



(11) **EP 2 028 279 A2**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
25.02.2009 Patentblatt 2009/09

(51) Int Cl.:
C14C 3/04 (2006.01) C14C 3/28 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **08012563.6**

(22) Anmeldetag: **11.07.2008**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MT NL NO PL PT
RO SE SI SK TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL BA MK RS

(30) Priorität: **01.08.2007 DE 102007036089**

(71) Anmelder:
• **Audi AG**
85045 Ingolstadt (DE)
• **Elmo Leather AB**
512 81 Svenljunga (SE)

(72) Erfinder:
• **Geweniger, Karl-Otto**
262 63 Aengelholm (SE)
• **Carlen, Matthias**
512 51 Svenljunga (SE)
• **Angermaier, Bernhard**
85290 Geisenfeld (DE)

(74) Vertreter: **Geissler, Manfred**
Audi AG
Patentabteilung
Postfach 220
85045 Ingolstadt (DE)

(54) **Methode zur Behandlung von Tierhäuten mit Aluminiumverbindungen.**

(57) Die Erfindung betrifft eine Methode zur Behandlung von Tierhäuten, bestehend aus:
- der Behandlung der Tierhäute mit einem Phenolgruppen enthaltenden Gerbstoff zur Ermöglichung einer Reaktion zwischen dem Hydroxylgruppen (OH-) mit den Alu-Ionen einerseits zur Alu-Ionen Komplexbildung und Wasserstoffbrückenbildung (nebenvalensig) an die verschiedenen Seitenketten der Polypeptidketten der Haut. Der Bindung Alu-Ionen hauptvalentig an die Carboxyl-

gruppen der Polypeptidketten der Haut, mit dem Ergebnis einer irreversible Gerbung, ähnlich der Chromgerbung.

dadurch gekennzeichnet,
dass die Aluminiumbehandlung wenigstens teilweise nach der Fettbehandlung durchgeführt wird.

EP 2 028 279 A2

Beschreibung

TECHNISCHER BEREICH

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf einen Gerbprozess bei der Lederherstellung und betrifft eine Methode zur Behandlung eines Hautmaterials, die folgende Schritte umfasst: Behandlung des Hautmaterials mit einem Phenolgruppen enthaltenden Gerbstoff, Behandlung des Hautmaterials mit Aluminium und Behandlung des Hautmaterials mit Fett.

STAND DER TECHNIK

[0002] Die Herstellung von Leder aus Tierhäuten umfasst in der Regel eine Vorbehandlung der Häute, einen Gerbprozess sowie eine Nachbehandlung. Die Vorbehandlung umfasst häufig Arbeitsgänge wie Enthaaren, Entfleischen, Spalten, Beizen und Pickelbad, um die Häute für den Gerbprozess vorzubereiten. Der Zweck des Gerbens ist, die natürlichen Eigenschaften der Haut zu erhalten und die Haut zu einem beständigen und haltbaren Material zu verarbeiten. Die Nachbehandlung kann Behandlungen wie Entwässern, Färben, Fetten und Oberflächenbehandlung umfassen.

[0003] Zur Gerbung der Haut wird bewirkt, dass sich zwischen einem Gerbstoff und den Fasern der Haut chemische Verbindungen bilden. Es sind viele verschiedene vegetabile, anorganische (mineralische) und synthetische/organische Gerbstoffe bekannt, beispielsweise Mimosarinde, Eichenholz, Aluminium und Chrom. Das Kombinieren von verschiedenen Gerbstoffen auf unterschiedliche Weise ist ebenfalls bekannt. Das weitaus am häufigsten angewendete Gerbverfahren ist die Chromgerbung, d.h. die Gerbung mit alkalischen Chrom-(III)-Sulfaten, die eine hohe Lederqualität ergibt. Die Chromgerbung ist ein schnelles und auch leicht zu steuerndes Verfahren.

[0004] Aus Umweltschutzgründen ist eine reduzierte Verwendung von Chrom wünschenswert, daher sind in den vergangenen Jahren große Anstrengungen unternommen worden, um alternative Gerbverfahren zu entwickeln, bei denen Chrom oder andere Schwermetalle nicht zur Anwendung gelangen. Es hat sich jedoch gezeigt, dass diese Gerbmethoden die herkömmliche Chromgerbung bisher nicht ersetzen konnten.

[0005] GB 2057497 beschreibt einen chromfreien, alternativen Prozess, bei dem vegetabile Gerbung mit Aluminiumgerbung kombiniert wird. Bei einer Variante folgt auf die vegetabile Gerbung noch eine Gerbung mit Al, und bei einer anderen Variante erfolgen die vegetabile Gerbung und die Al-Gerbung gleichzeitig. Mimosapulver wird bei pH = 3,6 - 3,8 zugesetzt und bei der nachfolgenden Al-Behandlung beibehalten. Auch bei gleichzeitiger Gerbung wird ein ähnlicher pH verwendet. Der vorgeschlagene Prozess hat den generellen Nachteil, dass das erhaltene Lederprodukt nicht homogen wird, was sich dadurch zeigt, dass Eigenschaften wie Einreißfe-

stigkeit, Farbe und Fettgehalt oft ungleich über das Produkt verteilt sind.

