aus

- A) sulfonierten Aromaten,
- B) Formaldehyd und gegebenenfalls
- C) nicht sulfonierten Aromaten

hergestellt worden sind.

**[0028]** Die Kondensation läuft im allgemeinen bei pH-Werten von -1 bis 9 ab. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform erfolgt die Kondensation von sulfonierten und gegebenenfalls nicht sulfonierten Aromaten, wobei die Aromaten keine Hydroxygruppen tragen, mit Aldehyden und/oder Ketonen, insbesondere einem Aldehyd, vorzugsweise Formaldehyd und gegebenenfalls Harnstoff bzw. Harnstoffderivaten, im sauren pH-Bereich. Die Kondensation von sulfonierten Aromaten, die Hydroxygruppen tragen, mit einem Aldehyd, insbesondere mit Formaldehyd, erfolgt bevorzugt bei pH 6 - 8. Die Kondensationsprodukte liegen vorzugsweise als Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalze oder als Gemische davon vor. Besonders bevorzugte Salzformen sind die Na-, K-, Li-, NH<sub>4</sub>-, Ca-, Mg- oder NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>R<sub>4</sub>-Salze, wobei

**[0029]** R<sub>1</sub> bis R<sub>4</sub> gleich oder verschiedene C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl oder C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylreste oder H bedeuten.

**[0030]** Vor oder nach erfolgter Kondensation kann die gegebenenfalls aus der vorangegangenen Sulfonierung des Aromaten stammende und/oder die bei der Kondensationsreaktion verwendete Säure vorzugsweise ganz oder teilweise neutralisiert werden. Nach erfolgter Kondensation wird vorzugsweise ein pH von 3 bis 8 eingestellt. Der pH-Wert wird vorzugsweise so eingestellt, dass eine 1 %ige Lösung den angegebenen pH-Wert besitzt. Dazu wird insbesondere eine anorganische Base wie beispielsweise NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, KOH, LiOH, NH<sub>4</sub>OH eingesetzt.

**[0031]** Die Sulfonierung der Aromaten zur Herstellung der oben genannten sulfonierten Aromaten erfolgt dabei in der Regel nach allgemein bekannten Verfahren, wie sie beispielsweise in DE-A 29 34 980 beschrieben sind. Als geeignete Sulfonierungsmittel können beispielsweise Chlorsulfonsäure, Amidosulfonsäure, Oleum sowie Schwefelsäure verwendet werden.

**[0032]** Vorzugsweise wird die dabei erhaltene Reaktionsmischung für die nachfolgende Kondensation eingesetzt, ohne dass eine Zwischenisolierung des sulfonierten Aromaten erfolgt. Die Reaktionsmischung wird vorzugsweise eingesetzt, ohne dass die nicht sulfonierten Aromaten abgetrennt werden.

**[0033]** Besonders bevorzugte Kondensationsprodukte sind solche auf Basis von

- A) Phenolsulfonsäure und gegebenenfalls andere sulfonierte Aromaten, insbesondere Arylsulfone,
- B) Formaldehyd und gegebenenfalls
- C) einer oder mehreren Verbindungen, ausgewählt aus der Gruppe der nicht sulfonierten Aromaten, Harnstoff und

Harnstoffderivaten.

**[0034]** Ganz besonders bevorzugt sind solche Kondensationsprodukte auf Basis von den oben genannten Komponenten A) und B).

**[0035]** Besonders bevorzugt wird weiterhin als Komponente

- A) Phenolsulfonsäure und Bishydroxyphenylsulfon,
- B) Formaldehyd und gegebenenfalls
- C) Harnstoff.

**[0036]** Das molare Verhältnis von Phenolsulfonsäure und Bishydroxyphenylsulfon (Diphenolsulfon) beträgt vorzugsweise 80:20 bis 10:90, insbesondere 50:50 bis 20:80.

