



(19)

REPUBLIK  
ÖSTERREICH  
Patentamt

(10) Nummer: **AT 409 384 B**

(12)

# PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 1039/97  
(22) Anmeldetag: 16.06.1997  
(42) Beginn der Patentdauer: 15.12.2001  
(45) Ausgabetag: 25.07.2002

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>: **C14C 3/08**  
C14C 3/18

(30) Priorität:  
17.06.1996 CH 1511/96 beansprucht.  
(56) Entgegenhaltungen:  
GB 2287953A US 3104151A WO 9306249A1

(73) Patentinhaber:  
CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC.  
CH-4057 BASEL (CH).

(54) WÄSSRIGE ZUSAMMENSETZUNG ZUM VORGERBEN VON HAUTBLÖSSEN ODER  
NACHGERBEN VON LEDER

**AT 409 384 B**

(57) Beschrieben wird eine wässrige Zusammensetzung  
zum Vorgerben von Hautblössen oder zum Nachgerben  
von Leder, die dadurch gekennzeichnet ist, dass sie  
(A) eine Hydroxyalkylphosphin-Verbindung,  
(B) einen anionischen aromatischen Gerbstoff,  
(C) Wasser und gegebenenfalls  
(D) eine Säure enthält  
Das mit dieser wässrigen Zusammensetzung vorge-  
gerbte oder gegerbte Leder weist einen guten Weissgrad  
und eine hohe Schrumpfungstemperatur.

Die vorliegende Erfindung betrifft eine wässrige Zusammensetzung zum Vorgerben von Hautblößen oder Nachgerben von Leder, ein Verfahren zum Vorgerben von Hautblößen oder Nachgerben von Leder sowie das nach dem vorliegenden Verfahren behandelte Leder.

Die Mineral- und insbesondere die Chromvorgerbung und Chromgerbung besitzen für die Herstellung von Leder und Pelzen eine grosse Bedeutung. Allerdings bereiten die dabei anfallenden chromsalzhaltigen Behandlungsbäder grosse Probleme, da die Abwässer in aufwendiger Weise gereinigt oder entsorgt werden müssen. Auf Grund dieser ökologischen Schwierigkeiten sucht man nach Alternativverfahren, die einerseits ökologisch unbedenklicher sind und andererseits hinsichtlich der erzielten Lederqualitäten den Mineralgerbungen ebenbürtig sind.

Es ist zwar bekannt, dass man Leder mit Glutardialdehyd auch ohne Verwendung von Chromsalzen gerben kann, der allgemeinen Anwendung dieser Methode steht jedoch in vielen Fällen der erheblich höhere Preis entgegen. Zudem ist die Vergilbung der mit Glutardialdehyd gegerbten Leder manchmal von Nachteil, z.B. in den Fällen, in denen das Leder anschliessend gar nicht oder nur in hellen Tönen gefärbt werden soll.

Ausserdem ist auch schon bekannt, Leder mit anionischen aromatischen Gerbstoffen (Syntanen) zu gerben, wobei jedoch die erreichbare Schrumpfungstemperatur nicht allen Anforderungen gerecht wird.

Es ist ferner auch schon beschrieben, dass man Leder mit Hydroxalkylphosphin-Verbindungen, gegebenenfalls zusammen mit einem Phenol und einem mineralischen, pflanzlichen oder Aldehyd enthaltenden Gerbmittel behandelt.

Mit all diesen Verfahren gelingt es jedoch nicht, Leder herzustellen, welches in allen Punkten die Wünsche der Verbraucher befriedigt.

In der GB 2 287 953 A ist ein Verfahren zum Gerben von Tierhäuten beschrieben, bei dem diese Tierhäute nacheinander mit einem Vernetzungsmittel und dann mit einem Melamin- oder Harnstoff-präpolymer behandelt werden, wobei dieses Präpolymer Teilchen mit einem Durchmesser unter 500 nm enthält. Als Vernetzungsmittel kann Tetrakishydroxymethylphosphoniumsulfat verwendet werden.

Die US 3 104 151 A offenbart ein Verfahren zum Gerben von Häuten, umfassend die Verfahrensschritte a) Vorgerben mit einer Mischung aus Tetrakishydroxymethylphosphoniumchlorid und einer Phenolverbindung, und b) Nachgerben mit mineralischen, pflanzlichen oder Aldehyd enthaltenden Gerbungsmittel. Die Verfahrensschritte können auch gleichzeitig durchgeführt werden.

