

(19)



(11)

EP 2 607 499 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

26.06.2013 Patentblatt 2013/26

(51) Int Cl.:

C14C 1/08 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **13155256.4**

(22) Anmeldetag: **14.02.2013**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

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

Benannte Erstreckungsstaaten:

BA ME

(71) Anmelder: **BASF SE**

67056 Ludwigshafen (DE)

(72) Erfinder:

- **Orth, Robert**
67071 Ludwigshafen (DE)
- **Mei, Yu**
68163 Mannheim (DE)

(54) **Verfahren zur Herstellung von Leder**

(57) Verfahren zur Herstellung von Leder umfassend mehrere Schritte, dadurch gekennzeichnet, dass in mindestens einem Schritt Methansulfonsäure verwendet wird.

EP 2 607 499 A2

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Leder umfassend mehrere Schritte, **dadurch gekennzeichnet, dass** in mindestens einem Schritt Methansulfonsäure verwendet wird.

[0002] Leder ist einer der ältesten Werkstoffe, an den in der heutigen Zeit sehr hohe Ansprüche im Bezug unter anderem auf die Haltbarkeit und die optischen und haptischen Eigenschaften gestellt werden.

[0003] Prozesse zur Herstellung von Leder umfassen in der Regel eine Vielzahl von Schritten. Viele Schritte der Lederherstellung werden im wässrigen Medium bei einem bestimmten pH durchgeführt. Die Einstellung des optimalen pH ist dabei von großer Bedeutung und beeinflusst die Eigenschaften des hergestellten Leders.

[0004] Insbesondere wenn im vorhergehenden Schritt im alkalischen Medium gearbeitet wurde, hat die Wahl einer geeigneten Säure zur Neutralisation des Leders einen deutlichen Einfluss auf die Qualität des hergestellten Leders. Dieses ist zum Beispiel im Entkalkungsschritt der Fall. Verwendet man zum Beispiel eine zu starke Säure, so kann dies die optischen und physikalischen Eigenschaften des Leders negativ beeinflussen, möglicherweise, weil die Rohhäute zu stark anschwellen. Wählt man eine zu schwache Säure kann dies dazu führen, dass die Einstellung des pH nur langsam geschieht oder die Säure oder andere für die Herstellung des Leders benötigte Substanzen die Rohhaut nicht vollständig penetrieren.

[0005] Herkömmliche Herstellverfahren für Leder lösen vor dem eigentlichen Gerben im Entkalkungsschritt (auch als Entkalkungsschritt bezeichnet, englisch: deliming) die vom Äschern anhaftenden Kalkreste zum Beispiel mit etwa 1 %iger Milchsäure, verdünnter Essigsäure, Ameisensäure oder anderen organischen Säuren heraus. Andere geeignete Säuren sind zum Beispiel Borsäure, Phosphorsäure oder Kohlensäure. Ebenfalls möglich ist die Verwendung von Salzsäure oder Schwefelsäure. Die Verwendung dieser Säuren in der Lederherstellung ist dem Fachmann seit langem bekannt und zum Beispiel beschrieben in Römpf's Chemie Lexikon unter dem Stichwort "Gerberei". Für eine nachfolgende Mineralgerbung wird die Blöße durch Pickeln sauer eingestellt, wobei als Pickel meist anorganische Säuren und Kochsalz, ggf. auch mit Zusätzen von organischen Säuren, dienen.

[0006] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein Verfahren zur Herstellung von Leder bereit zu stellen, das nicht die Nachteile des Standes der Technik aufweist, weiche und ansprechende Leder ergibt und effizient auszuführen ist.

[0007] Die Aufgabe wurde gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von Leder umfassend mehrere Schritte, **dadurch gekennzeichnet, dass** in mindestens einem Schritt Methansulfonsäure verwendet wird.

[0008] Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens geht man aus von Tierhäuten oder Halbzeu-

gen. Bei Tierhäuten handelt es sich dabei um die Häute von beliebigen toten Tieren, beispielsweise Rind, Kalb, Schwein, Ziege, Schaf, Känguru, Fisch, Strauß oder Wild. Dabei ist es für die vorliegende Erfindung unerheblich, ob die Tiere, dessen Häute man zu behandeln wünscht, geschlachtet wurden, waidmännisch erlegt wurden oder an natürlichen Ursachen zugrunde gegangen sind.

