



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 4 112 748 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
03.01.2024 Patentblatt 2024/01

(21) Anmeldenummer: **21183144.1**

(22) Anmeldetag: **01.07.2021**

(51) Internationale Patentklassifikation (IPC):
C14C 3/08 (2006.01) **C14C 3/20 (2006.01)**

(52) Gemeinsame Patentklassifikation (CPC):
C14C 3/08; C14C 3/20

(54) **GERBMITTEL, VERWENDUNG EINES GERBMITTELS SOWIE VERFAHREN ZUM GERBEN VON TIERHÄUTEN UND FELLEN UND DARAUS ERHALTENES LEDER**

TANNING AGENT, USE OF A TANNING AGENT, PROCESS FOR THE TANNING OF ANIMAL SKINS AND FURS AND LEATHER OBTAINED THEREOF

AGENT DE TANNAGE, UTILISATION D'UN AGENT DE TANNAGE, PROCÉDÉ DE TANNAGE DE PEAUX D'ANIMAUX ET DE FOURRURE ET CUIR AINSI OBTENU

(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 Validierungsstaaten:

KH

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:

04.01.2023 Patentblatt 2023/01

(73) Patentinhaber: **Schill + Seilacher GmbH
71032 Böblingen (DE)**

(72) Erfinder:

- **NAGEL, Siegfried
71101 Schönaich (DE)**
- **SCHWEIZER, Andy
70794 Filderstadt (DE)**
- **ARMBRUSTER, Wolfgang
72525 Münsingen (DE)**

• **SCHELLE, Stefan**

71069 Sindelfingen (DE)

(74) Vertreter: **Prinz & Partner mbB**

**Patent- und Rechtsanwälte
Rundfunkplatz 2
80335 München (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:

WO-A1-02/40436 WO-A1-2009/100068

- **CHANG J ET AL: "EINFLUSS
REAKTIONSFAEHIGER VORBEHANDLUNGEN
AUF DIE CHROMGERBUNG", LEDER, EDUARD
ROETHER VERLAG. DARMSTADT, DE, Bd. 42, Nr.
11, 1. November 1991 (1991-11-01), Seiten 229,
232-238, 24, XP000236732, ISSN: 0024-0176**

EP 4 112 748 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingereicht, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Gerbmittel und die Verwendung eines solchen Gerbmittels zum Gerben von Tierhäuten und Fellen, ein Verfahren zum Gerben von Tierhäuten und Fellen zur Herstellung von Leder sowie ein daraus erhaltenes Leder.

[0002] Beim Gerben wird tierisches Kollagen in Häuten derart verändert, dass das aus der Gerbung entstandene Leder Widerstandsfähigkeit gegenüber Hitze, Umwelt-einflüssen und Mikroorganismen besitzt sowie nach Trocknung des entstandenen Leders die Geschmeidigkeit der gegerbten Haut erhalten bleibt.

[0003] Im Wesentlichen werden drei Gerbverfahren angewandt: die mineralische Gerbung, insbesondere die Chromgerbung, die vegetable Gerbung, beispielsweise mit Tara, Mimosa, Quebracho oder Kastanie, und die synthetische Gerbung, insbesondere mit Glutardialdehyd, die auf unterschiedlichen Strategien beruhen.

[0004] Die Chromgerbung weist die größte wirtschaftliche Bedeutung auf. Hydratisierte Chromkomplexe, die sich zwischen die Carboxylgruppen von Glutaminsäure und Asparaginsäure des Kollagenpeptidgerüstes der Haut lagern, führen zu einem widerstandsfähigen und weichen Leder. Neben der zu erreichen guten Lederqualität wurde mit Chromgerbstoff eine schnelle und kostengünstige Prozessführung etabliert. Nach demselben Wirkprinzip wirken auch andere Mineralgerbstoffe, die beispielsweise auf Basis von Aluminium oder Zirkonium arbeiten.

[0005] Die Verwendung von (Schwer-)Metallen weist eine Reihe von Nachteilen auf. Es ist zum Beispiel bekannt, dass Chrom(VI) bei Hautkontakt allergische Reaktionen auslösen kann. Üblicherweise werden im Gerbprozess Chrom(III)-Sulfate eingesetzt. Chrom(VI) kann jedoch durch Oxidation aus Chrom (III) entstehen, oder gelangt über Gerbstoffverunreinigungen in den Gerbprozess. Weitere Nachteile einer (schwer-)metallbelasteten Gerbung sind die aufwändige Behandlung der Abwässer über eine Anlage zur Rückgewinnung von Chrom und anderen Schwermetallen sowie die teure Entsorgung von Lederresten wie Falzspänen mittels Deponieverfahren oder Verbrennung.

[0006] Die vegetable Gerbung setzt Tannine ein, welche aus Pflanzen extrahiert werden. Jedoch benötigt die vegetable Gerbung lange und aufwendige Gerbprozesse, weswegen die vegetable Gerbung größtenteils von der Chromgerbung abgelöst wurde.

[0007] Eine weitere weit verbreitete Gerbmethode ist die synthetische Gerbung mit Glutardialdehyd, bei der die Bifunktionalität des Glutardialdehyds dazu dient, die Peptidfasern der Haut zu vernetzen. Die Wirkungsweise ist hauptsächlich auf die Reaktivität an den Stickstoff-funktionalitäten der zu Grunde liegenden Aminosäuren zurückzuführen. Das Glutardialdehyd reagiert an zwei verschiedenen Fasern und verbindet diese so permanent durch die Ausbildung einer kovalenten Bindung.

[0008] Nachteile dieses Verfahrens sind die ungünsti-

gen toxischen Eigenschaften des Glutardialdehyds, insbesondere dessen Umwelttoxizität und die nicht vorhandene biologische Abbaubarkeit, sowie die energieaufwändige und klimagefährdende Erzeugung aus petrochemischen Grundstoffen. Ferner ist aufgrund der Respirationstoxizität und Mutagenität von Glutardialdehyd nach der REACH-Verordnung eine Einstufung als SVHC-Stoff zu erwarten. Mit Glutardialdehyd gegerbte Leder weisen ferner eine über die Hautschichten variierte Schrumpfungstemperatur auf.

[0009] Erstrebenswerter sind umweltverträgliche Gerbverfahren, die insbesondere Verbindungen einsetzen, die aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnen werden können.

[0010] In der EP 2 574 682 B1 ist eine Zusammensetzung für das Gerben von Leder bekannt, welche einen Zeolith umfasst, der mit einer konzentrierten Monocarbonsäure behandelt wurde. Die Zusammensetzung soll insbesondere eine Alternative zur Chromgerbung bereitstellen. Jedoch ist weiterhin die aufwändige Herstellung und Nachbehandlung des Zeoliths notwendig, was sich negativ auf die ökologische Gesamtbilanz der Zusammensetzung auswirkt.

[0011] Aus der EP 2 607 500 A1 ist ein Verfahren zum Herstellen von Leder bekannt, in dem eine Zusammensetzung als Gerbmittel eingesetzt wird, welche ein Polysaccharid umfasst, das mittels Oxidation aus Stärke gewonnen wurde. Das dort gezeigte Verfahren eignet sich jedoch nur bei Anwendung für Pickelblößen.

[0012] Die WO 2012/163823 A1 beschreibt Graft-Copolymere, welche mittels freier radikalischer Polymerisation gewonnen wurden, wobei ein erstes Monomer A), welches eine (Meth-)Acrylsäure oder eine Mischung einer (Meth-)Acrylsäure und einfach und/oder mehrfach ethylenisch ungesättigten Monomeren ist, und ein zweites Monomer B) zum Einsatz kommen, welches durch Abbau eines Polysaccharids oder Polypeptids erzeugt wird. Die Herstellung derartiger Graft-Copolymere ist aufwendig und bedarf eines hohen Chemikalieneinsatzes. Außerdem kann mit den beschriebenen Graft-Copolymeren keine ausreichende Vernetzung der Kollagenfasern erzielt werden. Die Graft-Copolymere eignen sich deshalb nur für die Nachgerbung und erfordern die zusätzliche Verwendung von konventionellen Gerbmitteln.