**[0037]** Die Mischung aus Phenolsulfonsäure und Bishydroxyphenylsulfon wird vorzugsweise mit 0,2 bis 2,0 mol-Äquivalente Formaldehyd pro aromatisches Monomer, insbesondere 0,3 bis 1,0 mol-Äquivalente umgesetzt.

**[0038]** Die Menge des eingesetzten Kondensationsproduktes zum Nachgerben beträgt vorzugsweise 1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das eisengegerbte Leder.

**[0039]** Die Erfindung betrifft ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung von Leder, insbesondere von Leder mit einer Weichheit von größer 15 Einheiten gemäß IUP/36 bei bevorzugt größer als 20 Einheiten, dadurch gekennzeichnet, dass man ein eisengegerbtes Leder mit einem Kondensationsprodukt auf Basis von

- A) sulfonierten Aromaten,
- B) Aldehyden und/oder Ketonen und gegebenenfalls
- C) einer oder mehreren Verbindungen, ausgewählt aus der Gruppe der nicht sulfonierten Aromaten, Harnstoff und Harnstoffderivaten,

nachgerbt, mit der Maßgabe, dass der Gehalt an Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensat und Kondensaten auf Basis von Phenol und Formaldehyd, bezogen auf die Gesamtmenge an Kondensationsprodukt, kleiner als 25 Gew.-%, bevorzugt kleiner als 5 Gew.-% ist.

**[0040]** Die bevorzugten obigen Ausführungsformen für die Kondensationsprodukte gelten auch für das erfindungsgemäße Verfahren.

**[0041]** Die Eisengerbung erfolgt im Allgemeinen so, dass man die gepickelte Blöße mit einem Eisensalz behandelt. Als mögliche Eisensalze kommen die oben angegebenen in Frage.

**[0042]** Die Gerbung erfolgt vorzugsweise in Wasser bei einer Temperatur von 0 - 60 °C, bevorzugt 20 - 37 °C.

**[0043]** Nach Zugabe der Eisensalze für die Gerbung sollte die Gerbflotte einen pH von 1.0 bis 3.2, bevorzugt von 1.4 bis 2.5 aufweisen. Nach einer angemessenen Zeit zur Penetration von 30 min. bis 24 h, bevorzugt 1 h bis 6 h, wird der pH der Gerbflotte zur Fixierung der Eisensalze angehoben. Hierzu wird eine basische Verbindung, z. B. Natrium-Hydroxid, -Carbonat, -Bicarbonat, -Formiat, Calcium-Carbonat oder Magnesiumoxid verwendet. Ein pH Bereich von 3.0 bis 6.0, bevorzugt 3.1 bis 4.0 sollte vorzugsweise erreicht werden.

**[0044]** Das so erhaltene Eisen-gegerbte Leder besitzt eine Schrumpftemperatur von größer als 70°C, vorzugsweise größer als 75°C. Außerdem besitzt es eine einheitliche Gelbfarbe. Es kann beispielsweise mechanisch nachbehandelt werden beispielsweise durch Abwelken, Falzen usw. auf herkömmlichen Gerbereimaschinen.

**[0045]** Bevorzugt erfolgt das Verfahren dadurch, dass man die zu gerbende Blöße von der Eisengerbung sauer vorbehandelt, insbesondere mit einer organischen Polycarbonsäure.

**[0046]** Die bevorzugt eingesetzten gepickelten Blößen für die Eisengerbung werden vorzugsweise sauer vorbehandelt, insbesondere bei einem pH-Wert von 2-5, besonders bevorzugt bei 3-4. Bei dieser sauren Vorbehandlung wird vorzugsweise entkalkte und gebeizte Blöße eingesetzt.

**[0047]** Besonders kommen für das Pickeln zum Einsatz Verbindungen wie Carboxysäuren wie Ameisensäure, Essigsäure oder Oxalsäure oder anorganische Säuren wie Schwefelsäure oder saure Salze der Schwefelsäure oder Mischungen davon.