[0006] Ein ähnliches Verfahren ist in einem Artikel von Neville P. Slabbert (Mimosa-Al tannages - An alternative to chrome tanning, JALCA, Vol. 76, 1981, p. 231) beschrieben, in dem ein Zweistufenprozess empfohlen wird: zuerst eine Vorgerbung mit einem vegetabilen Gerbstoff bei pH = 4,2, auf die eine Nachgerbung mit Al bei pH = 3 folgt. Auch mit diesem Verfahren ist es schwierig, homogene Produkte zu erhalten.

[0007] Die Schwierigkeiten bei der Entwicklung von alternativen Methoden haben in vielen Fällen dazu geführt, dass stattdessen bei der Entwicklung großes Augenmerk auf die Rückgewinnung von Chrom und die Reinigung von Abwässern gelegt wurde.

BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0008] Mit der vorliegenden Erfindung ist beabsichtigt, eine Methode zur Behandlung eines Hautmaterials zu erhalten, bei der keine Schwermetalle zur Anwendung gelangen, die aber dennoch eine gute Qualität beim Leder, das mit der Methode hergestellt werden kann, ergibt. Dieser Zweck wird mit einem Verfahren gemäß Patentanspruch 1 erreicht. Die abhängigen Patentansprüche stellen vorteilhafte Ausführungsformen, Entwicklungen und Varianten der Erfindung dar.

[0009] Die Erfindung betrifft eine Methode zur Behandlung eines Hautmaterials, bestehend aus einer Behandlung des Hautmaterials mit einem Phenolgruppen enthaltenden Gerbstoff, um eine Reaktion zwischen dem Gerbstoff und Fasern im Hautmaterial zu ermöglichen, einer Behandlung des Hautmaterials mit Aluminium, um eine Reaktion zwischen dem Aluminium und Fasern im Hautmaterial zu ermöglichen, und einer Behandlung des Hautmaterials mit Fett beispielsweise zum Weichmachen und Stärken des Hautmaterials. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird die Aluminiumbehandlung wenigstens teilweise nach der Fettbehandlung durchgeführt.

[0010] Aufgrund der Durchführung der Aluminiumbehandlung ganz oder teilweise nach der Fettbehandlung ist es nicht erforderlich, dass die gesamte Menge Aluminium, die für den Gerbprozess notwendig ist, dem Hautmaterial vor der Fettbehandlung zugeführt wird. Dadurch kann die Aluminiummenge im Hautmaterial auf einem wesentlich geringeren Niveau gehalten werden, wenn die Fettbehandlung erfolgt. Dies bewirkt eine signifikante Verbesserung in Bezug auf Durchdringung, Aufnahme und Verteilung von Fett im Hautmaterial im Vergleich zu herkömmlichen Verfahren, bei denen das gesamte Aluminium vor der Fettbehandlung dem Hautmaterial zugeführt wird. Die Erfindung erlaubt, dass Aluminium und ein phenolischer Gerbstoff eingesetzt werden können, um eine gute Gerbung zu erreichen. Dies wiederum ermöglicht die Herstellung eines homogenen, hydrolysebeständigen, wärmebeständigen und schwermetallfreien Leders.

[0011] Die bei der erfindungsgemäßen Methode vorgesehenen Prozessschritte sind in Fachkreisen an sich gut bekannt. Die Verwendung eines Phenolgruppen enthaltenden Gerbstoffes wie etwa Mimosa in Kombination mit Al im Gerbungsprozess ist beispielsweise aus der oben erwähnten GB 2057497 bekannt. Weiterhin ist die Fettbehandlung des Hautmaterials in fast allen Verfahren zur Lederherstellung enthalten.

[0012] Was die Reihenfolge der Prozessschritte betrifft, wird der Gerbprozess seit langem als ein separater Arbeitsgang, der auf die Vorbehandlung folgt und vor dem Beginn der Nachbehandlung abgeschlossen wird, angesehen. Die Fettbehandlung wird gewöhnlich als einer der Nachbehandlungsschritte gesehen. GB 2057497 ist ein Beispiel für eine Methode mit traditioneller Reihenfolge der Prozessschritte. Durch die Integrierung des Gerbungsprozesses mit einem Prozessschritt, der normal als ein Nachbehandlungsschritt angesehen wird, stimmt das erfindungsgemäße Verfahren somit nicht mit der konventionellen Auffassung überein.