[0013] In der Publikation von Milch, R.A. & Murray, R. A: "Studies of Collagen Tissue Aging: Thermal Shrinkage of Metabolite-Treated Collagenous Tissues" (Proceedings of the Society for Experimental Biology and Medicine; 1962; 111(3): S. 551-554, doi:10.3181/00379727-111-27851) wurde der Einfluss verschiedener Metaboliten, unter anderem Glycerinaldehyd, aus mehreren Stoffwechselkreisläufen auf das Vernetzungsverhalten von Kollagenfasern untersucht.

[0014] Die WO 02/40436 A1 offenbart ein Verfahren zum Herstellen von Glycolaldehyd mittels Thermolyse

einer wässrigen Zuckerlösung, wobei als Zucker Glucose oder Saccharose eingesetzt wird.

[0015] Die WO 2009/10068 A1 beschreibt ein Verfahren zum Herstellen von Glycerose aus Glycerin, welches als Nebenprodukt von großtechnischen Prozessen wie der Herstellung von Biodiesel und der Naturseifenherstellung erzeugt wurde.

[0016] Im Artikel von J. Chang und E. Heidemann: "Einfluß reaktionsfähiger Vorbehandlungen auf die Chromgerbung" (Leder, Eduard Roether Verlag, Darmstadt, DE, Bd. 42, Nr.11, 1. November 1991 (1991-11-01), S. 229-242) wird über den Einsatz verschiedener Vorbehandlungsmethoden als Vorbereitung für eine Chromgerbung berichtet, wobei die Vorgerbung gefriergetrockneter Hautpulver untersucht wird. Zu diesem Zweck wird in einer Variante auf die Behandlung mit Aldehyd- und Ketocarbonsäuren hingewiesen.

[0017] Es ist Aufgabe der Erfindung, eine umweltverträgliche und leistungsfähige Möglichkeit zum Gerben bereitzustellen, welche einen geringen Energieverbrauch und/oder einen geringen Chemikalienverbrauch ermöglicht. Insbesondere sollen die Gerbmittel aus weltweit verfügbaren, biologisch abbaubaren und/oder aus nachwachsenden Rohstoffen erhältlichen Verbindungen hergestellt werden können.

[0018] Die Aufgabe der Erfindung wird gelöst durch ein Gerbmittel gemäß Anspruch 1.

[0019] Die Aufgabe der Erfindung wird somit gelöst durch ein Gerbmittel, umfassend eine Reaktionslösung, welche eine gerbaktive Komponente enthält, die ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Glycerinaldehyd, Glycolaldehyd, Acetalen dieser Verbindungen, Hemiacetalen dieser Verbindungen und Kombinationen davon, wobei die Reaktionslösung erhalten ist durch partielle Oxidation und/oder Pyrolyse einer organischen Substanz mit einer vicinalen Diolgruppe.

[0020] Es wurde erkannt, dass ausgehend von organischen Substanzen mit einer vicinalen Diolgruppe eine Reaktionslösung erhalten werden kann, welche sich aufgrund der durch die partielle Oxidation und/oder Pyrolyse entstehenden Verbindungen Glycerinaldehyd, auch als 1,2-Dihydroxypropanal bezeichnet, Glycolaldehyd, auch als Hydroxyethanal bezeichnet, Acetalen dieser Verbindungen und/oder Hemiacetalen dieser Verbindungen direkt für den Einsatz in einem Gerbmittel eignet.

[0021] Erfindungsgemäß ist die gerbaktive Komponente insbesondere biologisch abbaubar und umweltverträglich. Dadurch wird ein umweltverträgliches und ressourcenschonendes Gerben ermöglicht. Zudem sinkt im Vergleich zu klassischen Gerbverfahren, beispielsweise der Chromgerbung, der Aufwand in der Entsorgung von beider Anwendung des Gerbmittels anfallenden Abfällen erheblich, wodurch ein kostengünstigerer Gerbprozess ermöglicht wird.

[0022] Insbesondere können organische Substanzen als Ausgangsprodukt verwendet werden, welche natürlich vorkommen und/oder aus erneuerbaren Rohstoffen hergestellt werden können. Auf diese Weise kann der

Einsatz von fossilen Rohstoffen, beispielsweise erdöl- und/oder erdgasbasierter Ausgangsstoffe, in der Herstellung von Gerbmitteln vermieden oder zumindest reduziert werden.

[0023] Die gerbaktive Komponente ist ferner hydrophil und dringt schnell in die zu gerbenden Hautschichten ein. Dadurch kann die Einwirkzeit der Gerbflotte im Vergleich zu herkömmlichen Gerbmitteln verkürzt werden. Zusätzlich wird eine gleichmäßige Verteilung der gerbaktiven Komponente in den Hautschichten erreicht, so dass eine gleichmäßige durchgegerbtes Leder mit einer über alle Hautschichten gleichbleibenden Schrumpfungstemperatur erhalten werden kann.

[0024] Die organische Substanz mit einer vicinalen Diolgruppe ist insbesondere eine aliphatische Substanz mit einer vicinalen Diolgruppe.

[0025] Bevorzugt ist die organische Substanz mit einer vicinalen Diolgruppe ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Glycerin, Ethylenglykol, Monosacchariden, Oligosacchariden, Polysacchariden und Kombinationen davon.

[0026] Diese organischen Substanzen fallen beispielsweise als Nebenprodukt in großtechnischen Prozessen an, wie beispielsweise in der Produktion von Biodiesel oder bei der Naturseifenherstellung, und/oder können aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnen werden.

[0027] In einer Variante ist die organische Substanz mit einer vicinalen Diolgruppe Glycerin und/oder Ethylenglykol.

[0028] In einer weiteren Variante ist die organische Substanz ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Monosacchariden, Oligosacchariden, Polysacchariden und Kombinationen davon,

[0029] Erfindungsgemäß Monosaccharide sind insbesondere Monosaccharide mit vier bis sieben Kohlenstoffatomen und erfindungsgemäß Oligosaccharide und Polysaccharide sind insbesondere Oligo- beziehungsweise Polysaccharide dieser Monosaccharide.

[0030] Ist die organische Substanz Glycerin und/oder Ethylenglykol, wird die Reaktionslösung insbesondere durch partielle Oxidation erhalten.

[0031] Die partielle Oxidation erzeugt insbesondere eine Reaktionslösung, welche als gerbaktive Komponente Glycerinaldehyd, ein Acetal von Glycerinaldehyd und/oder ein Hemiacetal von Glycerinaldehyd enthält.

[0032] Beispielsweise erfolgt die partielle Oxidation gemäß des in der WO 2009/10068 A1 beschriebenen Verfahrens, wobei Anpassungen in der Reaktionsführung zur Optimierung der Zusammensetzung der Reaktionslösung möglich sind. Dieses Verfahren nutzt Glycerin als Ausgangsprodukt, wobei das eingesetzte Glycerin bevorzugt als Nebenprodukt von großtechnischen Prozessen wie der Herstellung von Biodiesel und der Naturseifenherstellung erzeugt wurde, in denen nachwachsende Rohstoffe zum Einsatz kommen.

[0033] Die partielle Oxidation erfolgt insbesondere unter Einsatz von Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel

in Kombination mit einem geeigneten Katalysator, beispielweise ein Eisenkatalysator wie Eisen-(II)-sulfat.