**[0048]** Es hat sich herausgestellt, dass die Zugabe von di- oder polyfunktionellen Carbonsäuren beispielsweise polymere oder nicht-polymere Verbindungen, bei der sauren Vorbehandlung besonders die Eigenschaften des Leders positiv beeinflussen.

**[0049]** Besonders bevorzugte nicht-polymere Säuren sind difunktionelle Carbonsäuren wie Bernsteinsäure, Maleinsäure, Glutarsäure und/oder Adipinsäure; trifunktionelle Carbonsäuren wie Zitronensäure oder polymere Carbonsäuren wie (co)-polymerisierte Produkte unter Verwendung von (Meth)acrylsäure, Maleinsäure oder Itakonsäure oder deren Derivate.

**[0050]** Diese Säuren werden vorzugsweise in einer Menge von 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die eingesetzte Blöße eingesetzt, insbesondere 1-4 Gew.-%.

**[0051]** Bevorzugt verläuft die saure Vorbehandlung so, dass zu der eingesetzten Blöße Pickel in einer Menge gegeben werden, so dass der pH-Wert der gebeizten Blöße auf einen Wert von 2-5, insbesondere auf 3-4 reduziert wird. Die Pickelverbindungen werden vorzugsweise zur Blöße in einer Gerbtrommel in wässriger Lösung gegeben. Dies geschieht im allgemeinen bei einer Temperatur von 0 bis 60°C, insbesondere bei 20 bis 37°C. Es wird vorzugsweise

5

10 min. bis 24 h, insbesondere 30 min. bis 2 h vorbehandelt.

**[0052]** Besonders bevorzugt wird der sauren Vorbehandlung noch ein Fettungsmittel zugesetzt.

**[0053]** Für diesen Einsatz bevorzugte Fettungsmittel sind als Emulsion oder Lösung in Wasser stabil gegenüber tiefen pH-Werten und hohen Elektrolyt-Konzentrationen. Sie bestehen z. B. aus sulfonierten, sulfatierten oder sulfitierten Fetten, das sind z. B. langkettige Alkane, Alkohole, Carbonsäuren oder Ester natürlichen oder synthetischen Ursprungs, z. B. Fischöle, Klauenöle, Pflanzenöle oder synthetische Öle. Eine weitergehende Beschreibung solcher Fettungsmittel findet sich bei R. P. Daniels in Fatliquoring and Softening Agents, World Leather, 2001, 68 - 70.

10

**[0054]** Zur Vorbereitung für den Nachgerbprozess wird der Wassergehalt des eisengegerbten Leders bevorzugt durch Abwelken reduziert, und anschließend die Dicke des Leders wenn nötig durch Falzen korrigiert.

**[0055]** Der Nachgerbprozess findet bevorzugt in einem Gerbfass in wässriger Flotte bei einer Temperatur von 0 bis 70 °C, besonders von 20 bis 50 °C statt und umfasst optional außer den erfindungsgemäßen Kondensationsprodukten weitere Hilfsmittel wie z.B. Polymere, Fettungsmittel, Farbmittel, Säuren und Basen.

15

**[0056]** Für diesen Einsatz bevorzugte Fettungsmittel sind z. B. sulfonierte, sulfatierte oder sulfitierte Fette, das sind z. B. langkettige Alkane, Alkohole, Carbonsäuren oder Ester natürlichen oder synthetischen Ursprungs, z. B. Fischöle, Klauenöle, Pflanzenöle oder synthetische Öle.

20

**[0057]** Bei den Farbstoffen handelt es sich i.a. um in der Lederanwendung gängige wasserlösliche Farbstoffe, z. B. solche aus den Gruppen der Säurefarbstoffe, Direktfarbstoffe, Metallkomplexfarbstoffe oder substantiven Farbstoffe.