[0013] Die erfindungsgemäße Methode beruht einerseits auf der Erkenntnis, dass die Gerbung eines Hautmaterials mit Aluminium in Kombination mit einem phenolischen Gerbstoff ein Leder mit sehr guten Eigenschaften ergeben kann, vorausgesetzt dass der Prozess auf richtige Weise ausgeführt wird, und andererseits auf der Erkenntnis, dass wenn wenigstens Teile der Aluminiummenge, die zur Erreichung einer einwandfreien Gerbung notwendig ist, dem Hautmaterial erst nach der Fettbehandlung zugeführt werden, verhindert wird, dass die Konzentration von kationischen Gruppen im Hautmaterial so hoch wird, dass die Durchdringung und Aufnahme von Fett und Farbe u.a. signifikant schlechter ist. Eine derartige verschlechterte Aufnahme hat zum Beispiel inhomogene Eigenschaften des hergestellten Lederprodukts zur Folge.

[0014] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung umfasst die Methode eine Vorbehandlung des Hautmaterials mit Aluminium, wobei diese Vorbehandlung vor der Behandlung mit dem phenolischen Gerbstoff und vor der Fettbehandlung erfolgt und die Aluminiummenge in der erwähnten Vorbehandlung ausreichend gering ist, um eine signifikante Verschlechterung des Fettaufnahmevermögens des Hautmaterials zu verhindern.

BEVORZUGTE AUSFÜHRUNGSFORMEN

[0015] Die Methode gemäß der Erfindung eignet sich für alle Lederarten, von Automobil-, Möbel-, Schuh-, Transport-, Bekleidungs-, Taschen- und Kofferleder bis hin zu Pelz.

[0016] Dem Prozess liegt eine gut bekannte Reaktion zwischen Phenolgruppen in natürlichen und/oder synthetischen Gerbstoffen und Aluminiumionen zu Grunde. Die Aluminiumionen bilden Aluminiumkomplexe, die ihrerseits kovalente Bindungen mit Carboxylgruppen in den Polypeptidketten der Haut bilden. Die phenolischen

Gerbstoffe bilden Wasserstoffbindungen mit verschiedenen Seitengruppen der Polypeptidkette. Durch die Komplexbindung zwischen Aluminium und der Polypeptidkette sowie den phenolischen Gruppen erhält man eine irreversible Bindung zwischen den Hautfasern (ähnlich den bei der Chromgerbung entstandenen). Die Methode gemäß der Erfindung ist gegenüber bereits bekannten Verfahren auf verschiedene Weise verbessert und ermöglicht die Herstellung eines hydrolysebeständigen und sehr wärmebeständigen Leders mit kombinierten positiven Eigenschaften der Chromgerbung wie auch der vegetabile/synthetische Gerbung.

[0017] Die Methode gemäß der Erfindung wird vorteilhaft mit Hilfe eines Wasserbads beispielsweise in Form von zylindrischen Prozessgefäßen, Fässer genannt, durchgeführt. Durch Rotation wird eine Vermischung und mechanische Bearbeitung von Häuten und Chemikalien erreicht.

Beispiel Prozess A:

[0018] Ausgangsmaterial: gefalztes, stabilisiertes Hautmaterial, Schrumpfungstemperatur 60-72°C, Dicke 0,5-4,5 mm. Die Prozentangaben sind die Gewichtsanteile bezogen auf das Falzgewicht.

[0019] Ein stabilisiertes Material (das mitunter auch als vorgegerbtes oder konditioniertes Material oder als "Wet-White" bezeichnet wird) ist zum Pressen und Falzen stabil und weist eine intakte Faserstruktur auf, ist jedoch nicht gegen Fäulnis beständig. Mit Falzgewicht wird das Gewicht, das das Material nach dem Falzen aufweist, bezeichnet. Das Falzen umfasst normalerweise die Regulierung der Dicke mit Hilfe einer Maschine mit einem rotierenden Messer. Die Schrumpfungstemperatur ist die Temperatur, bei der ein Leder in seinen Abmessungen schrumpft, wenn es unter spezifischen Bedingungen erwärmt wird.

A1. Wäsche von gefalztem Leder (100-300% H₂O, 35°C, evtl. Zusatz von Fett, Fettalkohol, Tensiden). Zugabe von Säure bis pH 3,2-3,8.

A2. Bad ablassen (die Säure in A1 trägt zum Erhalt eines homogenen Ausgangsmaterials bei)

A3. Neues Bad (100-400% H₂O, 25-35°C)

A4. pH-Änderung (Absenkung) auf 3,2-3,8.

A5. Zugabe 0,33% Al₂O₃ entsprechend (z.B. in Form von AlCl₃ mit <33% Basizität).

A6. Evtl. Zugabe von 1-5% Glutaraldehyd (25%ig)

A7. Vermischung/Bearbeitung, Dauer 30 Min.