[0033] Der Katalysator, insbesondere der Eisenkatalysator, kann in Abhängigkeit der weiteren Reaktionsbedingungen in einem Anteil von bis zu 10 Gewichtsprozent, vorzugsweise bis zu 5 Gewichtsprozent eingesetzt werden, bezogen auf das Gesamtgewicht der Reaktionslösung. Gute Ergebnisse können mit 750 bis 5000 ppm Eisen erzielt werden, bezogen auf das Gesamtgewicht der Reaktionslösung, bevorzugt von 1500 bis 5000 ppm, besonders bevorzugt von 3500 bis 5000 ppm.

[0034] Die partielle Oxidation erfolgt insbesondere bei einer Temperatur von 35 bis 90 °C, bevorzugt von 40 bis 70 °C, besonders bevorzugt von 45 bis 50°C.

[0035] Als Ausgangsprodukt kann gereinigtes oder ungereinigtes Glycerin eingesetzt werden, mit einem Anteil von 10 Gew.-% bis 99.5 Gew.-% Glycerin im verwendeten Ausgangsprodukt. Bevorzugt wird gereinigtes Glycerin mit einem Reinheitsgrad von 90 Gew.-% bis 99,5 Gew.-% Glycerin verwendet. Der Anteil von Glycerin in der Reaktionslösung zu Beginn der Oxidation beträgt vorzugsweise von 80 Gew.-% bis 90 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Reaktionslösung.

[0036] Ist die organische Substanz aus der Gruppe bestehend aus Monosacchariden, Oligosacchariden, Polysacchariden und Kombination davon ausgewählt, wird die Reaktionslösung insbesondere durch Pyrolyse erhalten.

[0037] Beispielsweise erfolgt die Pyrolyse als wässrige Thermolyse wie in der WO 02/40436 A1 beschrieben. Dazu wird eine wässrige Lösung der organischen Substanz fein verteilt in einen Reaktor gesprührt, welcher eine Temperatur im Bereich von 500 bis zu 600 °C aufweist. Das im Reaktor entstandene, noch in Form von fein verteilten Tröpfchen vorliegende Pyrolyseprodukt wird anschließend zum Gewinnen der Reaktionslösung auskondensiert.

[0038] Alternativ kann die Pyrolyse wie in der WO 2018/104508 A1 beschrieben durchgeführt werden. In dieser Variante wird die gerbaktive Komponente mittels thermischer Fragmentierung aus der organischen Substanz gewonnen, wobei insbesondere ein niedriger Gehalt von 200 ppm oder weniger an Salzen in der Reaktionslösung eingestellt wird, um die Ausbeute an gerbaktiver Komponente zu erhöhen.

[0039] Die thermische Fragmentierung findet insbesondere bei einer Temperatur von 300 °C oder höher statt, beispielsweise bei einer Temperatur im Bereich von 350 bis 800 °C, bevorzugt von 400 bis 600 °C, besonders bevorzugt von 500 bis 600 °C.

[0040] Grundsätzlich können auch mehrere Teilreaktionslösungen, welche über verschiedene Verfahren gewonnen wurden, zur Reaktionslösung vermischt werden, um eine gewünschte Zusammensetzung zu erhalten, wobei jede der Teilreaktionslösungen wie zuvor beschrieben erhalten sind. Auf diese Weise kann eine flexiblere Prozessführung in Abhängigkeit der verfügbaren organischen Substanzen realisiert werden sowie eine

flexible Anpassung der chemischen und physikalischen Eigenschaften der Reaktionslösung erfolgen.

[0041] Um die Gerbwirkung des erfindungsgemäßen Gerbmittels weiter zu steigern, enthält die Reaktionslösung erfindungsgemäß neben der gerbaktiven Komponente wenigstens eine weitere gerbfördernde Komponente.

[0042] Die gerbfördernde Komponente zeigt wie die gerbaktive Komponente ebenfalls eine Penetrationswirkung in eine zu gerbende Blöße bzw. ein zu gerbendes Substrat, führt jedoch im Gegensatz zur gerbaktiven Komponente selbst keine Gerbung durch. Insbesondere fördert die gerbfördernde Komponente die Penetrationswirkung der gerbaktiven Komponente in die zu gerbende Blöße bzw. in das zu gerbende Substrat oder steigert den Anteil der in der Blöße verbleibenden gerbaktiven Komponente.

[0043] Die gerbfördernde Komponente dient insbesondere zum Absenken des zusätzlichen Chemikalienverbrauchs, indem bei einem geringeren Einsatz an gerbaktiver Komponente ein vergleichbares Gerbergebnis erzielt werden kann. Zudem kann sich die gerbfördernde Komponente positiv auf die biologische Abbaubarkeit eines erhaltenen Leders sowie der in der Herstellung des Leders eingesetzten Gerb- und/oder Prozessflotten, auf die Färbung des Leders und/oder die Haltbarkeit von vorgegerbten Material auswirken.

[0044] Die gerbfördernde Substanz ist bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus (Poly)Hydroxycarbonsäuren, Carbonsäuren, Ketonen, Acetalen, Hemiacetalen und Ketalen, jeweils mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, sowie Mischungen davon.

[0045] Die gerbfördernde Substanz ist bevorzugt ebenfalls biologisch abbaubar und umweltverträglich.

[0046] Bevorzugt wird die gerbfördernde Substanz als Nebenprodukt in der Reaktionslösung aus der organischen Substanz erzeugt, sodass keine zusätzliche Zusage an gerbfördernder Substanz notwendig ist und sich der Herstellungsprozess des Gerbmittels weiter vereinfacht.

[0047] Alternativ oder zusätzlich kann die gerbfördernde Substanz dem Gerbmittel zusätzlich zur Reaktionslösung zugesetzt sein.

[0048] Die Reaktionslösung kann ein Lösungsmittel enthalten, bevorzugt Wasser und Glykole wie Polyethylenglykol sowie Gemische davon.

[0049] Der Anteil des Lösungsmittels an der Reaktionslösung beträgt vorzugsweise höchstens 80 Gewichtsprozent, weiter bevorzugt höchstens 65 Gewichtsprozent, besonders bevorzugt 20 bis 50 Gewichtsprozent.

[0050] In einer Variante besteht das Gerbmittel aus der Reaktionslösung. Mit anderen Worten kommen in dieser Variante lediglich Substanzen zum Einsatz, welche direkt aus der partiellen Oxidation und/oder der Pyrolyse erhalten werden. Insbesondere im Fall, dass die eingesetzte organische Substanz natürlich vorkommend ist und/oder aus einem erneuerbaren Rohstoff hergestellt wurde, kann auf diese Weise sichergestellt werden, dass

die Herstellung des Gerbmittels auf den Einsatz von fossilen Rohstoffen soweit wie möglich verzichtet und eine möglichst umfassende Umweltverträglichkeit und biologische Abbaubarkeit aufweist.

[0051] Es ist auch möglich, dass das Gerbmittel eine erste gerbaktive Komponente und eine zweite gerbaktive Komponente umfasst, wobei die erste gerbaktive Komponente die gerbaktive Komponente der Reaktionslösung ist und die zweite gerbaktive Komponente ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus synthetischen Gerbstoffen, vegetabilen Gerbstoffen und mineralischen Gerbstoffen, insbesondere Glutardialdehyd und/oder Chromsalze.

[0052] Mit anderen Worten können auch Mischungen aus konventionellen Gerbstoffen und der gerbaktiven Komponente aus der Reaktionslösung erfindungsgemäß zum Einsatz kommen. In dieser Alternative können die Nachteile der konventionellen Gerbstoffe zumindest minimiert werden, insbesondere kann das Gerbmittel hinsichtlich Umweltverträglichkeit und Verbrauch fossiler Rohstoffe optimiert werden, während zugleich die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Gerbmittels im Hinblick auf spezifische Anforderungen des angedachten Gerbprozesses angepasst werden können.

[0053] Bevorzugt liegt im Gerbmittel die erste gerbaktive Komponente in einem höheren Anteil (w/w) vor als die zweite gerbaktive Komponente. Mit anderen Worten ist die erste gerbaktive Komponente bevorzugt die gerbaktive Hauptkomponente.