Die WO 93/06249 A1 offenbart die Verwendung von Hydroxalkylphosphinverbindungen wie z.B. Tetrakishydroxymethylphosphoniumsalze zum Vorgerben oder zur Endbehandlung von Tierhaut, Fellen oder Leder. Es wird auf die hydrothermale Stabilität bei der Entfettung zum Ersatz von Glutaraldehyd, und auf ein Finishing mit Casein als Vernetzungsmittel zum Ersatz von Formaldehyd abgehoben.

Es wurde nun gefunden, dass sich wässrige Zusammensetzungen, enthaltend eine Mischung aus einer Hydroxalkylphosphin-Verbindung und einem anionischen aromatischen Gerbstoff, hervorragend zum Vorgerben von Hautblößen oder Nachgerben von Leder eignen, wobei auf den Einsatz von Mineralsalzen völlig verzichtet werden kann.

Überraschenderweise ist die Schrumpfungstemperatur ausreichend und die mit einer solchen Mischung behandelten Leder zeigen eine festere Struktur als Leder, die nur mit einer Hydroxalkylphosphin-Verbindung behandelt wurden, was sich bei der weiteren Bearbeitung, z.B. beim Falzen auf die gewünschte Dicke oder beim Spalten, vorteilhaft auswirkt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demnach eine wässrige Zusammensetzung zum Vorgerben von Hautblößen oder Nachgerben von Leder, die dadurch gekennzeichnet ist, dass sie

- (A) eine Hydroxalkylphosphin-Verbindung,
- (B) einen anionischen aromatischen Gerbstoff,
- (C) Wasser und gegebenenfalls
- (D) eine Säure enthält.

Im Gegensatz zum Verfahren nach der oben genannten GB 2 287 953 A dient das erfindungsgemäße Verfahren zum Vorgerben von Hautblößen oder zum Nachgerben von Leder mit einer wässrigeren Zusammensetzung aus Tetrakishydroxymethylphosphoniumsulfat und einem anionischen aromatischen Gerbstoff, wobei die Mittel gleichzeitig eingesetzt werden.

Zum Unterschied zum Verfahren nach der US 3 104 151 A werden erfindungsgemäß keine

Phenolverbindungen und Aldehyd enthaltenden Gerbstoffe eingesetzt.

Mit der erfindungsgemässen wässrigen Zusammensetzung können sehr gute Resultate hinsichtlich der Vorerbung erzielt werden, und das Leder weist eine hohe Schrumpfungstemperatur auf. Nach dem Vorerben ist eine anschliessende nicht-mineralische, insbesondere chromsalzfreie 5 Gerbung zur Herstellung von Wet-White-Ledermaterial möglich, wobei dazu vorteilhafterweise wiederum eine erfindungsgemäss wässrige Zusammensetzung verwendet wird. Man kann jedoch auch andere übliche Nachgerbmittel einsetzen.

Als Hydroxalkylphosphin-Verbindungen (A) sind generell Verbindungen der Formel



geeignet, worin

R Alkyl oder Alkenyl mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen,  
R' unabhängig voneinander je Alkyl oder Alkenyl mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen oder  
15 R-OH,  
 $\text{X}^\ominus$  ein Anion,  
x die Wertigkeit von X,  
n 2 oder 3 und  
y 0 oder 1 bedeutet, wobei die Summe n+y 2 oder 4 ist.

20 Bevorzugt verwendete Hydroxalkylphosphin-Verbindungen (A) sind solche der Formel



worin

R Alkyl oder Alkenyl mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen,  
R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> unabhängig voneinander je Alkyl oder Alkenyl mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen  
30 oder R-OH und  
 $\text{X}^\ominus$  ein Anion bedeutet.  
Vorzugsweise weisen R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> je 1 bis 24 Kohlenstoffatome auf und besonders geeignete Verbindungen unter diesen sind solche, bei denen R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> je Hydroxalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten.

35 Ganz besonders bevorzugt verwendet man Tetrakis-(hydroxymethyl)-Phosphoniumsalze.

Das Anion  $\text{X}^\ominus$  kann beliebiger anorganischer oder organischer Natur sein, wie z.B. ein Nitrat, Fluorid, Phosphonat, Carbonat, Formiat, Acetat oder Propionat, vorzugsweise handelt es sich jedoch um Chlorid, Bromid, Phosphat oder vor allem um Sulfat.

40 Die vor allem bevorzugte Hydroxalkylphosphin-Verbindung (A) ist Tetrakis-(hydroxymethyl)-phosphoniumsulfat.

Die Hydroxalkylphosphin-Verbindungen sind bekannt, z.B. aus WO-A-93/06249, oder können nach an sich bekannten Methoden hergestellt werden.