A8. pH-Änderung (Anhebung) auf 4,2-5,5 (z.B. Zugabe von NaHCOO, NaHCO₃ und/oder Neutralisationsgerbstoff mit Einwirkung über 60 Min. + evtl. Zugabe von Fett nach 30 Min.). (Neutralisationsgerbstoff ist eine Sammelbezeichnung für Gerbstoffe, die eine schwach gerbende Wirkung haben und neutralisieren. Wirksame Substanzen können aromatische Sulfonsäuren und aliphatische Dikarbonsäuren sein. Die angegebene Zeit ist die Bearbeitungszeit.)

tungsdauer.) Vermischung/Bearbeitung bis zu einem ausreichend gleichmäßigen pH im Querschnitt am Hautmaterial.

A9. Zugabe 10-40% synthetische und/oder natürliche phenolische Gerbstoffe.

A10. Vermischung/Bearbeitung 30-120 Min., bis eine ausreichende Durchdringung gegeben ist (von der Dicke des Hautmaterials abhängig).

A11. Zugabe 1-10% anionische Farbe (beispielsweise ein Azometallkomplex-Farbstoff). Vermischung/Bearbeitung bis zur erwünschten Durchdringung.

A12. pH-Änderung (Absenkung) auf 3,8-4,2.

A13. Zugabe 10-20% Fett. 30-60 Min. Vermischung/Bearbeitung.

A14. pH-Änderung (Absenkung) auf 3,6-4,0.

A15. Bad ablassen.

A16. Neues Bad (100-300% H₂O, 35°C)

A17. Evtl. Zugabe 0,1-2% Farbe + Vermischung/Bearbeitung 30 Min.

A18. pH-Änderung (Absenkung) auf 3,2-3,4.

A19. Zugabe 0,99% Al₂O₃ entsprechend (z.B. in Form von AlCl₃ mit 50% Basizität).

A20. Vermischung/Bearbeitung 60-120 Min.

A21. pH-Änderung (Anhebung) auf 4,3-5,5 (z.B. NaHCO₃, MgO oder NaCH₃COO). Vermischung/Bearbeitung bis zu einem ausreichend gleichmäßigen pH im Querschnitt am Hautmaterial.

A22. Bad ablassen.

A23. Spülung in 150-400% H₂O (25-35°C, 10-20 Min.) + 0,1-0,3% Säure für pH 4-5 (+ evtl. Zugabe von Komplexbildner und Fungizid).

[0020] Anschließend folgt eine herkömmliche Weiterbearbeitung wie zum Beispiel Pressen, Ausrecken, Trocknen, Trockenspalten und Oberflächenbehandlung, abhängig von der Art des herzustellenden Lederprodukts.

Beispiel Prozess B:

[0021] Ausgangsmaterial: Geäschertes, gespaltenes, nicht stabilisiertes Hautmaterial ("Blöße"), Schrumpfungstemperatur unter 60°C, Dicke 1-6 mm.

[0022] Die Prozentangaben sind die Gewichtsanteile bezogen auf das Gewicht von gespaltener Blöße.

[0023] Die geäscherte, gespaltene Haut wird zuerst einer Entkalkung, Beizung und Pickelbehandlung auf einen pH von 2,6-3,4 gemäß einem bekannten Verfahren unterzogen.

B1. Zugabe (zum Pickelbad) 2-4% Glutaraldehyd (25%ig). Vermischung/Bearbeitung 30-60 Min.

B2. Zugabe 0,1-0,3% Al₂O₃ entsprechend (z.B. AlCl₃ mit <33% Basizität).

B3. Vermischung/Bearbeitung 60 Min.

B4. pH-Änderung (Anhebung) auf 3,4-3,8 (mit NaHCO₃, MgO oder NaCH₃COO)

B5. Zugabe 2-4% phenolische Gerbstoffe.

B6. Vermischung/Bearbeitung 180-240 Min.

B7. pH-Änderung auf 4,2-5,5. (z.B. NaHCOO, NaHCO₃, NaCH₃COO). Vermischung/Bearbeitung 90-120 Min. Vermischung/Bearbeitung bis zu einem ausreichend gleichmäßigen pH im Querschnitt am Hautmaterial.

B8. Zugabe 2-5% Fett.

B9. Vermischung/Bearbeitung 30 Min.

B10. Zugabe 10-20% phenolische Gerbstoffe.

B11. Vermischung/Bearbeitung 90 Min.

B12. Zugabe von evtl. 1-3% Polymergerbstoff (z.B. ein Polyacrylat).

B13. Vermischung/Bearbeitung 30 Min.

B14. Zugabe von evtl. 1-3% Harzgerbstoff (z.B. ein Melaminharz).

B15. Vermischung/Bearbeitung 20 Min.

B16. Zugabe 0,5-3% anionische Farbe (z.B. ein Azometallkomplex-Farbstoff).

B17. Vermischung/Bearbeitung 60-120 Min.

B18. pH-Änderung (Absenkung) auf 3,8-4,5.

B19. Zugabe 3-10% Fett.

