



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 254 595 A1

4(51) C 14 C 3/04

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 14 C / 297 439 8

(22) 11.12.86

(44) 02.03.88

(71) Forschungsinstitut für Leder- und Kunstledertechnologie, Thälmannring 1, Freiberg, 9200, DD

(72) Drechsler, Michael, Dipl.-Ing.; Feigel, Thomas, Dr.-Ing. Dipl.-Ing.; Menz, Beate; Rudolph, Heinrich; Kohl, Steffen; Steinhardt, Rolf, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Oertel, Hartwig, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Reich, Günter, Prof. Dr. habil. Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur Herstellung weicher, weißer Leder

(55) Lederherstellung, Gerbtechnologie, Aluminiumgerbung, weißes Leder, Chromlederaustauschleder, Abwasserentlastung, Ökologie, Silikon, Maskierung

(57) Die Erfindung betrifft die Entwicklung einer Gerbtechnologie für weiche, weiße Leder unter Verwendung von Aluminiumsalzen und weißgerbenden Syntanen mit dem Ziel, angenäherte Chromledereigenschaften ohne einen Einsatz von Chromiumverbindungen zu erhalten. Durch diese Technologie wird eine Zuführung von Chromrestlösungen in das Abwasser verhindert.

Patentanspruch:

Verfahren zur Herstellung weicher, weißer Leder durch Aluminiumgerbung mit maskierten Aluminiumverbindungen, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Aluminiumgerbung stufenförmig in Gegenwart nichtionogener, weichmachender Silikonverbindungen erfolgt.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung weicher, weißer Leder, die ohne Chromiumverbindungen gegerbt sind, in ihrem Eigenschaftsbild aber dem von Chromledern nahekomen. Das erfindungsgemäß hergestellte Leder eignet sich für alle die Verwendungszwecke, die auch für Chromleder üblich sind. Sie sind aber wegen ihrer weißen Eigenfärbung besonders für die Herstellung weißer bzw. pastellfarbener Artikel geeignet.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Ausgangspunkt dieser Entwicklung sind die ökologischen Bestrebungen, die Gewässer sauber zu halten bzw. zu bekommen. Ein Faktor dabei ist die Belastung der Vorfluter durch Schwermetallionen, aus Gerbereien durch Chromiumverbindungen. Deshalb gibt es eine Anzahl Entwicklungen, die das Ziel haben, die giftigen Chromiumverbindungen durch Aluminiumverbindungen zu ersetzen.

Geschichtlich gesehen, sind erst Aluminiumleder, z. B. Glacéleder, gefertigt worden, die zu Ende des vergangenen Jahrhunderts durch die qualitativ besseren Chromleder verdrängt wurden. Wie schon gesagt, geht zur Zeit die Entwicklung wieder in Richtung Aluminiumleder, aber immer mit dem Ziel, die ausgezeichneten Eigenschaften der Chromleder zu erhalten.

Die Aluminiumgerbung führt sich in die großtechnische Lederherstellung aus verschiedenen Gründen nicht ohne weiteres ein. Aus mit Aluminium gegerbten Ledern läßt sich der Gerbstoff leicht auswaschen, und wenn dies geschehen ist, trocknen sie hart auf. Aluminiumgegerbte Leder zeigen auch nur geringe Fülle. Sie haben weiter einen kationischen Oberflächencharakter, und daraus ergibt sich eine Beschränkung des Einsatzes der meisten handelsüblichen Lickerprodukte. Schließlich sind mit Aluminiumverbindungen gegerbte Leder nicht kochfest, wie dies bei Chromledern gegeben ist. Sie zeigen eine Schrumpfungstemperatur von ca. 70°C.

Diese bestehenden Nachteile versucht man durch Einsatz von Hilfs- und Zusatzstoffen zu beheben.

Ein seit langer Zeit praktiziertes Verfahren ist die bereits erwähnte Glacégerbung, bei welcher eine Kombination aus Alaun, Kochsalz, Mehl und Eigelb zur Anwendung kommt. Solche Leder besitzen zwar eine gute Fülle und auch Weichheit, sind aber nicht besonders strapazierfähig.

Seit Aluminiumsulfat billiger als Kalialaun hergestellt werden kann, bezogen sich die Entwicklungen besonders auf den Einsatz von Aluminiumsulfat, welches mit verschiedenen Maskierungs- bzw. Basifizierungsmitteln modifiziert werden kann. In Kombination mit anderen gerbenden Substanzen versucht man die Mängel eines mit Aluminium gegerbten Leders zu vermindern bzw. beheben.

Einen breiten Raum nimmt hierbei die Kombinationsgerbung mit Chromsalzen ein, bei welcher durch die Präsenz von Chromium der Chromledercharakter weitgehend erhalten bleibt. Die Kombination mit Aluminiumverbindungen bewirkt insbesondere eine verbesserte Auszeichnung des Chromgerbbades. Solche Technologien bringen besonders deshalb Probleme hinsichtlich der Ledereigenschaften, weil die Außenzonen des Leders mit Chromiumverbindungen überladen werden, was sich besonders nachteilig auf ein gleichmäßiges Anfärben auswirkt. Gleiche Effekte können auch bei Einsatz von Aluminium-Chromium-Mischkomplexen auftreten (DE 1945 006, DE 3310 270, DE 1303 521).