45 Als anionische aromatische Syntane (B) kommen z.B. solche in Betracht, welche durch Kondensation von sulfonierte aromatischen Verbindungen allein oder zusammen mit weiteren, meist unsulfonierte aromatischen Verbindungen mit Formaldehyd und/oder Harnstoff erhältlich sind.

Hierfür geeignete aromatische Verbindungen sind z.B.: Naphthalin, Diphenyl, Terphenyl, Phenole, Kresole, 4;4'-Dihydroxydiphenylsulfon,  $\beta$ -Naphthol, Dihydroxybenzole, Resorcin, 2,2'-Bis-(hydroxyphenyl)-propan und Diarylether, wie Diphenylether und Ditolyether, die gegebenenfalls in an sich bekannter Weise sulfoniert wurden.

50 Besonders geeignete anionische aromatische Gerbstoffe sind die folgenden Verbindungen:

- (I) Kondensationsprodukte aus sulfonierte Phenol oder Kresol und Formaldehyd,
- (II) Kondensationsprodukte aus Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd,
- (III) Formaldehyd-Kondensationsprodukte von 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfonen mit (Hydroxy)arylsulfonsäuren,
- (IV) Formaldehyd-Kondensationsprodukte von sulfogruppenhaltigen aromatischen Hydroxy-

- verbindungen mit Aralkylhalogeniden,
- (V) Harnstoff-Formaldehyd-Kondensationsprodukte von Phenolen und Phenolsulfonsäuren,
- (VI) Umsetzungsprodukte aus Phenol und einem Sulfonierungsmittel, wobei das Molverhältnis (Phenol):(SO<sub>3</sub>) (1):(1,1-2,2) beträgt,
- 5 (VII) Kondensationsprodukte aus sulfonierte Diarylethern und Formaldehyd,
- (VIII) Kondensationsprodukte aus sulfonierte Di- oder Terphenylen und Formaldehyd,
- (IX) Kondensationsprodukte aus 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon und sulfonierte 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon mit Formaldehyd,
- 10 (X) Formaldehyd-Kondensationsprodukte aus Diarylethersulfonsäure und 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon und
- (XI) Formaldehyd-Kondensationsprodukte von Phenol mit Arylsulfonsäuren oder Hydroxyarylsulfonsäuren.

Diese Kondensationsprodukte liegen in Form der freien Säuren, vorzugsweise in Form der Sulfonsäuren, oder als Salze, vor allem Lithium-, Kalium- oder insbesondere Natriumsalze vor.

15 Diese Kondensationsprodukte sind bekannt, z.B. aus Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie Bd. 16, (4), 138 bis 140 (1979) oder können nach den in den dort angegebenen Referenzen beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

20 Als Säuren (D) kommen sowohl anorganische wie auch organische Säuren in Frage, beispielsweise Salzsäure, Schwefelsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Citronensäure, Milchsäure, Oxalsäure, Benzoësäure, Phthalsäure, Phenolsulfonsäure, Phenolpolysulfonsäure oder Naphthalinsulfosäure. Vorzugsweise verwendet man eine organische Säure, insbesondere Essigsäure oder Ameisensäure. Falls die Lösungen der anionischen aromatischen Gerbstoffe infolge der in diesen vorhandenen Säuregruppen bereits den gewünschten pH-Wert aufweisen, so kann gegebenenfalls auf die Komponente (D) verzichtet werden.

25 Bevorzugte erfindungsgemäße wässrige Zusammensetzungen enthalten, bezogen auf das gesamte Gemisch,

1 bis 30, vorzugsweise 2 bis 20 Gew.% der Komponente (A),

10 bis 75, vorzugsweise

20 bis 55 Gew.% der Komponente (B),

30 so viel Säure, um einen pH-Wert zwischen 0,5 und 6,8 einzustellen, und Wasser zum Auffüllen auf 100%.

Unter diese sind solche Zusammensetzungen besonders bevorzugt, die bezogen auf das gesamte Gemisch,

2 bis 20 Gew.% der Komponente (A), 20 bis 55 Gew.% der Komponente (B),

35 so viel Säure, um einen pH-Wert zwischen 1 und 6,5 einzustellen, und Wasser zum Auffüllen auf 100 % enthalten.

40 Bezogen auf die Mischung der Gerbmittel (A) und (B), liegt der Anteil an der Komponente (A) vorzugsweise zwischen 5 und 95 Gew.% und der Anteil an der Komponente (B) vorzugsweise zwischen 5 und 95 Gew.%.