B20. Vermischung/Bearbeitung 60 Min.

B21. pH-Änderung (Absenkung) auf 3,6-4,2.

B22. Bad ablassen.

B23. Neues Bad 100-300% H₂O (35°C).

B24. pH-Änderung (Absenkung) auf 3,2-3,6.

B25. Zugabe 1-1,3% Al₂O₃ entsprechend (z.B. AlCl₃ mit 50 % Basizität).

B26. Vermischung/Bearbeitung 90-120 Min.

B27. pH-Änderung (Anhebung) auf 4,3-5,5 (mit NaHCO₃, MgO, NaCH₃COO oder NaHCOO). Vermischung/Bearbeitung bis zu einem ausreichend gleichmäßigen pH im Querschnitt am Hautmaterial.

[0024] Anschließend folgt eine herkömmliche Weiterbearbeitung wie zum Beispiel Pressen, Ausrecken, Trocknen, Trockenspalten und Oberflächenbehandlung, abhängig von der Art des herzustellenden Lederprodukts. Als Alternative kann Pressen/Falzen nach dem Schritt B6 durchgeführt werden. In diesem Fall müssen in den darauf folgenden Schritten die Prozentanteile auf ein neues Gewicht und einen neuen Feuchtigkeitsgehalt abgeändert werden.

[0025] Die Absenkung des pH in den obigen Beispielen A und B erfolgt vorteilhaft mit Ameisensäure, es können aber auch andere Säuren verwendet werden.

[0026] Ein gespaltenes, nicht stabilisiertes Hautmaterial (Beispiel B) ist gewöhnlich dicker als ein gefalztes, stabilisiertes Hautmaterial (Beispiel A), weshalb zur Vermischung/Bearbeitung längere Zeiten erforderlich sind. Die zur Vermischung/Bearbeitung erforderliche Zeitdauer ist generell von der Dicke des Hautmaterials abhängig.

[0027] Die Angabe der Gesamtmineralmenge eines Mineralgerbstoffes als Oxid ist in der Gerbereibranche Standard. Durch die Berechnung der Gesamtmenge Al in einem Produkt von z.B. AlCl₃ kann die entsprechende Menge Al₂O₃ berechnet werden.

[0028] Den erfindungsgemäßen Verfahrensschritten

zur Behandlung des Hautmaterials mit einem Phenolgruppen enthaltenden Gerbstoff, mit Fett und mit Aluminium wird in Beispiel A durch die Schritte A9-A10, A13 beziehungsweise A19-A20, und in Beispiel B durch die Schritte B10-B11, B19-B20 beziehungsweise B25-B26 entsprochen.

[0029] In Beispiel A erfolgt in den Schritten A5-A7 eine Vorbehandlung mit Aluminium. Eine entsprechende Vorbehandlung in Beispiel B erfolgt in den Schritten B2-B3. Eine solche Vorbehandlung ist nicht erforderlich, trägt jedoch zu einer weiteren Verbesserung des Produkts sowie zu einer Verringerung der zur Gerbung notwendigen Gesamtmenge von Aluminium bei. Im Fall, dass die Schritte A5-A7 beziehungsweise B2-B3 ausgelassen werden, wird das gesamte Aluminium in Schritt A19 beziehungsweise in Schritt B25 zugegeben. Dabei muss eine Gesamtmenge Aluminium von ungefähr entsprechend 1,5% Al_2O_3 in Beispiel A und 2,0% in Beispiel B zugegeben werden, um ein gutes Ergebnis zu erhalten. Dies ist insgesamt mehr als die in Beispiel A verwendeten 0,33% (A5) + 0,99% (A19) = 1,32% und die in Beispiel B verwendeten ca. 0,3% (B2) + 1,15% (B25) = 1,45%.

[0030] Als Alternative zur Badzugabe von AlCl_3 in den beschriebenen Beispielen kann $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ oder $\text{Al}(\text{HCOO})_3$ zugegeben werden. Salze oder Wasserlösungen dieser Salze können beliebig vermischt werden, es sollte jedoch in A5/B2, sofern dieser Schritt enthalten ist, ein Salz mit niedriger Basizität und in A19/B25 eines mit hoher Basizität sein. Dies deswegen, um eine verbesserte Durchdringung in der Vorbehandlung und eine verbesserte Fixierung in der zweiten Behandlung, der Hauptbehandlung, zu erreichen.

[0031] Die pH-Anhebung in den Schritten A8 und B7, d.h. nach der ersten Zugabe von Al, bewirkt, dass sich Al an die Hautfasern bindet. Die Zugabe eines Phenolgerbstoffes bei diesem höheren pH ergibt eine gute Durchdringung, da sich die Phenolgruppen aufspalten (Schritte A9, B10). Eine darauf folgende Absenkung des pH bewirkt, dass sich die Phenolgruppen an das Aluminium und die Hautfasern auf bekannte Weise binden (Schritte A12, A14, A18, B18, B21, B24). Die zweite Zugabe von Al, die Hauptzugabe, kann ohne die Gefahr einer Ausfällung von Aluminiumkomplexen bei diesem niedrigeren pH vorgenommen werden (also Schritte A19 und B25). Die pH-Anhebung in den Schritten A21 und B27, d.h. nach der zweiten Zugabe von Al, bewirkt, dass sich Al an die Hautfasern bindet.