[0009] Prozesse zur Herstellung von Leder umfassen in der Regel eine Vielzahl von Schritten. Im Enthaarungsschritt werden die Haare aus der Tierhaut entfernt. Dieser Schritt wird auch als Äscherungsschritt bezeichnet. Zum Enthaaren wird die Tierhaut in der Regel mit basischen Substanzen wie Kalk behandelt. Häufig werden ebenfalls Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Sulfide oder organische Schwefelverbindungen zugesetzt. Im Entfleischungsschritt werden zum Beispiel auf mechanischem Wege Fleischreste und Unterhautbindegewebe von der Tierhaut entfernt. Im Entkalkungsschritt (Auch: Entkalkung, Englisch: deliming) werden die basischen Komponenten aus dem Enthaarungsschritt teilweise oder vollständig neutralisiert. In der Beize wird die Tierhaut aufgelockert und für die Aufnahme des Gerbstoffes und damit auf die eigentliche Gerbung vorbereitet. Für eine eventuelle nachfolgende Mineralgerbung wird die Blöße durch Pickeln sauer eingestellt, wobei als Pickel meist anorganische Säuren und Kochsalz, ggf. auch mit Zusätzen von organischen Säuren, dienen. In der Oberhaut verbliebene Haarwurzeln, Harpimente, Grundhaare und Fettstoffe lassen sich oft durch Auswaschen oder Spülen allein nicht entfernen. Besonders im Handwerksbetrieb wird daher ein Schritt des Streichens durchgeführt, in dem das Streichen der Häute zum Beispiel mittels Streicheisen auf dem Gerberbaum erfolgt.

[0010] Die eigentlichen Gerbungsschritte geschehen unter Zusatz eines Gerbungsmittels. Geeignete Gerbverfahren umfassen die Verwendung von Mineralsalzen (Chrom-III-, Aluminium-, Zirkon- oder Eisensalze), Vegetabilgerbung mit pflanzlichen Gerbstoffen (Tannine in Blättern, Rinden, Hölzern und Früchten), Fettgerbung (synonym Sämischgerbung) mit Fisch-, und Seetierölen (Trane) oder mit Fetten des Gehirns, Synthetische Gerbung mit synthetisch hergestellten Gerbstoffen (Syntane, Harzgerbstoffe, Polymergerbstoffe, Polyphosphate, Paraffinsulfochlorid), Aldehydgerbung (früher Formaldehyd, heute hauptsächlich Glutaraldehyd). Es ist auch möglich verschiedene Gerbverfahren miteinander zu kombinieren.

[0011] Nach der Gerbung wird das Leder in der Regel mechanisch entwässert (Abwelken) und mit Falzmaschinen auf eine gleichmäßige Stärke gebracht. Vor allem bei der Chromgerbung und bei Herstellung chromfreier Leder durch eine kombinierte Vorgerbung mit Aldehyden und synthetischen Gerbstoffen, werden die endgültigen Ledereigenschaften wie Weichheit, Farbe, Fülle, Struktur, Dehnbarkeit, Wasseraufnahme etc. durch die Nasszurichtung bestimmt.

Weitere Arbeitsschritte sind häufig die Nachgerbung,

Entsäuerung oder Neutralisation, Färbung, Fettung und Fixierung der Farb- und Fettstoffe. Grundsätzlich können zur Nachgerbung alle Gerbstoffgruppen, die bei der Hauptgerbung beschrieben wurden, verwendet werden. Besondere Bedeutung bei der Nachgerbung haben aber synthetische Gerbstoffe, Vegetabilgerbstoffe und Harz- und Polymergerbstoffe, da diese häufig einen besonders günstigen Einfluss auf die Fülle und Struktur des Leders nehmen.

Bei der Entsäuerung werden häufig die Säurereste starker Säuren neutralisiert, wodurch in der Regel eine bessere Beständigkeit der Leder erhalten wird.

Die Färbung erfolgt häufig mit Farbstoffen die mit der Lederfaser eine chemische Bindung eingehen. Vorteilhaft Farbstoffe zeichnen sich neben den guten Färbereigenschaften (zum Beispiel Aufziehverhalten auf das Leder, Kombinierbarkeit, große Farbpalette) und Echtheiten durch eine geringe Umweltbelastung aus.

Die natürliche Lederfarbe hängt unter anderem vom verwendeten Gerbstoff ab. Chromgerbungen geben häufig eine helle, grau-grüne Eigenfarbe, Vegetabilleder können zum Beispiel gelbbraun - rotbraun sein. Aluminiumsalze und synthetische Gerbstoffe ergeben häufig weiße bis hellbeige Leder. Glutaraldehyd und Fettgerbstoffe färben die Leder in der Regel gelblich.