**[0058]** Bei den für die Anwendung bevorzugten Polymeren handelt es sich um hochmolekulare wasserlösliche oder in Wasser dispergierbare Produkte z. B. aus der (Co-)Polymerisationsreaktion ungesättigter Säuren und deren Derivate mit z. B. füllender oder fettender Wirkung auf Leder.

25

**[0059]** Säuren und Basen dienen zur Veränderung des pH-Wertes der wässrigen Flotte um die Penetrationseigenschaften der eingesetzten Verbindungen zu beeinflussen bzw. diese zu fixieren.

**[0060]** Die erfindungsgemäß verwendeten Kondensate werden dabei vorzugsweise in 20 bis 1000, bevorzugt 50 bis 200 % wässriger Flotte bezogen auf Gewicht des eingesetzten Leders in einen pH Bereich von 3.0 bis 8.0, bevorzugt 3.5 bis 6.5 angewendet. Die Zugabe von 1 - 20 %, bevorzugt 2 - 10 % der Produkte kann dabei in einem oder auch mehreren Schritten erfolgen. Weitere eingesetzte Hilfsmittel können ebenfalls in einem oder mehreren Schritten zugegeben werden, zusammen mit oder getrennt von den erfindungsgemäßen Produkten.

30

**[0061]** Der Nachgerbprozess wird dabei in 1 - 48 h durchgeführt, bevorzugt in 1.5 - 24 h, besonders in 2 - 8 h.

**[0062]** Der Ablauf eines Nachgerbprozesses soll durch die Beispiele 7 - 9 verdeutlicht werden, ist aber keineswegs auf diese beschränkt.

35

**[0063]** Die Erfindung betrifft weiterhin Leder mit einem Eisengehalt von 1 bis 7 Gew.%, dadurch gekennzeichnet, dass es wenigstens ein Kondensationsprodukt auf Basis von

A) sulfonierten Aromaten,

B) Aldehyden und/oder Ketonen und gegebenenfalls

40

C) einer oder mehreren Verbindungen, ausgewählt aus der Gruppe der nicht sulfonierten Aromaten, Harnstoff und Harnstoffderivaten,

enthält, mit der Maßgabe, dass der Gehalt an Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensat und solche Kondensate auf Basis von Phenol und Formaldehyd, bezogen auf die Gesamtmenge an Kondensationsprodukt kleiner als 25 Gew.-%, bevorzugt kleiner als 5 Gew.-% ist.

45

**[0064]** Das erfindungsgemäße Leder hat vorzugsweise eine Weichheit von größer als 15 Einheiten gemessen gemäß IUP/36, bevorzugt größer als 20, insbesondere größer als 30 Einheiten.

### Beispiele

50

#### **[0065]**

1. Kondensationsprodukt A

Phenolsulfonsäure und Bishydroxyphenylsulfon werden im Molverhältnis von 1:3 in wässriger Lösung bei pH 6 - 9 mit 2 mol Formaldehyd bei 100 - 120°C kondensiert, mit Schwefelsäure auf pH 3.5 und mit Phthalsäure auf Säurezahl (SZ) 120 eingestellt und getrocknet.

55

2. Kondensationsprodukt B

**EP 1 416 058 A1**

Phenolsulfonsäure (65 % Lösung) Natriumsalz wird im Molverhältnis 2.5:1 mit Bishydroxyphenylsulfon (55 % Suspension) vermischt. Zu der heißen Mischung gibt man 2.5 equiv. Formaldehyd (30 % Lösung) und kondensiert für 3 h bei 112 - 115°C. Das Rohkondensat wird mit Adipinsäure auf Säurezahl 100 eingestellt und getrocknet.