[0054] Die zweite gerbaktive Komponente ist beispielsweise ein Syntan (synthetischer Hilfsgerbstoff), ein vegetabiler Gerbstoff wie zum Beispiel hydrolysierbare Gerbstoffe (Pyrogallol-Gerbstoffe), ein kondensierbarer Gerbstoff (Pyrokatechin-Gerbstoffe), ein phenolischer oder nichtphenolischer Gerbstoff, eine Polykondensations- oder Polymerisationsverbindung oder eine Kombination davon.

[0055] Geeignete synthetische Hilfsgerbstoffe können durch Sulfonierung und Kondensation aromatischer Produkte erzeugt sein. Hierbei werden im Wesentlichen Verbindungen meist mehrkerniger Kohlenwasserstoffe (Naphthalin, Anthracen, Phenantren) eingesetzt oder in Form einwertiger Phenole (Phenol, Naphthol, Kresol u.ä.) als chinoide Substanzen (Chinon, Antrachinon), Aminoverbindungen (Anilin, Naphthylamin, Carbazol) verarbeitet.

[0056] Auch kann die zweite gerbaktive Komponente eine chemisch behandelte Ligninsulfonsäure bzw. ein chemisch behandeltes Ligninextrakt sein. Ebenso können natürliche Harze, Bitumen und Erdölfraktionen jeglicher Art zum Einsatz kommen.

[0057] Die zweite gerbaktive Komponente kann auch eine synthetisch hergestellte Komponente sein oder umfassen, welche ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Glycerinaldehyd, Glycolaldehyd, Acetalen dieser Verbindungen, Hemiacetalen dieser Verbindungen und Kombinationen davon.

[0058] Mit anderen Worten können als zweite gerbaktive Komponente die strukturell gleichen Substanzen wie für die erste gerbaktive Komponente zum Einsatz kommen, welche jedoch nicht aus einer Reaktionslösung stammen, die durch partielle Oxidation und/oder Pyrolyse der organischen Substanz mit einer vicinalen Diolgruppe erhalten wurde.

[0059] Beispielsweise kann Glycolaldehyd aus Formaldehyd, Wasserstoff, Kohlenmonoxid und einem geeigneten Katalysator synthetisch hergestellt und als zweite gerbaktive Komponente im Gerbmittel zugesetzt sein. Die synthetische Herstellung des Glycolaldehyds kann gemäß dem in der WO 2005/058788 A1 beschriebenen Verfahrens erfolgen, bei welchem ein Rhodiumkatalysator sowie ein Phosphinligand zum Einsatz kommt.

[0060] Bevorzugt wird der Einsatz von gerbaktiven Komponenten, welche nicht natürlich vorkommen, nicht aus erneuerbaren Rohstoffen herstellbar und/oder nicht biologisch abbaubar sind, im erfindungsgemäßen Gerbmittel jedoch minimiert.

[0061] Die Aufgabe der Erfindung wird des Weiteren gelöst durch die Verwendung eines Gerbmittels wie zuvor beschrieben zum Gerben von Tierhäuten und Fellen zur Herstellung von Leder.

[0062] Insbesondere wurde erkannt, dass sich die Reaktionslösung, wie sie aus der partiellen Oxidation und/oder der Pyrolyse erhalten wird, direkt für den Einsatz als bzw. im Gerbmittel eignet und eine ausgezeichnete Gerbwirkung erzielt werden kann, während zugleich bevorzugt umweltverträgliche Stoffe zum Einsatz kommen.

[0063] Ferner wird die Aufgabe der Erfindung gelöst durch ein Verfahren zum Gerben von Tierhäuten und Fellen zur Herstellung von Leder, umfassend folgende Schritte: Zunächst wird eine Blöße erzeugt. Zudem wird eine Gerbflotte bereitgestellt, welche das Gerbmittel wie zuvor beschrieben umfasst. Anschließend wird die Blöße mit der Gerbflotte unter Erhalt eines Leders behandelt.

[0064] Die Blöße kann entkälkt werden, das heißt, in die Blöße aufgenommener Kalk kann in leichtlösliche Salze überführt und in dieser Form entfernt werden. Zu diesem Zweck geht man von Tierhäuten aus, die unter Verwendung von Säuren wie beispielweise Mineralsäuren, Sulfonsäuren, aliphatischen und aromatischen Säuren, mehrwertigen aliphatischen und aromatischen Säuren, Salze der genannten Säuren, sowie durch ein Ammoniumsalz oder mehrere Ammoniumsalze entkälkt sind.

[0065] Das Ammoniumsalz bzw. die Ammoniumsalze sind beispielsweise Ammoniumchlorid und/oder Ammoniumsulfat.

[0066] Die Blöße kann gebeizt werden. Dazu wird von Tierhäuten ausgegangen, welche unter Verwendung von Pankreas-Proteasen oder anderer Enzyme in einem leicht alkalischen pH-Bereich von 7,0 bis zu 10,0, bevorzugt von 8,0 bis 9,0, gebeizt wurden.

[0067] Vor dem Einsatz des Gerbmittels, und ggf. nach dem Entkälken und/oder Beizen, kann die Blöße gepi-

ckelt werden, das heißt der pH-Wert der Blöße kann gezielt abgesenkt werden, um die Einwirkung des Gerbmittels nachfolgend zu verbessern.

[0068] Das Pickeln kann unter Einsatz einer Mischung aus Ameisensäure und Schwefelsäure erfolgen.

[0069] Im erfindungsgemäßen Verfahren kann aufgrund der Verwendung des zuvor beschriebenen Gerbmittels, insbesondere wegen der guten Penetrationseigenschaften des Gerbmittels, auf das Pickeln der Blöße verzichtet und trotzdem ein Leder mit hervorragenden Eigenschaften erhalten werden. Die Gerbflotte kann somit auf einer Blöße ohne Pickel eingesetzt werden. Insbesondere bleibt die Schrumpfungstemperatur über alle Hautschichten des nach dem Gerben erhaltenen Leders konstant, selbst wenn die Blöße nicht gepickt wird.

[0070] Die Gerbflotte kann einen Gehalt an gerbaktiver Substanz im Bereich von 1 bis 10 Prozent aufweisen, bevorzugt von 2 bis 4 Prozent, bezogen auf das Referenzgewicht der Blöße. Als Referenzgewicht dient insbesondere das Blößengewicht oder das Pickelgewicht. Bei niedrigeren Gehalten an gerbaktiver Substanz ist keine ausreichende Gerbung zu erwarten, während höhere Gehalte einen höheren Chemikalieneinsatz zur Folge hätten.

[0071] Umfasst das Gerbmittel eine erste gerbaktive Komponente und eine zweite gerbaktive Komponente, gelten die zuvor genannten Gehalte für den Gesamtgehalt an erster und zweiter gerbaktiver Komponente.

[0072] Der pH-Wert der Gerbflotte kann auf einen pH-Wert im Bereich von 2,0 bis 10,0 eingestellt werden, bevorzugt von 3,0 bis 8,0.

[0073] Das Behandeln der Blöße mit der Gerbflotte wird insbesondere bei einer Temperatur im Bereich von 10 bis 60 °C durchgeführt. Es können auch mehrere Temperaturstufen zum Einsatz kommen, beispielsweise kann zunächst bei Raumtemperatur behandelt werden, um anschließend bei einer erhöhten Temperatur zu fixieren, beispielsweise bei 40 °C.

[0074] Das Behandeln der Blöße mit der Gerbflotte wird in einem Gerbgefäß durchgeführt. Um eine gleichmäßige und vollständige Penetration der Blöße zu gewährleisten, kann die Blöße im Gerbgefäß bewegt werden.