[0012] Die Fettung bewirkt eine bessere Weichheit und Geschmeidigkeit. Die Fettungsmittel umhüllen die Lederfasern mit einem dünnen Fettfilm. Die Fasern verkleben dadurch bei der Trocknung nicht so stark und können sich leichter gegeneinander verschieben.

Durch den Einsatz von Hydrophobierungsmitteln können Leder schmutz- und wasserabweisend, bis wasserdicht ausgerüstet werden.

[0013] Die oben genannten Schritte werden zur Herstellung häufig in der angegebenen Reihenfolge ausgeführt. Es ist jedoch in Grenzen auch möglich, diese in anderen Reihenfolgen auszuführen oder Schritte gemeinsam auszuführen und zu kombinieren.

Nicht alle der zuvor genannten Schritte müssen zur Herstellung von Leder ausgeführt werden. Außerdem können Verfahren zur Herstellung von Leder neben den zuvor genannten Schritte auch noch weitere Schritte umfassen.

[0014] Erfindungsgemäß wird in mindestens einem der Schritte zur Herstellung von Leder Methansulfonsäure verwendet. Methansulfonsäure dient dabei in erster Linie zur Einstellung des pH Wertes. Bevorzugt wird Methansulfonsäure dabei zu Beginn des eigentlichen Arbeitsschrittes zu der Tierhaut gegeben. Im Fall der Entkalkung besteht der Arbeitsschritt im Wesentlichen aus der Neutralisation basischer Komponenten mit Säuren, die erfindungsgemäß Methansulfonsäure umfassen. Erfindungsgemäß wird unter der Verwendung von Methansulfonsäure in einem bestimmten Arbeitsschritt auch die Zugabe von Methansulfonsäure vor dem eigentlichen Arbeitsschritt oder nach dem vorhergehenden Arbeitsschritt verstanden, wenn dieses der Vorbereitung des eigentlichen Arbeitsschrittes dient.

[0015] Bevorzugt wird Methansulfonsäure in mindestens einem der folgenden Schritte verwendet: Entkalkung, Beizen, Pickeln, Streichen, Gerbung, Nachgerbung, Färbung, Fettung.

5 **[0016]** Besonders bevorzugt wird Methansulfonsäure mindestens bei der Entkalkung und/oder Beize und/oder Pickeln verwendet.

[0017] Insbesondere bevorzugt wird Methansulfonsäure mindestens im Entkalkungsschritt verwendet.

10 **[0018]** Methansulfonsäure wird erfindungsgemäß in der Regel als wässrige Lösung eingesetzt. In der Regel wird Methansulfonsäure als 0,05 bis 0,5 gew%ige wässrige Lösung eingesetzt, bevorzugt 0,07 bis 0,2 gew%ig und besonders bevorzugt 0,08 bis 0,15 gew%ig.

15 **[0019]** In einer Ausführungsform wird Methansulfonsäure zusammen mit Salzen und/oder anderen Säuren und/oder Säurederivaten eingesetzt. Geeignete Säurederivate sind zum Beispiel Ester oder Säureanhydride. In einer Ausführungsform wird Methansulfonsäure mit Salzen von Methansulfonsäure eingesetzt. Geeignete Salze von Methansulfonsäure sind zum Beispiele Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalze wie zum Beispiel Natrium, Kalium, Magnesium oder Calciumsalze der Methansulfonsäure.

20 In einer anderen Ausführungsform wird Methansulfonsäure zusammen mit anorganischen Salzen eingesetzt. Geeignete anorganische Salze sind zum Beispiel Salze der Schwefelsäure, Halogenwasserstoffsäuren, Phosphorsäure, Borsäure, Kohlensäure, Salpetersäure. Beispiele für geeignete anorganische Salze sind zum Beispiel Ammoniumsulfat, Natriumsulfat, Natriumchlorid, Ammoniumchlorid.

25 In einer anderen Ausführungsform wird Methansulfonsäure zusammen mit Salzen von organischen Säuren eingesetzt. Geeignete Salze organischer Säuren sind zum Beispiel Ammonium-, Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalze von organischen Säuren wie Ammonium-, Natrium-, Kalium- oder Magnesiumsalze organischer Säuren. Geeignete Salze organischer Säuren sind zum Beispiel Salze von Monocarbonsäuren oder Dicarbonsäuren. Beispiel für geeignete Salze organischer Säuren sind zum Beispiel Salze von Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Weinsäure, Milchsäure, Phtalsäure, Terephthalsäure, Maleinsäure, Fumarsäure.