5 3. Kondensationsprodukt C (Vergleichsbeispiel analog Tanigan® BN)  
Naphthalin wird mit 1.4 Äquivalenten H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 145°C für 2 h sulfoniert. Ein Gemisch aus 1000 g der so erhaltenen Naphthalinsulfonsäuren, 800 g Bishydroxyphenylsulfon und 250 ml Formaldehyd-Lösung 37 % wird bei 100 - 120°C für 3 h kondensiert. Das erhaltene Produkt wird mit Natronlauge und Phthalsäure auf pH 3.5 und SZ 80 eingestellt und sprühgetrocknet. (DE-A-10 002 048, Beispiel 1).

10 4. Kondensationsprodukt D (Vergleichsbeispiel)  
Naphthalin wird mit 1.4 Mol H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 3 h bei 145°C sulfoniert, mit 0.66 Mol Formaldehyd 3 h kondensiert, abgekühlt, mit Natronlauge und Glutarsäure auf pH 3.5 und SZ 50 gestellt und sprühgetrocknet. (DE-A-10 002 048, Beispiel 3).

15 5. Kondensationsprodukt E (Vergleichsbeispiel analog Basyntan® DLX)  
Das Kondensationsprodukt aus der stark sauren Umsetzung von 1 mol Phenol mit 0.5 mol Schwefelsäure, 1 mol Harnstoff und 0.9 mol Formaldehyd bei 100-110°C wird mit 0.2 mol Natronlauge abgepuffert. Das so erhaltene Zwischenprodukt wird mit weiteren 0.8 mol Phenol und 1.2 mol Formaldehyd kondensiert, abgekühlt, mit Natronlauge, Ameisensäure und Phthalsäure auf pH 3.5 und SZ 80 gestellt und sprühgetrocknet.

20 6. Gerbprozess A, Gerbung mit Eisensalzen unter Verwendung eines Fettungsmittels. Ausgangsprodukt gespaltene Rindsblöße, 3.0 mm. Alle Mengenangaben beziehen sich auf Blößengewicht.

	%	Produkt	°C	Zeit Min	Bemerkung
		Spülen	35		
	100	Entkalkung, Wasser	35		
	2.0	Ammoniumsulfat			
	0.3	Natriumbisulfid		10	
	0.2	Emulgator (ethoxylierte Fettsäure)			
	1.1	Beize Beizenzym (Protease)		90	pH: 9.1
					Flotte ab
		Spülen	20		
	20	Vorbehandlung, Wasser	20		
	6.0	Pickel Natriumchlorid		5	°Bé: >6
	0.3	Konservierungsmittel (Wirkstoff CMK)			
	4.0	Fettungsmittel (Basis sulfatierte synthetische Öle)			
	3.0	Methacrylsäure Kopolymer			
	1.0	Adipinsäure		480	pH: 4.6
	1.0	Ameisensäure 85 % 1:10		15	
	0.5	Schwefelsäure		60	pH: 3.4

EP 1 416 058 A1

(fortgesetzt)

	%	Produkt	°C	Zeit Min	Bemerkung
5					
	13.5	Basisches Eisen(III)sulfat 45%		120	pH: 1.7; Penetration
	100	Wasser			
10					
	2.0	Natriumformiat		30	pH: 2.3
	0.7	Magnesiumoxid		30	pH: 3.0
	0.7	Magnesiumoxid		30	pH: 4.2
15					
		Wasser			

7. Gerbprozess B Gerbung mit Eisensalzen ohne Verwendung eines Fettungsmittels; Ausgangsprodukt gespaltene Rindsblöße, 2.5 mm. Alle Mengenangaben beziehen sich auf Blößengewicht.