[0032] Die pH-Anhebung im Schritt B4 erfolgt, um einen ersten Zusatz von phenolischen Gerbstoffen als vorbereitende Behandlung zugeben zu können. Der Schritt B5 ist ein wahlfreier, vorbereitender Gerbungsschritt, der ausgeführt wird, um eine Durchdringung von chemischen Stoffen in den darauf folgenden Schritten zu erleichtern.

[0033] Die Zugabe von Al in zwei Schritten hat zur Folge, dass der erste Zusatz bei der darauf folgenden pH-Anhebung eindringen und sich an das Material binden und größere Aluminiumkomplexe (bis zu 5 Ionen) bilden

kann. Wenn sich dann phenolische Gerbstoffe beim höheren pH anlagern, dringen sie ein und binden sich nach einer pH-Absenkung an die Kollagenproteine und Aluminiumkomplexe. Durch Zugabe der restlichen Menge Aluminium, die zum Schluss erforderlich ist, werden erwünschte Eigenschaften erreicht. Durch Zugabe des gesamten Aluminiums nur im späteren Schritt, d.h. nach der Fettbehandlung, erreicht man nicht ein ebenso gutes Endergebnis wie bei einer Aufteilung der Zugabe auf Schritte, also einschließlich einer Vorbehandlung mit Aluminium. Nur eine Behandlung mit Aluminium nach der Fettbehandlung ergibt dennoch ein besseres Ergebnis als bekannte Verfahren. Der Grund dafür, dass nicht das gesamte Aluminium am Anfang zugegeben werden kann, ist dass im Hautmaterial zu viele kationische Gruppen vorhanden wären, was in den darauf folgenden Schritten wie Fetten und Färben die Aufnahme und Durchdringung von Chemikalien hemmen würde. Dies hat eine schlechtere Qualität und Wirtschaftlichkeit zur Folge.

[0034] Die Zugabe und Behandlung der Gesamtmenge Aluminium erfolgt vorzugsweise in zwei Schritten. Durch die erste Behandlung von Aluminium (Schritte A5-A7 und B2-B3) erfolgt eine Bindung an die Hautsubstanz und zwischen den Aluminiumionen, bevor die übrigen Gerbstoffe zugegeben werden. Um mit diesem Vorbehandlungsschritt eine gute Wirkung zu erzielen, sind ein niedriger pH, damit das Aluminiumhydroxid nicht ausfällt, sowie Zeit zur Diffusion und Durchdringung (Schritte A4 und A7 sowie B1 und B3) erforderlich. Da das zugegebene Aluminium-Produkt eine niedrige Basizität aufweist, wird die Diffusion erleichtert. Das Aluminium bindet sich dann durch Anhebung des pH (Schritte A8 und B7). Die Folge davon ist, dass wenn die phenolischen Gerbstoffe zugegeben werden, bereits bessere Bindungsmöglichkeiten für diese Gerbstoffe gegeben sind als wenn die Gerbstoffe zuerst zugegeben und eingelagert werden. Ein Unterschied gegenüber z.B. GB 2057497, außer dass das Fett vor der Hauptzugabe von Aluminium erfolgt, besteht demnach darin, dass Aluminium bereits in der Haut vorhanden und gebunden ist, wenn die phenolischen Gerbstoffe zugegeben werden. Die Folge davon ist eine weiter verbesserte Wärmebeständigkeit und Hydrolysebeständigkeit.

[0035] Die zweite Behandlung mit Aluminium (mit Zugabe in den Schritten A19, B25) kann als eine Hauptzugabe/Hauptbehandlung von/mit Aluminium angesehen werden und ist wichtig, um dem fertigen Lederprodukt erwünschte Eigenschaften wie Hydrolysebeständigkeit und Wärmebeständigkeit zu verleihen. Diese Hauptbehandlung erfolgt u.a. nach Färben und Fetten. Dies führt dazu, dass die kationischen Gruppen, die sich durch das Aluminium an der Hautsubstanz anlagern, die Aufnahme von Fett, Farbe und übrigen Gerbstoffen nicht verhindern. Der Hauptzugabe von Aluminium geht eine pH-Änderung (Schritte A18, B24) voraus, um eine Ausfällung von Aluminiumhydroxid zu verhindern. Auch die Zugabe/Behandlung von phenolischen Gerbstoffen (Schritte A5,

A9, B2, B5, B10) erfolgt vor der Hauptzugabe von Aluminium. Das Aluminium wird in einer darauf folgenden Basifizierung (pH-Anhebung) gebunden (Schritte A21, B27).