30 In einer anderen Ausführungsform wird Methansulfonsäure zusammen mit anderen Säuren eingesetzt. Geeignete andere Säuren können anorganische Säuren oder organische Säuren sein. Geeignete anorganische Säuren sind zum Beispiel Schwefelsäure, Salzsäure, Borsäure, Kohlensäure, Phosphorsäure. Geeignete organische Säuren sind zum Beispiel Monocarbonsäuren oder Dicarbonsäuren. Beispiele für geeignete organische Säuren sind Ameisensäure, Essigsäure, Milchsäure, Ameisensäure, Propionsäure, Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Weinsäure, Milchsäure, Phthalsäure, Terephthalsäure, Maleinsäure, Fumarsäure.

[0020] In einer Ausführungsform wird Methansulfonsäure in Kombination mit Ammoniumsulfat eingesetzt. In einer anderen Ausführungsform wird Methansulfonsäure in Kombination mit Ameisensäure eingesetzt.

[0021] In einer anderen Ausführungsform wird Methansulfonsäure in Kombination mit einer oder mehreren Ammoniumsalzen von Dicarbonsäuren eingesetzt.

In einer anderen Ausführungsform wird Methansulfonsäure in Kombination mit einer oder mehreren aliphatischen Dicarbonsäuren eingesetzt.

In einer anderen bevorzugten Ausführungsform wird Methansulfonsäure in Kombination mit einem oder mehreren Carbonsäureestern eingesetzt.

[0022] Die Menge an Salzen, anderen Säuren oder Säurederivaten kann breit variieren. In einer Ausführungsform wird eine wässrige Lösung enthaltend 0,05 bis 0,2 gew% Methansulfonsäure und 0,5 bis 2 gew% Ammoniumsulfat eingesetzt.

[0023] Üblicherweise wird bei der Entkalkung in erfindungsgemäßen Verfahren ein pH von 4 bis 9, bevorzugt 6 bis 8,5 und besonders bevorzugt 7,5 bis 8,5 eingestellt.

[0024] In der Regel dauert der Entkalkungsschritt von 30 Minuten bis 4 Stunden, in Ausnahmefällen auch kürzer oder länger. Bevorzugt ist der Entkalkungsschritt in 45 bis 90 Minuten abgeschlossen.

[0025] Erfindungsgemäße Verfahren zeichnen sich dadurch aus, dass sie einfach durchzuführen sind und eine effiziente und schnelle Einstellung des pH in den einzelnen Verfahrensschritten ermöglichen.

Weiterhin ermöglichen erfindungsgemäße Verfahren die Herstellung von Leder, die sich durch vorteilhafte optische und haptische Eigenschaften auszeichnen. Insbesondere zeichnen sie sich unter anderem durch angenehme Weichheit aus und schwellen nicht so sehr auf, quellen nicht so sehr auf wie Leder, die nach herkömmlichen Verfahren hergestellt werden.

[0026] Die erfindungsgemäß hergestellten Leder zeichnen sich durch eine gute Weichheit aus und haben eine angenehme, ansprechende, feine und saubere Narbung.

Die physikalischen Eigenschaften wie Zugfestigkeit, Bruchdehnung oder Narbendehnfähigkeit der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Leder sind vergleichbar oder besser als die von Leder, die gemäß dem Stand der Technik hergestellt worden sind.

[0027] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist Leder, das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt worden ist.

Beispiele

[0028] Die Erfindung wird durch Arbeitsbeispiele weiter erläutert.

Verwendete Abkürzungen:

[0029]

Decaltal^(R) RN: Sauer reagierendes Gemisch der Ammoniumsalze anorganischer Säuren und organischer Dicarbonsäuren

Decaltal^(R) Pic S: Mischung schwacher, wasserlöslicher aliphatischer Dicarbonsäuren

Decaltal^(R) ESN: flüssig Mischung von Carbonsäureestern

[0030] Eine Rohhaut vom Rind wurde enthaart und entfleischt. Die Enthaarung geschah unter Zusatz von gebranntem Kalk und Natriumsulfid. Zur Entkalkung wurden die Leder mit Entkalkungsmittel gemäß Beispiel 1 bis 6 behandelt um einen pH von 8 einzustellen. Dabei wurden die Häute zunächst bei Raumtemperatur für 20 Minuten mit einer Mischung A und anschließend für 60 Minuten mit einer Mischung B behandelt. Anschließend wurden die Häute einer Gerbung und Nachgerbung mit identischen Chrom-Gerbstoffrezepturen unterworfen.