	%	Produkt	°C	Zeit Min	Bemerkung
25		Wasser	35		
	100	Wasser	35		
	2.0	Ammoniumsulfat			
30					
	0.3	Natriumbisulfit		10	
	0.2	Emulgator (ethoxylierte Fettsäure)			
	1.1	Beizenzym (Protease)		90	pH: 9.1
35					Flotte ab
		Wasser	20		
	20	Wasser	20		
40					
	6.0	Natriumchlorid		5	°Bé: >6
	0.3	Konservierungsmittel (Wirkstoff CMK)			
	2.5	Glutarsäure		60	pH: 4.4
45					
	1.0	Ameisensäure 85 % 1:10		15	
	0.5	Schwefelsäure		60	pH: 3.4
50					
	6	Eisen(III)sulfat		120	pH: 1.7; Penetration
	100	Wasser			
55					
	1.1	Soda 1:10		30	pH:2.0
	1.1	Soda 1:10		30	pH: 2.7

EP 1 416 058 A1

(fortgesetzt)

	%	Produkt	°C	Zeit Min	Bemerkung
5	1.1	Soda 1:10		30	pH: 3.3
		Spülen			

8. Gerbprozess C, Nachgerbung, Vergleich verschiedener Nachgerbstoffe in einer Modellrezeptur. Ausgangsprodukt gefalztes, eisengegerbtes Leder, Stärke 1.4 mm. Alle Mengenangaben beziehen sich auf Falzgewicht.

	Menge		Produkt	Zeit	Bemerkung
15	200,0	%	Wasser 20°C	10 min	ablassen
	100,0	%	Wasser 40°C		
20	1,0	%	Natriumformiat		
	2,0	%	Natriumbicarbonat	1 Std	
	0,7	%	Natriumbicarbonat	ü.Nacht	
25			Flotte ab		
	100,0	%	Wasser		ablassen
30	5,0	%	Nachgerbstoff A - E		100%ig
				2 Std.	
			Flotte ab, Trocknen		

Vergleich der Leder aus Gerbprozess C, Dicke 1.3 - 1.5 mm:

Probe	erfindungsgemäß		Vergleichsbeispiele			
	A	B	C	D	E	
40	Weichheit, subjektiv	sehr weich	weich	hart	hart	hart
	Weichheit IUP/36	21	16	9	10	8
	Fülle	voll	voll	weniger voll	leer	leer
45	Farbe	hell beige	beige, rötlich	beige	braun	beige, gelblich

Objektiver Weichheits-Test gemäß IUP/36 des BLC Leather Technology Center mit Messgerät ST 300 der Heights Design Produktion Ltd., Halifax, UK

Bewertung: die erfindungsgemäß hergestellten Leder sind nicht nur deutlich weicher als die Vergleichsbeispiele, sondern weisen auch bezüglich Fülle (möglichst voll) und Färbung (möglichst hell) Vorteile auf.

9. Gerbprozess D: Nachgerbung basierend auf gefalztes Leder aus Gerbprozess B (Rind, Dicke 1.1 mm) unter Verwendung des erfindungsgemäßen Produktes aus Beispiel 1 zur Herstellung eines Automobilleders. Alle Mengenangaben beziehen sich auf Falzgewicht.

EP 1 416 058 A1

5

10

15

20

25

30

35

	%	Produkt	°C	Zeit Min	Bemerkung
Waschen	200	Wasser	40	15	
					Flotte ab
Neutralisation	100	Wasser	20		
	1.0	Natriumbicarbonat			
	2.0	Nachgerbstoff (Beispiel 1)		30	
	4.0	Synthetisches Fettungsmittel		60	pH 5.2
					Flotte ab
Nachgerbung	100	Wasser	20		
Fettung	5.0	Synthetisches Fettungsmittel			
Färbung	4.0	Harzgerbstoff		30	
	1.0	Kastanie			
	5.0	Nachgerbstoff (Beispiel 1)			
	2.0	Farbstoff Schwarz		60	
	100	Wasser	50	5	
	2.0	Synthetisches Fettungsmittel:4			
	2.0	Sulfatiertes Fischöl 1:4		30	
	1.0	Nachgerbstoff (Beispiel 1)		60	pH 5.2
Fixierung	1.0	Ameisensäure 1: 10		15	
	1.5	Ameisensäure 1:10		30	pH 3.7
					Flotte ab
Spülen		Wasser	20	5	
					Flotte ab

40

Das so erhaltene tiefschwarz durchgefärbte Leder wird spannetrocknet, klimatisiert, gestollt und gemillt. Weichheit gemäß IUP/36: 40 Einheiten

45

10. Gerbprozess D: Nachgerbung basierend auf gefalztes Leder aus Gerbprozess A (Rind, Dicke 1.6 mm) unter Verwendung der erfindungsgemäßen Produkte aus Beispiel 1 und 2 zur Herstellung eines sehr weichen Möbel-Nappa. Alle Mengenangaben beziehen sich auf Falzgewicht.