45 Die Herstellung der erfindungsgemäßen wässrigen Zusammensetzung erfolgt zweckmässig so, dass man die Komponente (A) in Wasser bei einer Temperatur zwischen 15 und 60° C löst und anschliessend die erhaltene klare Lösung mit der Komponente (B) und gegebenenfalls einer Säure (D) versetzt.

Die so erhaltene wässrige Zusammensetzung ist flüssig und weist eine gute Lagerstabilität auf.

45 Die erfindungsgemäße wässrige Zusammensetzung ist für sich allein als hervorragender Vorgerbstoff für alle Häute und Felle geeignet und dient ganz besonders als Vorstufe zur Herstellung von Wet-White-Ledern und Pelzen. Nach dem Vorgerben ist eine anschliessende Gerbung möglich, wobei dazu vorteilhafterweise wiederum eine erfindungsgemäße wässrige Zusammensetzung verwendet wird.

50 Zum Vorgerben von Hautblössen verwendet man vorzugsweise 1 bis 10 Gew.% insbesondere 2 bis 5 Gew.%, der erfindungsgemäßen wässrigen Zusammensetzung, bezogen auf das Gewicht der Hautblösse.

55 Verwendet man die erfindungsgemäßen wässrigen Zusammensetzungen zum Nachgerben von Leder, so setzt man ebenfalls vorzugsweise 1 bis 10 Gew.%, insbesondere 2 bis 5 Gew.%, bezogen auf das Gewicht des Leders, ein.

Einen weiteren Erfindungsgegenstand der vorliegenden Anmeldung bildet daher ein Verfahren zur Vorgerbung von Hautblößen und/oder zum Nachgerben von Leder. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass man eine gepickelte Hautblösse oder ein vorgegerbtes Leder in einer wässrigen Flotte behandelt, die

- 5        (A) eine Hydroxyalkylphosphin-Verbindung,  
       (B) einen anionischen aromatischen Gerbstoff,  
       (C) Wasser und gegebenenfalls  
       (D) eine Säure enthält.

Vorzugsweise verwendet man für das erfindungsgemäße Verfahren eine wässrige Flotte, die

- 10      (A) Tetrakis-(hydroxymethyl)-phosphoniumsulfat,  
       (B) einen anionischen aromatischen Gerbstoff, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus  
           (I) Kondensationsprodukte aus sulfonierte Phenol oder Kresol und Formaldehyd,  
           (II) Kondensationsprodukte aus Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd,  
           (III) Formaldehyd-Kondensationsprodukte von 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfonen mit (Hydroxy)arylsulfonsäuren,  
           (IV) Formaldehyd-Kondensationsprodukte von sulfogruppenhaltigen aromatischen Hydroxyverbindungen mit Aralkylhalogeniden,  
           (V) Harnstoff-Formaldehyd-Kondensationsprodukte von Phenolen und Phenolsulfonsäuren,  
           (VI) Umsetzungsprodukte aus Phenol und einem Sulfonierungsmittel, wobei das Molverhältnis (Phenol):(SO<sub>3</sub>) (1):(1,1-2,2) beträgt,  
           (VII) Kondensationsprodukte aus sulfonierte Diarylethern und Formaldehyd,  
           (VIII) Kondensationsprodukte aus sulfonierte Di- oder Terphenylen und Formaldehyd,  
           (IX) Kondensationsprodukte aus 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon und sulfonierte 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon mit Formaldehyd,  
           (X) Formaldehyd-Kondensationsprodukte aus Diarylethersulfonsäure und 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon und  
           (XI) Formaldehyd-Kondensationsprodukte von Phenol mit Arylsulfonsäuren oder Hydroxyarylsulfonsäuren,  
           (C) Wasser und gegebenenfalls  
           (D) eine Säure enthält.

30      Weitere Zusätze zur Behandlungsflotte sind nicht notwendig.

Die Vorgerbung erfolgt beispielsweise dadurch, dass man das gepickelte Blössenmaterial mit der erfindungsgemäßen wässrigen Zusammensetzung während 1 bis 12 Stunden bei einer Temperatur zwischen 15 und 45° C und einem pH-Wert zwischen 1 und 7,5 behandelt, z.B. im rollenden Fass.