[0075] Wegen der guten Penetrationswirkung des erfindungsgemäßen Gerbmittels kann die Einwirkzeit der Gerbflotte auf die Blöße auf 15 bis 60 min, bevorzugt 15 bis 30 min, verkürzt werden, im Vergleich zu einer Einwirkzeit von bis zu etwa zwei Stunden beim Gerben mit Glutardialdehyd.

[0076] Nachdem das aus der Blöße erhaltene Leder im gesamten Querschnitt mit dem Gerbmittel penetriert wurde, kann das Gerbmittel durch Erhöhung des pH-Wertes fixiert werden, um die Hautfasern zu vernetzen. Dabei wird der pH-Wert der Gerbflotte durch Zugabe einer oder mehrerer Alkalien erhöht, beispielsweise durch Zugabe von Natriumcarbonat und/oder Natriumhydrogencarbonat.

[0077] Der pH-Wert der Gerbflotte wird insbesondere

auf einen pH-Wert im Bereich von 5,0 bis 7,0 eingestellt, bevorzugt von 5,5 bis 6,5.

[0078] Nachdem der pH-Wert eingestellt wurde, wird das Leder zum pH-Ausgleich über dessen gesamten Querschnitt insbesondere noch mindestens 60 Minuten im Gerbgefäß bewegt.

[0079] Durch eine Temperaturerhöhung kann dieser Vorgang beschleunigt werden. Geeignete Temperaturen liegen im Bereich von 20 bis 50 °C, wobei Temperaturen zwischen 30 und 45 °C bevorzugt hervorzuheben sind.

[0080] Bevorzugt wird ein Leder mit einer Schrumpfungstemperatur von 70 °C oder mehr erhalten.

[0081] Bei Einsatz von Glycerinaldehyd als gerbaktiver Komponente wird insbesondere ein Leder mit einer Schrumpfungstemperatur im Bereich von 72 bis 76 °C erhalten.

[0082] Bei Einsatz von Glycolaldehyd als gerbaktive Komponente wird insbesondere ein Leder mit einer Schrumpfungstemperatur im Bereich von 75 bis 80 °C erhalten.

[0083] Gegenstand der Erfindung ist somit auch ein nach dem oben beschriebenen Verfahren unter Verwendung des erfindungsgemäßen Gerbmittels erhältliches Leder.

[0084] Weitere Vorteile und Eigenschaften ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung bevorzugter Ausführungsbeispiele, die jedoch nicht in einem einschränkenden Sinne verstanden werden sollen.

30 Beispiel 1: Gerbung mit partiell oxidiertem Glycerin (mit Pickel)

[0085] Als Gerbmittel wird eine Reaktionslösung eingesetzt, welche durch partielle Oxidation von Glycerin gewonnen wurde.

[0086] Das Gerbmittel besteht aus 50 Gew.-% Wasser, 30 Gew.-% Glycerinaldehyd, 9 Gew.-% Dihydroxyaceton, 5 Gew.-% Ameisensäure, 3 Gew.-% Glycerinsäure, 2 Gew.-% Hydroxyessigsäure und 1 Gew.-% Glycerinformal, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Gerbmittels.

[0087] Das Gerbmittel wird auf einer Pickelblöße in wässriger Flotte eingesetzt.

[0088] Die abgetropfte Pickelblöße wird zum Ermitteln des Pickelgewichts gewogen, um auf Basis des Pickelgewichts die Einsatzmengen der Chemikalien zu berechnen, das heißt das Pickelgewicht wird als Referenzgewicht verwendet.

[0089] Zu der gespaltenen oder ungespaltenen Pickelblöße wird in einem Gerbgefäß 50 % bis 100 % Wasser und 10 % des Gerbmittels hinzugefügt, entsprechend 3 Gew.-% Glycerinaldehyd, jeweils bezogen auf das Referenzgewicht.

[0090] Das Gerbgefäß wird während des gesamten Prozesses bewegt. Die Gerbflotte wird 120 Minuten einwirken gelassen, um eine gleichmäßige und vollständige Penetration zu garantieren.

[0091] Danach wird der pH-Wert graduell auf einen pH-

Wert im Bereich von 6,0 bis 6,5 angehoben. Hierzu wird Natriumhydrogencarbonat verwendet. Die zugegebene Menge ist abhängig von der Säurekapazität der Gerbflotte. Nach Erreichen des pH-Wertes wird die Temperatur graduell innerhalb von 2 Stunden zunächst auf 30 °C, dann auf 35 °C und schließlich auf 40 °C angehoben, um den Gerbstoff zu fixieren.

[0092] Nach der Fixierung wird eine Probe des gegerbten Materials entnommen und die Schrumpfungstemperatur überprüft. Sofern die Schrumpfungstemperatur über etwa 70 - 75 °C liegt, kann mit dem Prozess fortgefahren werden.

[0093] Nach einem anschließenden Waschgang, insbesondere mit Wasser und wahlweise unter Zusatz von Tensiden, wird wie folgt weitergearbeitet oder direkt mit dem Falzen begonnen, das heißt mit dem Verringern der Dicke der Hautsubstanz, ggf. bereits auf die Dicke des Endprodukts.

[0094] Auch ist es möglich, die Prozessschritte zu erweitern sowie von den im Stand der Technik bekannten Standardprozessen abzuweichen in Form von zusätzlicher mechanischer Bearbeitung, zum Beispiel durch so genanntes Nassstollen (Weichmachen) des Leders.

[0095] Die Gerbflotte wird abgelassen und das vorgegerbte Material mit 100 % Wasser versetzt. Zu dieser Flotte wird 3 % eines Naphthalensulfon-Formaldehyd-Harnstoff-Kondensats sowie 3 % Weizendunst zugesetzt und 2 Stunden auf das Leder einwirken gelassen. Die Prozentangaben beziehen sich jeweils auf das Referenzgewicht.

[0096] Nach erneutem Waschen mit Wasser kann das Leder gleichwertig zu Glutaraldehyd-Wetwhite weiterverarbeitet werden.

Beispiel 2: Gerbung mit partiell oxidiertem Glycerin (ohne Pickel)

[0097] Als Gerbmittel wird eine Reaktionslösung eingesetzt, welche durch partielle Oxidation von Glycerin gewonnen wurde.

[0098] Das Gerbmittel besteht aus 50 Gew.-% Wasser, 30 Gew.-% Glycerinaldehyd, 9 Gew.-% Dihydroxyaceton, 5 Gew.-% Ameisensäure, 3 Gew.-% Glycerinsäure, 2 Gew.-% Hydroxyessigsäure und 1 Gew.-% Glycerinormal, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Gerbmittels.

[0099] Das Gerbmittel wird auf einer entkalkten und gebeizten Blöße in wässriger Flotte eingesetzt.

[0100] Die Blöße wird gewogen, wobei sich das Referenzgewicht in diesem Fall auf das Gewicht bezieht, welches nach dem Spalten erhalten wird, also auf das Blößengewicht.

[0101] Zu der vollständig entkalkten und gebeizten Blöße werden in einem Gerbgefäß 100 % Wasser zugesetzt, bezogen auf das Referenzgewicht.

[0102] Der pH-Wert wird gemessen und falls nötig auf einen pH-Wert unter 8 mit Ameisensäure oder verdünnter Schwefelsäure angepasst.

[0103] Zu dieser Flotte werden dann 10 % des Gerbmittels zugegeben, bezogen auf das Referenzgewicht.

[0104] Durch die enthaltene Säure im Gerbmittel wird der pH-Wert abgesenkt.

[0105] Das Gerbgefäß wird während des gesamten Prozesses bewegt. Die Gerbflotte wird 120 Minuten einwirken gelassen, um eine gleichmäßige und vollständige Penetration zu garantieren.

[0106] Danach wird der pH-Wert graduell auf pH 6,0 angehoben. Hierzu wird Natriumhydrogencarbonat verwendet. Die zugegebene Menge ist abhängig von der Säurekapazität der Gerbflotte. Nach Erreichen des pH-Wertes wird die Temperatur graduell innerhalb von 2 Stunden auf 40 °C angehoben, um den Gerbstoff zu fixieren.