50

55

	%	Produkt	°C	Zeit Min	Bemerkung
Waschen	200	Wasser	40	15	
					Flotte ab
Neutralisation	100	Wasser	40		
	2.0	Natriumbicarbonat			
	2.0	Nachgerbstoff (Beispiel 2)		30	
	3.0	Sulfatiertes Fischöl		60	pH 6.2

# EP 1 416 058 A1

(fortgesetzt)

5  
10  
15  
20  
25  
30

	%	Produkt	°C	Zeit Min	Bemerkung
					Flotte ab
	100	Wasser	30		
	3.0	Sulfatiertes Fischöl			
	3.0	Synthetisches Fettungsmittel			
	4.0	Harzgerbstoff		60	
	5.0	Nachgerbstoff (Beispiel 1)			
	2.0	Farbstoff Blau		60	
	100	Wasser	50	5	
	2.0	Synthetisches Fettungsmittel:4			
	2.0	Sulfatiertes Fischöl 1:4		30	
	2.0	Nachgerbstoff (Beispiel 2)		60	pH 5.5
	1.2	Ameisensäure 1:10		15	
	1.5	Ameisensäure 1:10		30	pH 3.6
					Flotte ab
		Spülen	20	5	
					Flotte ab

**[0066]** Das so erhaltene brilliant blaue Leder wird hängegetrocknet, klimatisiert, gestellt und gemillt. Weichheit gemäß IUP/36: 55 Einheiten

## Patentansprüche

1. Verwendung von Kondensationsprodukten auf Basis von

- A) sulfonierten Aromaten,
- B) Aldehyden und/oder Ketonen und gegebenenfalls
- C) einer oder mehreren Verbindungen, ausgewählt aus der Gruppe der nicht sulfonierten Aromaten, Harnstoff und Harnstoffderivaten,

zum Nachgerben von eisengegerbtem Leder, mit der Maßgabe, dass der Gehalt an Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensat, und Kondensat auf Basis von Phenol und Formaldehyd bezogen auf die Gesamtmenge an Kondensationsprodukt jeweils kleiner als 25 Gew.-%, bevorzugt kleiner als 5 Gew.-% ist.

2. Verwendung gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein Leder mit einer Weichheit von größer 15 Einheiten, gemessen nach IUP/36, erhalten wird.

3. Verwendung gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** zum Nachgerben ein Kondensationsprodukt auf Basis von

- A) Phenolsulfonsäuren und gegebenenfalls andere sulfonierte Aromaten, insbesondere Arylsulfon,
- B) Formaldehyd und gegebenenfalls

## EP 1 416 058 A1

C) einer oder mehreren Verbindungen, ausgewählt aus der Gruppe der nicht sulfonierten Aromaten, Harnstoff und Harnstoffderivaten.

5 4. Verwendung gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** zum Nachgerben ein Kondensationsprodukt auf Basis von

- 10 A) Phenolsulfonsäure und Bisphydroxyphenylsulfon und  
B) Formaldehyd und gegebenenfalls  
C) Harnstoff

eingesetzt wird, wobei das Verhältnis von Phenolsulfonsäure zu Bisphydroxyphenolsulfon vorzugsweise 80:20 bis 10:90, bevorzugt 50:50 bis 20:80 beträgt.