[0036] Die Hauptbehandlung mit Aluminium kann genügen, um dem Produkt ausreichend gute Eigenschaften zu verleihen. Wie oben erwähnt, können jedoch die Eigenschaften dadurch weiter verbessert werden, dass auch eine Vorbehandlung mit Aluminium gemäß obiger Beschreibung durchgeführt wird.

[0037] Der Ausdruck "Behandlung" des Hautmaterials mit einem bestimmten Stoff, wie z.B. Gerbstoff, Aluminium und Fett, bezeichnet die Zugabe eines jeweiligen Stoffes in geeigneter Form sowie die notwendige Einlagerung des Stoffes in das Hautmaterial, beispielsweise durch Bearbeitung in einem Wasserbad über eine bestimmte Zeitdauer, damit eine erwünschte Reaktion zwischen dem zugesetzten Stoff und dem Hautmaterial erreicht wird. Eine Behandlung kann mehrere Zugaben und mehrere Einlagerungen umfassen.

[0038] Der Ausdruck "Behandlung des Hautmaterials mit einem Phenolgruppen enthaltenden Gerbstoff" bezeichnet einen Prozessschritt mit dem Zweck, dass ein Gerbstoff von erwähnter Art mit dem Hautmaterial reagiert und/oder sich an dieses bindet, um eine Konservierung des Hautmaterials zu ermöglichen. Ein solcher Prozessschritt ist in Fachkreisen gut bekannt.

[0039] Geeignete Gerbstoffe, die Phenolgruppen enthalten, sind zum Beispiel aromatische synthetische/natürliche Phenolgerbstoffe. Solche Stoffe sind im Handel erhältlich.

[0040] Bei früher vorgeschlagenen schwermetalldfreien Methoden war das Hauptaugenmerk häufig auf Mimosa, die ein natürlicher phenolischer Gerbstoff ist, gerichtet. Mimosa kann bei der hierin beschriebenen Methode verwendet werden. Mimosa hat jedoch die Eigenschaft, dass sie dem Leder eine rötliche Grundfarbe verleiht, was häufig nicht erwünscht ist. Verglichen mit beispielsweise Tara ergibt Mimosa zudem eine geringere Lichtechtheit und schlechtere Schweißbeständigkeit.

[0041] Der Ausdruck "Behandlung des Hautmaterials mit Aluminium" bezeichnet einen Prozessschritt mit dem Zweck, dass das Aluminium mit dem Hautmaterial reagiert und/oder sich an dieses bindet, um eine Konservierung des Hautmaterials zu ermöglichen. Ein solcher Prozessschritt ist in Fachkreisen gut bekannt.

[0042] Der Ausdruck "Behandlung des Hautmaterials mit Fett" bezeichnet einen Prozessschritt mit dem Zweck, Fett in das Hautmaterial einzulagern, um das Hautmaterial weich und stark zu machen. Ein solcher Prozessschritt ist in Fachkreisen gut bekannt.

[0043] Für diesen Schritt geeignete Fette sind zum Beispiel sulfatierte oder sulfitierte Fette auf tierischer oder pflanzlicher Basis oder synthetische phosphatierte Fette.

[0044] Was das Hautmaterial betrifft, kann die Methode gemäß der Erfindung grundsätzlich bei allen tierischen Häuten, Pelzfellen, geäschertem oder auf andere

Weise vorbehandeltem Hautmaterial etc. angewendet werden.

[0045] Die Erfindung ist nicht auf die oben beschriebenen Ausführungsbeispiele beschränkt, sondern kann im Rahmen der nachstehenden Patentansprüche abgeändert werden. Das Hautmaterial kann zum Beispiel nach der Aluminiumbehandlung einer ergänzenden, moderaten Fettbehandlung unterzogen werden.

[0046] Die Aluminiummenge (Al_2O_3) im Schritt A5 sollte $< 0,4\%$ sein, um Probleme in den darauf folgenden Schritten zu vermeiden, und $> 0,1\%$ sein, um eine merkbare Wirkung zu erreichen. Im Schritt B2 sollte die Aluminiummenge (Al_2O_3) $< 0,3\%$ sein, um Probleme in den darauf folgenden Schritten zu vermeiden, und $> 0,1\%$ sein, um eine merkbare Wirkung zu erreichen.