[0107] Nach der Fixierung wird eine Probe des gegerbten Materials abgeschnitten und die Schrumpfungstemperatur überprüft. Sofern die Schrumpfungstemperatur über etwa 70 °C bis 75 °C, liegt kann mit dem Prozess fortgefahren werden.

[0108] Nach einem anschließenden Waschgang wird wie folgt weitergearbeitet oder direkt mit dem Falzen begonnen, das heißt mit dem Verringern der Dicke der Hautsubstanz, ggf. bereits auf die Dicke des Endprodukts.

[0109] Die Gerbflotte wird abgelassen und das vorgegerbte Material mit 100 % Wasser versetzt. Zu dieser Flotte wird 3 % eines Naphtalensulfon-Formaldehyd-Harnstoff-Kondensat sowie 3 % Weizendunst zugesetzt und 2 Stunden auf das Leder einwirken gelassen. Die Prozentangaben beziehen sich jeweils auf das Referenzgewicht.

[0110] Nach erneutem Waschen kann das Leder gleichwertig zu Glutaraldehyd-Wetwhite weiterverarbeitet werden.

Beispiel 3: Gerbung mit Pyrolyseprodukten von Zuckern (mit Pickel)

[0111] Als Gerbmittel wird eine Reaktionslösung eingesetzt, welche durch Zuckerpyrolyse gewonnen wurde.

[0112] Das Gerbmittel besteht aus 40 Gew.-% Glycolaldehyd, 30 Gew.-% Wasser, 20 Gew.-% Invertzuckersirup und 10 Gew.-% organischen kurzkettigen Säuren mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen.

[0113] Das Gerbmittel wird auf einer Pickelblöße in wässriger Flotte eingesetzt.

[0114] Die abgetropfte Pickelblöße wird zum Ermitteln des Pickelgewichts gewogen, um auf Basis des Pickelgewichts die Einsatzmengen der Chemikalien zu berechnen, das heißt das Pickelgewicht wird als Referenzgewicht verwendet.

[0115] Das Referenzgewicht bezieht sich dann auf die gespaltene bzw. ungespaltene Blöße.

[0116] Zu der gespalteten oder ungespalteten Pickelblöße in einem Gerbgefäß wird 50 % Wasser und 10 % des Gerbmittels hinzugefügt, entsprechend etwa 4 Gew.-% Glycolaldehyd, bezogen auf das Referenzge-

wicht.

[0117] Das Gerbgefäß wird während des gesamten Prozesses bewegt. Das Produkt wird 120 Minuten einwirken gelassen, um eine gleichmäßige und vollständige Penetration zu garantieren.

[0118] Danach wird der pH-Wert graduell auf einen pH-Wert von 6,0 angehoben. Hierzu wird Natriumhydrogen-carbonat verwendet. Die zugegebene Menge ist abhängig von der Säurekapazität der Gerbflotte. Nach Erreichen des pH-Wertes wird die Temperatur ausgehend von Raumtemperatur (25°C) graduell über 2 Stunden auf eine Temperatur von 40 °C angehoben um den Gerbstoff zu fixieren.

[0119] Nach der Fixierung wird eine Probe des gegerbten Materials abgeschnitten und die Schrumpfungstemperatur überprüft. Wenn die Schrumpfungstemperatur über etwa 70 °C bis 80 °C liegt, kann mit dem Prozess fortgefahrene werden.

[0120] Nach einem anschließenden Waschgang mit Wasser wird wie folgt weitergearbeitet oder direkt mit dem Falzen begonnen, das heißt mit dem Verringern der Dicke der Hautsubstanz, ggf. bereits auf die Dicke des Endprodukts.

[0121] Die Gerbflotte wird abgelassen und das vorgegerbte Material mit 100 % Wasser versetzt. Zu dieser Flotte wird 3 % eines Naphtalensulfon-Formaldehyd-Harnstoff-Kondensats sowie 3 % Weizendunst zugesetzt und 2 bis 4 Stunden auf das Leder einwirken gelassen. Die Prozentangaben beziehen sich jeweils auf das Referenzgewicht.

[0122] Nach erneutem Waschen mit Wasser kann das Leder gleichwertig zu Glutaraldehyd-Wetwhite weiterverarbeitet werden.

Beispiel 4: Gerbung mit einer Mischung aus Pyrolyseprodukt von Zuckern und partiellen Glycerinoxidationsprodukten (mit Pickel)

[0123] Als Gerbmittel wird eine Mischung einer Reaktionslösung, welche durch partielle Oxidation von Glycerin gewonnen wurde, und einer Reaktionslösung, welche durch Zuckerpyrolyse gewonnen wurde, eingesetzt. Mit anderen Worten werden zwei Teilreaktionslösungen im Gerbmittel eingesetzt.

[0124] Das Gerbmittel besteht aus 40 Gew.-% Wasser, 20 Gew.-% Glycolaldehyd, 15 Gew.-% Glycerinaldehyd, 8 Gew.-% Invertzuckersirup, 5 Gew.-% Dihydroxyaceton, 5 Gew.-% Ameisensäure, 2 Gew.-% Glycerinsäure, 2 Gew.-% Hydroxyessigsäure, 2 Gew.-% Essigsäure und 1 Gew.-% Glycerinformal.

[0125] Das Gerbmittel wird auf einer Pickelblöße in wässriger Flotte eingesetzt.

[0126] Die abgetropfte Pickelblöße wird zum Ermitteln des Pickelgewichts gewogen, um auf Basis des Pickelgewichts die Einsatzmengen der Chemikalien zu berechnen, das heißt das Pickelgewicht wird als Referenzgewicht verwendet.

[0127] Das Referenzgewicht bezieht sich dann auf die

gespaltene bzw. ungespaltene Blöße.

[0128] Zu der gespalteten oder ungespalteten Pickelblöße in einem Gerbgefäß wird 50 % Wasser und 10 % des Gerbmittels hinzugefügt, bezogen auf das Referenzgewicht.

[0129] Das Gerbgefäß wird während des gesamten Prozesses bewegt. Das Produkt wird 120 Minuten einwirken gelassen, um eine gleichmäßige und vollständige Penetration zu garantieren.

[0130] Danach wird der pH-Wert graduell auf einen pH-Wert von 6,0 angehoben. Hierzu wird Natriumhydrogen-carbonat verwendet. Die zugegebene Menge ist abhängig von der Säurekapazität der Gerbflotte. Nach Erreichen des pH-Wertes wird die Temperatur ausgehend von Raumtemperatur (25°C) graduell über 2 Stunden auf eine Temperatur von 40 °C angehoben, um den Gerbstoff zu fixieren.

[0131] Nach der Fixierung wird eine Probe des gegerbten Materials abgeschnitten und die Schrumpfungstemperatur überprüft. Wenn die Schrumpfungstemperatur über etwa 70 °C bis 80 °C liegt, kann mit dem Prozess fortgefahrene werden.

[0132] Nach einem anschließenden Waschgang mit Wasser wird wie folgt weitergearbeitet oder direkt mit dem Falzen begonnen, das heißt mit dem Verringern der Dicke der Hautsubstanz, ggf. bereits auf die Dicke des Endprodukts.

[0133] Die Gerbflotte wird abgelassen und das vorgegerbte Material mit 100 % Wasser versetzt. Zu dieser Flotte wird 3 % eines Naphtalensulfon-Formaldehyd-Harnstoff-Kondensats sowie 3 % Weizendunst zugesetzt und 2 bis 4 Stunden auf das Leder einwirken gelassen.

[0134] Nach erneutem Waschen mit Wasser kann das Leder gleichwertig zu Glutaraldehyd-Wetwhite weiterverarbeitet werden.