15 5. Verwendung gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Kondensationsprodukt in einer Menge von 1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das eisengegerbte Leder, eingesetzt wird.

20 6. Verfahren zur Herstellung von Leder, insbesondere Leder mit einer Weichheit von größer als 15 Einheiten gemäß IUP/36, **dadurch gekennzeichnet, dass** man ein eisengegerbtes Leder mit einem Kondensationsprodukt auf Basis von

- 25 A) sulfonierten Aromaten,  
B) Aldehyden und/oder Ketonen und gegebenenfalls  
C) einer oder mehreren Verbindungen, ausgewählt aus der Gruppe der nicht sulfonierten Aromaten, Harnstoff und Harnstoffderivaten,

30 nachgerbt, mit der Maßgabe, dass der Gehalt an Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensat, und Kondensat auf Basis von Phenol und Formaldehyd, bezogen auf die Gesamtmenge an Kondensationsprodukt kleiner als 25 Gew.-%, bevorzugt kleiner als 5 Gew.-% ist.

35 7. Verfahren zur Herstellung von Leder gemäß Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** man die zu gerbende Blöße vor der Eisengerbung sauer vorbehandelt, insbesondere mit einer organischen Polycarbonsäure.

40 8. Leder mit einem Eisengehalt von 1-7 Gew.-% **dadurch gekennzeichnet**, das es wenigstens ein Kondensationsprodukt auf Basis von

- 45 A) sulfonierten Aromaten,  
B) Aldehyden und/oder Ketonen und gegebenenfalls  
C) einer oder mehreren Verbindungen, ausgewählt aus der Gruppe der nicht sulfonierten Aromaten, Harnstoff und Harnstoffderivaten,

50 enthält, mit der Maßgabe, dass der Gehalt an Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensat, und Kondensat auf Basis von Phenol und Formaldehyd bezogen auf die Gesamtmenge an Kondensationsprodukt kleiner als 25 Gew.-%, bevorzugt kleiner als 5 Gew.-% ist.

55 9. Leder gemäß Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** es eine Weichheit von größer 15 Einheiten besitzt, gemessen nach IUP/36.



Europäisches  
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 03 02 3286

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
A,D	TONIGOLD L ET AL: "MOGLICHKEITEN UND GRENZEN DER EISENGERBUNG" LEDER, EDUARD ROETHER VERLAG. DARMSTADT, DE, Bd. 41, Nr. 1, 1990, Seiten 8-14, XP000113346 ISSN: 0024-0176 * Seite 13 - Seite 14 *	1-9	C14C3/04 C14C3/20
A	DE 24 51 720 A (CIBA GEIGY AG) 15. Mai 1975 (1975-05-15) * Beispiele 1,10 *	1-9	
A	US 2 122 133 A (HANS DOHSE ET AL) 28. Juni 1938 (1938-06-28) * Seite 1, Spalte 1, Zeile 25 - Seite 2, Spalte 1, Zeile 44 * * Beispiel 2 *	1-9	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			C14C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
MÜNCHEN	11. Dezember 2003	Neugebauer, U	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, 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	
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			

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

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

EP 03 02 3286

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patendokumente 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.

11-12-2003

Im Recherchenbericht angeführtes Patendokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 2451720	A	15-05-1975	AR 205801 A1	07-06-1976
			AT 333931 B	27-12-1976
			AT 892274 A	15-04-1976
			AU 7510874 A	13-05-1976
			BE 821940 A1	07-05-1975
			BR 7409361 A	18-05-1976
			DE 2451720 A1	15-05-1975
			FR 2250778 A1	06-06-1975
			GB 1465309 A	23-02-1977
			JP 50075693 A	20-06-1975
			NL 7414543 A	12-05-1975
			US 4009996 A	01-03-1977
			US 8520995 I5	23-03-1976
			ZA 7407157 A	31-12-1975
-----				
US 2122133	A	28-06-1938	KEINE	
-----				

EPO FORM P0461

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