Beispiel 1:

[0031]

Mischung A: wässrige Lösung enthaltend 0,1 Gew% Natriumhydrogensulfit und 0,5 Gew% Ammoniumsulfat.

Mischung B: wässrige Lösung enthaltend 0,1 Gew% Natriumhydrogensulfit, 0,14 Gew% Methansulfonsäure (70 Gew%ig in Wasser) und 1,5 Gew% einer sauer reagierenden Mischung von Decaltal^(R) RN.

Beispiel 2:

[0032]

Mischung A: wässrige Lösung enthaltend 0,1 Gew% Natriumhydrogensulfit und 0,5 Gew% Ammoniumsulfat.

Mischung B: wässrige Lösung enthaltend 0,1 Gew% Natriumhydrogensulfit und 0,3 Gew% Decaltal^(R) Pic S und 1,5 Gew% Ammoniumsulfat.

Beispiel 3:

[0033]

Mischung A: wässrige Lösung enthaltend 0,1 Gew% Natriumhydrogensulfit und 0,5 Gew Decaltal^(R) RN.

Mischung B: wässrige Lösung enthaltend 0,1 Gew% Natriumhydrogensulfit, 0,14 Gew% Methansulfonsäure (70 Gew%ig in Wasser) und 1,5 Gew Decaltal^(R) RN.

Beispiel 4:

[0034]

Mischung A: wässrige Lösung enthaltend 0,1 Gew% Natriumhydrogensulfit und 0,5 Gew Decaltal^(R) RN.
 Mischung B: wässrige Lösung enthaltend 0,1 Gew% Natriumhydrogensulfit, 0,3 Gew% Methansulfonsäure (70Gew%ig in Wasser) und 1,5 Gew% Decaltal^(R) RN.

Beispiel 5:

[0035]

Mischung A: wässrige Lösung enthaltend 0,1 Gew% Natriumhydrogensulfit und 0,14 Gew% Methansulfonsäure (70Gew%ig in Wasser).
 Mischung B: wässrige Lösung enthaltend 0,1 Gew% Natriumhydrogensulfit, 0,14 Gew% Methansulfonsäure (70Gew%ig in Wasser) und 1,2 Gew% Decaltal^(R) ESN.

Beispiel 6:

[0036]

Mischung A: wässrige Lösung enthaltend 0,1 Gew% Natriumhydrogensulfit und 0,25 Gew% Decaltal^(R) Pic S.
 Mischung B: wässrige Lösung enthaltend 0,1 Gew% Natriumhydrogensulfit, 0,25 Gew% Decaltal^(R) Pic S und 1,2 Gew% Decaltal^(R) ESN.

[0037] Die Verwendung von Methansulfonsäure ermöglichte die Einstellung des pH in kürzerer Zeit und ergab saubere und flache Rohhäute, die nicht so sehr aufgeschwollen waren, wie Häute die ohne Methansulfonsäure der Entkalkung unterworfen wurden.

[0038] Die unter Verwendung von Methansulfonsäure im Entkalkungsschritt hergestellten Leder sind weicher als Leder, die gemäß dem Stand der Technik hergestellt worden sind, und sie haben schöne, feine und saubere Narben. Die physikalischen Eigenschaften sind vergleichbar oder besser als die von Leder, die gemäß dem Stand der Technik hergestellt worden sind.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Leder umfassend mehrere Schritte, **dadurch gekennzeichnet, dass** in mindestens einem Schritt Methansulfonsäure verwendet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei Methansulfonsäure in mindestens einem Schritt ausgewählt aus Entkalkung, Beize, Pickel, Gerbung, Nachgerbung, Färbung, Fettung verwendet wird.
3. Verfahren nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, wobei Methansulfonsäure minde-

stens im Entkalkungsschritt verwendet wird.

4. Verfahren nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, wobei Methansulfonsäure als Mischung mit Salzen und/oder anderen Säuren und/oder Säurederivaten verwendet wird.
5. Verfahren nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, wobei Methansulfonsäure als 0,05 bis 0,5 gew%ige wässrige Lösung eingesetzt wird.
6. Leder, das nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche hergestellt worden ist.
7. Verwendung von Methansulfonsäure zur Herstellung von Leder.
8. Verwendung nach Anspruch 7, wobei Methansulfonsäure im Entkalkungsschritt verwendet wird.
9. Verwendung nach Anspruch 7 oder 8, wobei Methansulfonsäure in Kombination mit Salzen und/oder anderen Säuren und/oder Säurederivaten verwendet wird.