35      Anschliessend kann das so erhaltene Material auf übliche Weise entwässert und auf die gewünschte Dicke gefalzt oder gespalten werden und danach auf übliche Weise mit einem mineralischen Gerbstoff oder vorzugsweise, zur Herstellung von Wet-White-Material, mit vegetabilen oder synthetischen Gerbstoffen gegerbt werden. Diese Nachgerbung kann ebenfalls mit der erfindungsgemäßen wässrigen Zusammensetzung erfolgen, z.B. indem man das vorgegerbte Leder mit der erfindungsgemäßen wässrigen Zusammensetzung während 1 bis 12 Stunden bei einer Temperatur zwischen 15 und 45° C und einem pH-Wert zwischen 1 und 7,5 behandelt, z.B. im rollenden Fass.

40      Bei entsprechender Prozessführung lassen sich mit dem vorliegenden Verfahren auch fertig gegerbte Leder herstellen.

45      Mit dem vorliegenden Verfahren kann auf den Einsatz von Mineralsalzen völlig verzichtet werden.

50      Die in den nachfolgenden Vorschriften und Beispielen angegebenen Prozente und Teile beziehen sich auf das Gewicht.

55      Beispiel 1: 51 Teile Naphthalinsulfonsäure werden mit 45 Teilen Dihydroxydiphenylsulfon, 30 Teilen Wasser und 16 Teilen Formaldehyd (37 %ig) ungefähr 2 Stunden auf 105 bis 110° C erhitzt, bis das Kondensat in Wasser klar löslich ist. Anschliessend wird mit 50 Teilen Natronlauge (30 %ig) schwach sauer gestellt, und mit 193 Teilen Tetrakis-(hydroxymethyl)-phosphoniumsulfat (25 %ig) und 5 Teilen Ameisensäure (85 %ig) versetzt.

Man erhält eine klare, helle Lösung, die einen pH-Wert von 2,0 bis 3,0 aufweist. Der Trocken-gehalt beträgt 40 Gew.%. Die Lösung ist auch bei 35° C mindestens 1 Monat lagerstabil und eignet sich hervorragend zum Vorgerben und Nachgerben von Leder.

Die verwendete Naphthalinsulfonsäure wird erhalten durch mehrstündiges Erhitzen von 520 Teilen Naphthalin und 560 Teilen konzentrierter Schwefelsäure auf 140 bis 160° C, bis das Reaktionsprodukt vollständig wasserlöslich ist.

Das verwendete Dihydroxydiphenylsulfon wird erhalten durch dreistündiges Erhitzen von 540 Teilen Phenol und 180 Teilen 60 %igem Oleum auf 170 bis 180° C und Abdestillieren des überschüssigen Phenols.

**Beispiel 2:** 500 Teile geschmolzenes Phenol werden bei 60 bis 70° C langsam mit 440 Teilen 66 %igem Oleum versetzt und anschliessend 1 Stunde bei 100° C sulfoniert. Die gebildete Phenolsulfonsäure wird dann langsam im Vakuum von etwa 11 bis 13 mm auf 160 bis 165° C erhitzt, so dass nur wenig Phenol abdestilliert, und so lange bei dieser Temperatur gehalten, bis 1 g des Kondensationsproduktes 3,5 bis 3,7 cm<sup>3</sup> 1 n Natronlauge gegen Kongorot neutralisiert. Das auf diesem Wege entstandene Kondensationsprodukt wird mit 90 bis 100 Teilen Phenol versetzt und nachdem das Phenol gut durchgemischt ist wird die Reaktionsmasse wieder langsam unter Vakuum gesetzt und so lange im Vakuum bei 165° C erhitzt, bis 1 g des Kondensationsproduktes nur noch 2,7 bis 2,5 cm<sup>3</sup> 1 n Natronlauge gegen Kongorot neutralisiert.

100 Teile dieses Kondensationsproduktes werden vorsichtig mit 54 Teilen 30 %iger Natronlauge geschmolzen und mit 22 Teilen 37 %iger Formaldehydlösung versetzt und dann so lange (ca. 6 Stunden) bei 100 bis 105° C kondensiert, bis eine Probe mit wenig Wasser verdünnt beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure bis zu einem pH-Wert von 3,5 klar bleibt.

Die Reaktionsmasse wird dann mit 30 Teilen Wasser verdünnt und mit 205 Teilen Tetrakis-(hydroxymethyl)-phosphoniumsulfat (25 %ig), 3,6 Teilen Ameisensäure (85 %ig) und 8 Teilen Phenolsulfonsäure (65 %ig) versetzt.

Man erhält eine klare, helle Lösung, die einen pH-Wert von 4,5 bis 5,5 aufweist. Der Trocken-gehalt beträgt 40 Gew.%. Die Lösung ist auch bei 35° C mindestens 1 Monat lagerstabil und eignet sich hervorragend zum Vorgerben und Nachgerben von Leder.