[0047] Die Aluminiummenge (Al_2O_3) im Schritt A19 sollte $1,2 - 1,8\%$ sein, wenn keine Vorbehandlung mit Aluminium durchgeführt wurde, und $0,8 - 1,2\%$ sein, wenn in der Vorbehandlung $0,33\% \text{ Al}_2\text{O}_3$ verwendet wurde. Im Schritt B25 sollte die Aluminiummenge (Al_2O_3) $1,7 - 2,3\%$ sein, wenn keine Vorbehandlung mit Aluminium durchgeführt wurde, und $0,8 - 1,5\%$ sein, vorzugsweise $1,0 - 1,3\%$, wenn in der Vorbehandlung $0,1 - 0,3\% \text{ Al}_2\text{O}_3$ verwendet wurde. Ein Hauptteil, d.h. $> 50\%$, der Gesamtmenge Aluminium wird somit in der Aluminiumbehandlung, die nach der Fettbehandlung durchgeführt wird, zugegeben. Wie oben beschrieben, kann dieser Hauptteil bis zu 100% sein.

[0048] Die Prozentanteile von Aluminium sind z.B. vom Feuchtigkeitsgehalt des Hautmaterials, der bei gefalztem Material ca. $50-60\%$, bei Blöße ca. $80-90\%$ und bei luftgetrocknetem Leder ca. $10-15\%$ beträgt, abhängig.

[0049] Die Fettmenge bei der Fettbehandlung kann zwischen ca. $1,5$ und 20% sein, abhängig vom Ausgangsmaterial und von der Art des herzustellenden Lederprodukts. Gewöhnlich ist mehr Fett erforderlich, wenn das verwendete Wasser hart ist. Den primären Fettbehandlungen wird durch die Schritte A13 und B19-B20 entsprochen.

[0050] Was die Vermischung/Bearbeitung betrifft, gilt generell, dass die Aufnahme von Chemikalien mit der Bearbeitungsdauer verstärkt wird, dass die erforderliche Zeit von der Dicke des Hautmaterials abhängig ist und dass die Wünsche hinsichtlich der aufgenommenen Chemikalienmenge je nach Ausgangsmaterial und Produkt unterschiedlich sind.

[0051] Die Änderung, d.h. die Anhebung, des pH nach der Hauptbehandlung mit Al (Schritte A21 und B27) erfolgt vorteilhaft auf die Weise, dass der pH im Intervall $4,0 - 5,5$, vorzugsweise $4,3 - 4,9$, liegt.

Patentansprüche

1. Methode zur Behandlung eines Hautmaterials, bestehend aus:

- der Behandlung des Hautmaterials mit einem Phenolgruppen enthaltenden Gerbstoff zur Ermöglichung einer Reaktion zwischen dem Hydroxylgruppen (OH-) mit den Alu-Ionen einerseits zur Alu-Ionen Komplexbildung und Wasserstoffbrückenbildung (nebenvalensig) an die verschiedenen Seitenketten der Polypeptidketten der Haut. Der Bindung Alu-Ionen hauptvalsig an die Carboxylgruppen der Polypeptidketten der Haut, mit dem Ergebnis einer irreversiblen Gerbung, ähnlich der Chromgerbung.
dadurch gekennzeichnet,
dass die Aluminiumbehandlung wenigstens teilweise nach der Fettbehandlung durchgeführt wird.
2. Methode gemäß Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass sie umfasst:
- die Behandlung des Hautmaterials mit einem Farbstoff, wobei die Behandlung mit einem Farbstoff vor der Aluminiumbehandlung erfolgt.
3. Methode gemäß Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Aluminiumbehandlung nach der Behandlung mit einem Gerbstoff durchgeführt wird.
4. Methode gemäß einem der oben stehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Behandlung mit dem Gerbstoff und die Behandlung mit Aluminium in einem Wasserbad erfolgen.
5. Methode gemäß Anspruch 4,
dadurch gekennzeichnet,
dass vor der Zugabe des Gerbstoffes der pH-Wert des Wasserbads auf 4,2-5,5 geändert wird.
6. Methode gemäß Anspruch 4,
dadurch gekennzeichnet,
dass nach der Aluminiumbehandlung der pH-Wert des Wasserbads auf 4,0-5,5, vorzugsweise 4,3-4,9, geändert wird.
7. Methode gemäß einem der oben stehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass sie umfasst:
- eine Vorbehandlung des Hautmaterials mit Aluminium, wobei die erwähnte Vorbehandlung vor der Behandlung mit dem Gerbstoff und vor der Fettbehandlung erfolgt und die Aluminiummenge in der erwähnten Vorbehandlung ausreichend gering ist, um eine signifikante Verschlechterung des Fettaufnahmevermögens des Hautmaterials zu verhindern.
8. Methode gemäß Anspruch 7,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Aluminiummenge in der erwähnten Vorbehandlung geringer ist als die Aluminiummenge in der Behandlung mit Aluminium, die nach der Behandlung mit Fett erfolgt.
9. Methode gemäß Anspruch 7 oder 8,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Vorbehandlung mit Aluminium in einem Wasserbad erfolgt.

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- GB 2057497 A [0005] [0011] [0012] [0034]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **NEVILLE P. SLABBERT.** Mimosa-Al tannages - An alternative to chrome tanning. *JALCA*, 1981, vol. 76, 231 [0006]