Beispiel 5: Gerbung mit Acetalen und Hemiacetalen von Glycerinaldehyd (mit Pickel)

[0135] Als Gerbmittel wird eine Mischung einer Reaktionslösung, welche durch partielle Oxidation von Glycerin gewonnen wurde, und Butyldiglykol eingesetzt.

[0136] Das Gerbmittel besteht aus 40 Gew.-% Wasser, 20 Gew.-% Glycerinaldehyd, 15 Gew.-% Glycerinaldehyd-Butyldiglykolacetal, 15 Gew.-% Butyldiglykol und 10 Gew.-% Dihydroxyaceton und dessen Ketal mit Butyldiglykol.

[0137] Das Gerbmittel wird auf einer Pickelblöße in wässriger Flotte eingesetzt.

[0138] Die abgetropfte Pickelblöße wird zum Ermitteln des Pickelgewichts gewogen, um auf Basis des Pickelgewichts die Einsatzmengen der Chemikalien zu berechnen, das heißt das Pickelgewicht wird als Referenzgewicht verwendet.

[0139] Das Referenzgewicht bezieht sich dann auf die gespaltene bzw. ungespaltene Blöße.

[0140] Zu der gespalteten oder ungespalteten Pickelblöße in einem Gerbgefäß wird 50 % Wasser und 10 %

% des Gerbmittels hinzugefügt, bezogen auf das Referenzgewicht.

[0141] Das Gerbgefäß wird während des gesamten Prozesses bewegt. Das Produkt wird 120 Minuten einwirken gelassen, um eine gleichmäßige und vollständige Penetration zu garantieren.

[0142] Danach wird der pH-Wert graduell auf einen pH-Wert von 7,0 angehoben. Hierzu wird Natriumhydrogen-carbonat verwendet. Die zugegebene Menge ist abhängig von der Säurekapazität der Gerbflotte. Nach Erreichen des pH-Wertes wird die Temperatur ausgehend von Raumtemperatur (25 °C) graduell über 4 Stunden auf eine Temperatur von 40 °C angehoben, um den Gerbstoff zu fixieren.

[0143] Nach der Fixierung wird eine Probe des gegerbten Materials abgeschnitten und die Schrumpfungstemperatur überprüft. Wenn die Schrumpfungstemperatur über etwa 70 °C bis 75 °C liegt, kann mit dem Prozess fortgefahrene werden.

[0144] Nach einem anschließenden Waschgang mit Wasser wird wie folgt weitergearbeitet oder direkt mit dem Falzen begonnen, das heißt mit dem Verringern der Dicke der Hautsubstanz, ggf. bereits auf die Dicke des Endprodukts.

[0145] Die Gerbflotte wird abgelassen und das vorgegerbte Material mit 100 % Wasser versetzt. Zu dieser Flotte wird 3 % eines Naphtalensulfon-Formaldehyd-Harnstoff-Kondensats sowie 3 % Weizendunst zugesetzt und 2 bis 4 Stunden auf das Leder einwirken gelassen. Die Prozentangaben beziehen sich jeweils auf das Referenzgewicht.

[0146] Nach erneutem Waschen mit Wasser kann das Leder gleichwertig zu Glutaraldehyd-Wetwhite weiterverarbeitet werden.

Beispiel 6: Gerbung mit Acetalen und Hemiacetalen von Glycolaldehyd (mit Pickel)

[0147] Als Gerbmittel wird eine Mischung einer Reaktionslösung, welche durch Zuckerpyrolyse gewonnen wurde, und Butyldiglykol eingesetzt.

[0148] Das Gerbmittel besteht aus 30 Gew.-% Wasser, 15 Gew.-% Glycolaldehyd, 20 Gew.-% Glycolaldehyd-Butyldiglykolacetal, 15 Gew.-% Butyldiglykol und 20 Gew.-% Invertzuckersirup.

[0149] Das Gerbmittel wird auf einer Pickelblöße in wässriger Flotte eingesetzt.

[0150] Die abgetropfte Pickelblöße wird zum Ermitteln des Pickelgewichts gewogen, um auf Basis des Pickelgewichts die Einsatzmengen der Chemikalien zu berechnen, das heißt das Pickelgewicht wird als Referenzgewicht verwendet.

[0151] Das Referenzgewicht bezieht sich dann auf die gespaltene bzw. ungespaltene Blöße.

[0152] Zu der gespaltenen oder ungespaltenen Pickelblöße in einem Gerbgefäß wird 50 % Wasser und 10 % des Gerbmittels hinzugefügt, bezogen auf das Referenzgewicht.

[0153] Das Gerbgefäß wird während des gesamten Prozesses bewegt. Das Produkt wird 120 Minuten einwirken gelassen, um eine gleichmäßige und vollständige Penetration zu garantieren.

[0154] Danach wird der pH-Wert graduell auf einen pH-Wert von 7,0 angehoben. Hierzu wird Natriumhydrogen-carbonat verwendet. Die zugegebene Menge ist abhängig von der Säurekapazität der Gerbflotte. Nach Erreichen des pH-Wertes wird die Temperatur ausgehend von Raumtemperatur (25 °C) graduell über 4 Stunden auf eine Temperatur von 40 °C angehoben, um den Gerbstoff zu fixieren.

[0155] Nach der Fixierung wird eine Probe des gegerbten Materials abgeschnitten und die Schrumpfungstemperatur überprüft. Wenn die Schrumpfungstemperatur über etwa 70 °C bis 80 °C liegt, kann mit dem Prozess fortgefahrene werden.

[0156] Nach einem anschließenden Waschgang mit Wasser wird wie folgt weitergearbeitet oder direkt mit dem Falzen begonnen, das heißt mit dem Verringern der Dicke der Hautsubstanz, ggf. bereits auf die Dicke des Endprodukts.

[0157] Die Gerbflotte wird abgelassen und das vorgegerbte Material mit 100 % Wasser versetzt. Zu dieser Flotte wird 3 % eines Naphtalensulfon-Formaldehyd-Harnstoff-Kondensats sowie 3 % Weizendunst zugesetzt und 2 bis 4 Stunden auf das Leder einwirken gelassen. Die Prozentangaben beziehen sich jeweils auf das Referenzgewicht.

[0158] Nach erneutem Waschen mit Wasser kann das Leder gleichwertig zu Glutaraldehyd-Wetwhite weiterverarbeitet werden.

35 Patentansprüche

1. Gerbmittel, umfassend eine Reaktionslösung, welche eine gerbaktive Komponente enthält, die ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Glycerinaldehyd, Glycolaldehyd, Acetalen dieser Verbindungen, Hemiacetalen dieser Verbindungen und Kombinationen davon,

wobei die Reaktionslösung neben der gerbaktiven Komponente wenigstens eine weitere gerbfördernde Komponente enthält, und wobei die Reaktionslösung erhalten ist durch partielle Oxidation und/oder Pyrolyse einer organischen Substanz mit einer vicinalen Diolgruppe.

2. Gerbmittel nach Anspruch 1, wobei die organische Substanz mit einer vicinalen Diolgruppe ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Glycerin, Ethylenglykol, Monosacchariden, Oligosacchariden, Polysacchariden und Kombinationen davon.

3. Gerbmittel nach Anspruch 1 oder 2, wobei die gerb-

fördernde Substanz ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus (Poly)Hydroxycarbonsäuren, Carbonsäuren, Ketonen, Acetalen, Hemiacetalen und Ketalen, jeweils mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, sowie Mischungen davon.

4. Gerbmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Reaktionslösung ein Lösungsmittel enthält, bevorzugt Wasser, Glykole und Mischungen davon.
5. Gerbmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Gerbmittel aus der Reaktionslösung besteht.
6. Gerbmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei das Gerbmittel eine erste gerbaktive Komponente und eine zweite gerbaktive Komponente umfasst, und wobei die erste gerbaktive Komponente die gerbaktive Komponente der Reaktionslösung ist und die zweite gerbaktive Komponente ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus synthetischen Gerbstoffen, vegetabilen Gerbstoffen und mineralischen Gerbstoffen.
7. Verwendung eines Gerbmittels nach einem der vorhergehenden Ansprüche zum Gerben von Tierhäuten und Fellen zur Herstellung von Leder.
8. Verfahren zum Gerben von Tierhäuten und Fellen zur Herstellung von Leder, umfassend folgende Schritte:
 - Erzeugen einer Blöße,
 - Bereitstellen einer Gerbflotte, umfassend das Gerbmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6,
 - Behandeln der Blöße mit der Gerbflotte unter Erhalt eines Leders.
9. Verfahren nach Anspruch 8, wobei die Gerbflotte einen Gehalt an gerbaktiver Substanz im Bereich von 1 bis 10 Gewichtsprozent aufweist, bevorzugt von 2 bis 4 Gewichtsprozent, bezogen auf das Referenzgewicht der Blöße.
10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Gerbflotte auf eine Blöße ohne Pickel eingesetzt wird.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Blöße 15 bis 60 min lang mit der Gerbflotte behandelt wird, bevorzugt 15 bis 30 min lang.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 11, wobei ein Leder mit einer Schrumpfungstemperatur von 70 °C oder mehr erhalten wird.

13. Leder, erhältlich durch ein Verfahren gemäß einem der Ansprüche 8 bis 12, unter Verwendung eines Gerbmittels nach einem der Ansprüche 1 bis 6.

5 Claims

1. Tanning agent comprising a reaction solution containing a tanning-active component selected from the group consisting of glyceraldehyde, glycolaldehyde, acetals of these compounds, hemiacetals of these compounds and combinations thereof, wherein the reaction solution contains at least one other tanning-promoting component in addition to the tanning-active component, and wherein the reaction solution is obtained by partial oxidation and/or pyrolysis of an organic substance having a vicinal diol group.
2. Tanning agent according to claim 1, wherein the organic substance having a vicinal diol group is selected from the group consisting of glycerol, ethylene glycol, monosaccharides, oligosaccharides, polysaccharides and combinations thereof.
3. Tanning agent according to claim 1 or 2, wherein the tanning-promoting substance is selected from the group consisting of (poly)hydroxycarboxylic acids, carboxylic acids, ketones, acetals, hemiacetals and ketals, each having 1 to 8 carbon atoms, as well as mixtures thereof.
4. Tanning agent according to any of the preceding claims, wherein the reaction solution contains a solvent, preferably water, glycols and mixtures thereof.
5. Tanning agent according to one of the preceding claims, wherein the tanning agent consists of the reaction solution.
6. Tanning agent according to any one of claims 1 to 4, wherein the tanning agent comprises a first tanning-active component and a second tanning-active component, and wherein the first tanning-active component is the tanning component of the reaction solution and the second tanning component is selected from the group consisting of synthetic tanning agents, vegetable tanning agents and mineral tanning agents.
7. Use of a tanning agent according to one of the preceding claims for tanning animal hides and skins for the manufacture of leather.
8. Process for tanning animal hides and skins for the manufacture of leather, comprising the following steps:

- creating a pelt,
- providing a tanning liquor comprising the tanning agent according to any one of claims 1 to 6,
- treating the pelt with the tanning liquor to obtain a leather.
9. A process according to claim 8, wherein the tanning liquor has a content of tanning-active substance in the range of 1 to 10 percent by weight, preferably from 2 to 4 percent by weight, based on the reference weight of the pelt.
10. A process according to claim 8 or 9, **characterized in that** the tanning liquor is applied to a pelt without pickling.
11. A process according to any one of claims 8 to 10, **characterized in that** the pelt treated with the tanning liquor for 15 to 60 min, preferably for 15 to 30 min.
12. A process according to any one of claims 8 to 11, wherein a leather with a shrinkage temperature of 70 °C or higher is obtained.
13. Leather available by a process according to any one of claims 8 to 12, using a tanning agent according to any one of claims 1 to 6.
- Revendications**
1. Agent tannant comprenant une solution de réaction contenant un composant actif au tannage choisi dans le groupe constitué par le glycéraldéhyde, le glycolaldéhyde, les acétals de ces composés, les hémiacétals de ces composés et leurs combinaisons,
- dans laquelle la solution de réaction contient au moins un autre composant favorisant le tannage en plus du composant actif au tannage, et dans laquelle la solution de réaction est obtenue par oxydation partielle et/ou par pyrolyse d'une substance organique ayant un groupe diol vicinal.
2. Agent tannant selon la revendication 1, dans lequel la substance organique ayant un groupe diol vicinal est choisie dans le groupe constitué par le glycérol, l'éthylène glycol, les monosaccharides, les oligosaccharides, les polysaccharides et leurs combinaisons.
3. Agent tannant selon la revendication 1 ou 2, dans lequel la substance favorisant le tannage est choisie dans le groupe constitué par les acides (poly)hydroxycarboxyliques, les acides carboxyliques, les
5. 4. Agent tannant selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la solution de réaction contient un solvant, de préférence de l'eau, des glycols et leurs mélanges.
10. 5. Agent tannant selon l'une des revendications précédentes, dans lequel l'agent tannant est constitué de la solution de réaction.
15. 6. Agent tannant selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel l'agent tannant comprend un premier composant actif au tannage et un second composant actif au tannage, et dans lequel le premier composant actif au tannage est le composant actif au tannage de la solution de réaction et le second composant actif au tannage est choisi dans le groupe constitué par les agents tannants synthétiques, les agents tannants végétaux et les agents tannants minéraux.
20. 25. 7. Utilisation d'un agent tannant selon l'une des revendications précédentes pour le tannage des peaux d'animaux destinées à la fabrication du cuir.
30. 8. Procédé de tannage de peaux d'animaux pour la fabrication du cuir, comprenant les étapes suivantes:
- utiliser une peau,
- fournir un bain de tannage comprenant l'agent tannant selon l'une quelconque des revendications 1 à 6,
- traiter la peau avec le bain de tannage afin d'obtenir un cuir.
40. 9. Procédé selon la revendication 8, dans lequel le bain de tannage a une teneur en substance active au tannage comprise entre 1 et 10 pour cent en poids, de préférence de 2 à 4 pour cent en poids, par rapport au poids de référence de la peau.
45. 10. Procédé selon la revendication 8 ou 9, **caractérisé en ce que** le bain de tannage est appliqué sur une peau sans picklage.
50. 11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 10, **caractérisé en ce que** la peau est traitée avec le bain de tannage pendant 15 à 60 min, de préférence pendant 15 à 30 min.
55. 12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 11, dans lequel on obtient un cuir avec une température de rétraction de 70 °C ou plus.
13. Cuir susceptible d'être obtenu par un procédé selon

l'une quelconque des revendications 8 à 12, utilisant
un agent tannant selon l'une quelconque des revendications 1 à 6.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

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

- EP 2574682 B1 **[0010]**
- EP 2607500 A1 **[0011]**
- WO 2012163823 A1 **[0012]**
- WO 0240436 A1 **[0014]** **[0037]**
- WO 200910068 A1 **[0015]**
- WO 200910068 A1 **[0031]**
- WO 2018104508 A1 **[0038]**
- WO 2005058788 A1 **[0059]**

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **MILCH, R.A. ; MURRAY, R. A.** Studies of Collagen Tissue Aging: Thermal Shrinkage of Metabolite-Treated Collagenous Tissues. *Proceedings of the Society for Experimental Biology and Medicine*, 1962, vol. 111 (3), 551-554 **[0013]**
- **J. CHANG ; E. HEIDEMANN.** Einfluß reaktionsfähiger Vorbehandlungen auf die Chromierung. Leder, Eduard Roether Verlag, 01. November 1991, vol. 42, 229-242 **[0016]**