**Beispiel 3:** Arbeitet man wie im Beispiel 2 beschrieben, verwendet jedoch anstelle von 54 Teilen 30 %iger Natronlauge eine äquivalente Menge Lithiumhydroxid, so erhält man ebenfalls eine lagerstabile zum Vorgerben und Nachgerben von Leder geeignete Lösung.

**Beispiel 4:** 478 Teile 20 %iges Oleum werden unter Rühren zu 500 Teilen geschmolzenem Phenol gegeben, wobei man durch Kühlen dafür sorgt, dass die Temperatur 70° C nicht übersteigt. Anschliessend wird 1 Stunde bei 105° C sulfoniert. Die gebildete Phenolsulfonsäure wird langsam unter verminderter Druck von 11 bis 13 Torr auf 150 bis 155° C erhitzt, und diese Temperatur wird beibehalten, bis 1 g des Kondensationsproduktes 3,8 bis 4,0 cm<sup>3</sup> 1 n Natronlauge gegen Kongorot neutralisiert.

100 Teile der erhaltenen Hydroxyphenylsulfon-(poly)-hydroxyphenylsulfonmonosulfonsäure werden bei 90° C mit 42 Teilen Wasser geschmolzen und mit 14,4 Teilen Harnstoff versetzt. Nach dem Abkühlen auf 55° C werden 38,4 Teile Formaldehyd (37 %ig) innerhalb von 2 Stunden zuge-tropft und noch etwa 4 Stunden gerührt, bis das Kondensat in Wasser klar löslich ist.

Das erhaltene Reaktionsprodukt wird mit 37,2 Teilen Kalilauge (50 %ig) schwach sauer ge-stellt. Anschliessend werden 232 Teile Tetrakis-(hydroxymethyl)-phosphoniumsulfat (25 %ig) und 42 Teile Essigsäure (75 %ig) zugegeben.

Man erhält eine klare, helle Lösung, die einen pH-Wert von 2,5 bis 3,5 aufweist. Der Trocken-gehalt beträgt 43 Gew.%. Die Lösung ist auch bei 35° C mindestens 1 Monat lagerstabil und eignet sich hervorragend zum Vorgerben und Nachgerben von Leder.

**Beispiel 5:** 55 Teile Phenolsulfonsäure werden mit 25 Teilen Dihydroxydiphenylsulfon, 35 Teilen Wasser und 56 Teilen 30 %iger Natronlauge vermischt und dann mit 61,5 Teilen 37 %iger Formaldehydlösung versetzt und so lange (ca. 6 Stunden) bei 100 bis 105° C kondensiert, bis eine mit wenig Wasser verdünnte Probe beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure bis zu einem pH-

Wert von 3,5 klar bleibt.

Die Reaktionsmasse wird dann mit 232,5 Teilen Tetrakis-(hydroxymethyl)-phosphoniumsulfat (25 %ig), 3,6 Teilen Ameisensäure (85 %ig) und 5 Teilen Schwefelsäure (40 %ig) versetzt.

5 Man erhält eine klare, helle Lösung, die einen pH-Wert von 4,0 bis 5,0 aufweist. Der Trocken-gehalt beträgt 34 Gew.%. Die Lösung ist auch bei 35° C mindestens 1 Monat lagerstabil und eignet sich hervorragend zum Vorgerben und Nachgerben von Leder.

10 Beispiel 6: 100 Teile einer gepickelten Kalbsblösse werden mit 3 % des gemäss Beispiel 1 her-gestellten Mittels während 3 bis 6 Stunden bei 25° C im rollenden Fass behandelt, wobei mit pulve-risiertem Natriumhydrogencarbonat oder Natriumformiat der pH-Wert 6,0 eingestellt wird.

Das so behandelte Leder (Wet-White-Leder) wird entwässert und auf die gewünschte Dicke gefalzt. Dieses Leder ist hervorragend geeignet zur Nachgerbung mit mineralischen, vegetabilen oder synthetischen Gerbstoffen.

15 Man kann das Leder auch mit dem gleichen, gemäss Beispiel 2 hergestellten Mittel nach-gerben und erhält so schwermetallfreies gegerbtes Leder.

### PATENTANSPRÜCHE:

- 20 1. Wässrige Zusammensetzung zum Vorgerben von Hautblößen oder Nachgerben von Le-der, dadurch gekennzeichnet, dass sie  
 (A) eine Hydroxalkylphosphin-Verbindung,  
 (B) einen anionischen aromatischen Gerbstoff,  
 (C) Wasser und gegebenenfalls  
 25 (D) eine Säure enthält.  
 2. Wässrige Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Komponente (A) eine Verbindung der Formel



30 worin

R Alkyl oder Alkenyl mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen,

R' unabhängig voneinander je Alkyl oder Alkenyl mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen oder R-OH,

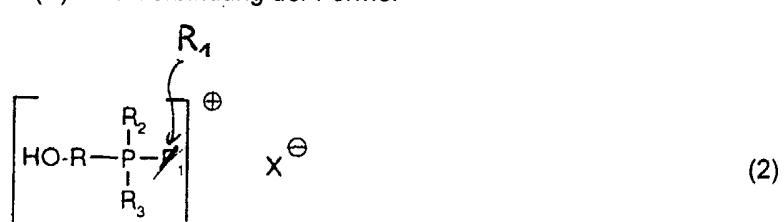
35 X<sup>⊖</sup> ein Anion,

x die Wertigkeit von X,

n 2 oder 3 und

y 0 oder 1 bedeutet, wobei die Summe n+y 2 oder 4 ist.

- 40 3. Wässrige Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Komponente (A) eine Verbindung der Formel



50 enthält, worin

R Alkyl oder Alkenyl mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen,

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> unabhängig voneinander je Alkyl oder Alkenyl mit 1 bis 24 Kohlenstoffato-men

oder R-OH und

55 X<sup>⊖</sup> ein Anion bedeutet.

4. Wässrige Zusammensetzung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Komponente (A) eine Verbindung der Formel (2) enthält, worin R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> je 1 bis 4 Kohlenstoffatomen aufweisen.
5. Wässrige Zusammensetzung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Komponente (A) eine Verbindung der Formel (2) enthält, worin R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> je Hydroxyalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeutet.
6. Wässrige Zusammensetzung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Komponente (A) ein Tetrakis-(hydroxymethyl)-phosphoniumsalz enthält.
7. Wässrige Zusammensetzung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Komponente (A) Tetrakis-(hydroxymethyl)-phosphoniumsulfat enthält.
10. 8. Wässrige Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Komponente (B) eine Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus
  - (I) Kondensationsprodukte aus sulfonierte Phenol oder Kresol und Formaldehyd,
  - (II) Kondensationsprodukte aus Naphtalinsulfonsäure und Formaldehyd,
  - (III) Formaldehyd-Kondensationsprodukte von 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfonen mit (Hydroxy)arylsulfonsäuren,
  - (IV) Formaldehyd-Kondensationsprodukte von sulfogruppenhaltigen aromatischen Hydroxyverbindungen mit Aralkylhalogeniden,
  20. (V) Harnstoff-Formaldehyd-Kondensationsprodukte von Phenolen und Phenolsulfonsäuren,
  - (VI) Umsetzungsprodukte aus Phenol und einem Sulfonierungsmittel, wobei das Molverhältnis (Phenol):(SO<sub>3</sub>) (1):(1,1-2,2) beträgt,
  - (VII) Kondensationsprodukte aus sulfonierte Diarylethern und Formaldehyd,
  25. (VIII) Kondensationsprodukte aus sulfonierte Di- oder Terphenylen und Formaldehyd,
  - (IX) Kondensationsprodukte aus 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon und sulfonierte 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon mit Formaldehyd,
  - (X) Formaldehyd-Kondensationsprodukte aus Diarylethersulfonsäure und 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon und
  30. (XI) Formaldehyd-Kondensationsprodukte von Phenol mit Arylsulfonsäuren oder Hydroxyarylsulfonsäuren.
9. Wässrige Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass sie die Komponente (B) als Lithium-, Kalium- oder insbesondere Natriumsalz enthält.
10. Wässrige Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Komponente (D) eine organische Säure, insbesondere Essigsäure oder Ameisensäure enthält.
35. 11. Wässrige Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 10, enthaltend, bezogen auf das gesamte Gemisch,
  - 1 bis 30 Gew. % der Komponente (A),
  40. 10 bis 75 Gew. % der Komponente (B),  
so viel Säure, um einen pH-Wert zwischen 0,5 und 6,8 einzustellen, und Wasser zum Auffüllen auf 100 %.
12. Wässrige Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 11, enthaltend, bezogen auf das gesamte Gemisch,
  45. 2 bis 20 Gew. % der Komponente (A),
  - 20 bis 55 Gew. % der Komponente (B),  
so viel Säure, um einen pH-Wert zwischen 1 und 6,5 einzustellen, und Wasser zum Auffüllen auf 100 %.
50. 13. Wässrige Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 12, enthaltend, bezogen auf die Mischung der Gerbmittel (A) und (B), 5 bis 95 Gew.% Komponente (A) und 5 bis 95 Gew.% Komponente (B).
14. Verfahren zur Vorgerbung von Hautblößen oder zum Nachgerben von Leder, dadurch gekennzeichnet, dass man eine gepickelte Hautblöße oder ein vorgegerbtes Leder in einer wässrigen Flotte behandelt, die
  55. (A) eine Hydroxyalkylphosphin-Verbindung,

- (B) einen anionischen aromatischen Gerbstoff,  
 (C) Wasser und gegebenenfalls  
 (D) eine Säure enthält.
15. Verfahren zur Vorgerbung von Hautblößen oder zum Nachgerben von Leder, dadurch gekennzeichnet, dass man eine gepickelte Hautblöße oder ein vorgegerbtes Leder in einer wässrigen Flotte behandelt, die  
 5 (A) Tetrakis-(hydroxymethyl)-phosphoniumsulfat,  
 (B) einen anionischen aromatischen Gerbstoff, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus  
 10 (I) Kondensationsprodukte aus sulfonierte Phenol oder Kresol und Formaldehyd,  
 (II) Kondensationsprodukte aus Naphtalinsulfonsäure und Formaldehyd,  
 (III) Formaldehyd-Kondensationsprodukte von 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfonen mit (Hydroxy)arylsulfonsäuren,  
 15 (IV) Formaldehyd-Kondensationsprodukte von sulfogruppenhaltigen aromatischen Hydroxyverbindungen mit Aralkylhalogeniden,  
 (V) Harnstoff-Formaldehyd-Kondensationsprodukte von Phenolen und Phenolsulfonsäuren,  
 (VI) Umsetzungsprodukte aus Phenol und einem Sulfonierungsmittel, wobei das Molverhältnis (Phenol):(SO<sub>3</sub>) (1):(1,1-2,2) beträgt,  
 20 (VII) Kondensationsprodukte aus sulfonierte Diarylethern und Formaldehyd,  
 (VIII) Kondensationsprodukte aus sulfonierte Di- oder Terphenylen und Formaldehyd,  
 (IX) Kondensationsprodukte aus 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon und sulfonierte 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon mit Formaldehyd,  
 25 (X) Formaldehyd-Kondensationsprodukte aus Diarylethersulfonsäure und 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon und  
 (XI) Formaldehyd-Kondensationsprodukte von Phenol mit Arylsulfonsäuren oder Hydroxyarylsulfonsäuren,  
 (C) Wasser und gegebenenfalls  
 (D) eine Säure enthält.
30. Verfahren zur Vorgerbung von Hautblößen oder zum Nachgerben von Leder, dadurch gekennzeichnet, dass man das gepickelte Blössenmaterial oder das vorgegerbte Leder mit einer wässrigen Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 13 während 1 bis 12 Stunden bei einer Temperatur zwischen 15 und 45° C und einem pH-Wert zwischen 0,5 und 6,8 behandelt.
35. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 14 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass man das gepickelte Blössenmaterial oder das vorgegerbte Leder mit 1 bis 10 Gew.%, bezogen auf das Gewicht des Leders oder der Hautblöße, einer wässrigen Zusammensetzung behandelt, die, bezogen auf das gesamte Gemisch,  
 40 1 bis 30 Gew. % einer Hydroxyalkylphosphin-Verbindung,  
 10 bis 75 Gew. % eines anionischen aromatischen Gerbstoffes,  
 so viel Säure, um einen pH-Wert zwischen 1 und 6,5 einzustellen, und  
 Wasser zum Auffüllen auf 100 % enthält.
45. Verfahren gemäss Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass man das gepickelte Blössenmaterial oder das vorgegerbte Leder mit 4 bis 8 Gew.%, bezogen auf das Gewicht des Leders oder der Hautblöße, einer wässrigen Zusammensetzung behandelt, die, bezogen auf das gesamte Gemisch,  
 2 bis 20 Gew. % einer Hydroxyalkylphosphin-Verbindung,  
 50 20 bis 55 Gew. % eines anionischen aromatischen Gerbstoffes,  
 so viel Säure, um einen pH-Wert zwischen 1 und 6,5 einzustellen, und  
 Wasser zum Auffüllen auf 100 % enthält.
55. Das gemäss einem der Ansprüche 14 bis 18 gegerbte Ledermaterial.

KEINE ZEICHNUNG