Bei den genannten Arbeitsweisen gibt es noch immer Probleme. Einmal werden die zulässigen ökologischen Grenzwerte für Chromiumverbindungen im Abwasser noch überschritten. Zum anderen zeigen die Leder die typische blaugrüne Chromlederfärbung. Um ein solches Leder weiß zu bekommen, sind verschiedene Behandlungsschritte in der Naß- und Trockenzurichtung des Lederherstellungsprozesses notwendig, die zu ökonomisch zusätzlichen Aufwendungen führen. Als Hinweise auf Beispiele der kombinierten Behandlung von Blößen mit Aluminiumsalzen und Chromgerbstoff seien genannt: DE 2425 970, DD 134 780, DE 2549 527, DD 209 659.

Interessante Ergebnisse sind nach Literaturangaben (Slabbert, Pro ceedings XVI. IULTCS-Congress, Versailles 1979) durch die Kombination Aluminiumsulfat — Mimosa zu erreichen, bei der als Hauptvorteil ein kochgares, chromfreies Leder erzielt werden kann. Es wird für die hohe Temperaturstabilität der Kombination aus Mimosa-Vorgerbung und Aluminiumsulfat-Nachgerbung ein synergistischer Effekt verantwortlich gemacht. Eine breite industrielle Anwendung für dieses Verfahren ist allerdings nicht bekannt geworden, da die entstehenden Leder offensichtlich aus qualitativen Gründen kein Austauschprodukt für Chromleder sind. Die so hergestellten Leder besitzen einen ausgeprägten vegetabilischen Charakter, und dadurch bestehen Probleme bei den Naßprozessen der Zurichtung (Färben und Fetten). Es bestehen auch Durchgerbprobleme bei unterschiedlich dicken Häuten, und eine weiße Lederfarbe ist nur durch zusätzliche Behandlungen erzielbar.

Andere Vorschläge (SU 1141 115) beschreiben die Mitverwendung von Kastanien- oder Lärchenrindenextrakt. Die erzielbaren Produkte werden als Unter- bzw. Bodenleder benutzt.

In DE 1669 339 wird die Kombination von Aluminiumsulfat mit synthetischen Gerbstoffen beschrieben. Dabei bildet Aluminiumsulfat einen Anteil am Gesamtgerbstoffangebot von 50...90%. Durch diese Kombination soll die Auswaschbarkeit des Leders verbessert werden. Allerdings ist eine Vorbehandlung des synthetischen Gerbstoffes notwendig.

Bei Kombination Aluminium — pflanzliche Gerbstoffe wird empfohlen (Leder 83 [1982] S. 131—136) vor der Zugabe an pflanzlichen Gerbstoffen mit synthetischen Gerbstoffen eine Vorbehandlung durchzuführen, um die Durchgerbung mit dem pflanzlichen Gerbstoff zu beschleunigen. Das Syntan hat damit die Aufgabe und auch den Charakter eines Hilfsgerbstoffes. In DE 1494 825 wird ein Verfahren zum unmittelbaren Gerben gekalkter Blößen beschrieben, bei welchem neben einem Chromgerbstoff und einer Sulfonsäure 1 bis 2% Aluminiumsulfat und 1 bis 2% Adipinsäure zur Anwendung kommen. Hier wirkt sich der relativ hohe Chromanteil auf Lederfarbe und Abwasserbelastung aus.

Gemäß DE 2822076 erhält man aus Schafspickelblöße nach einer Behandlung mit Aluminiumsilikaten und vegetabilischer Nachgerbung (Mimosa-Quebracho) ein Futterleder, welches nach Einwirkung von Oxalsäure eine helle Färbung aufweist. In DD 2157 wird ein Gerbverfahren für Rindblößen beschrieben, bei dem 15% Aluminiumsulfat mit 25% eines niedermolekularen, aliphatischen Carbonsäuregemisches verwendet werden. Eine pflanzliche Nachgerbung ist notwendig. Das Verfahren bringt weder ein ausreichend helles Leder noch einen angenäherten Chromledercharakter. Außerdem ist der hohe Einsatz an Aluminiumsulfat unökonomisch.

Eine Gerbung unter Verwendung von Sulfaten des Aluminiums in Kombination mit Ammoniumsulfat und Salzen des Titans bzw. des Zirkoniums wird in EP 0085 107 für Rindshäute beschrieben. Über die Eigenschaften solchen Leders, insbesondere in Gegenüberstellung mit Chromleder, liegen Aussagen nicht vor.

SU 885 265 beschreibt eine chromfreie Kombinationsgerbung von Aluminiumsalz und Syntannachgerbung. Dem Aluminiumsalz wird Ammoniumsulfatotitanat beigemischt. Abgesehen von nachteiligen ökonomischen Wirkungen liegt auch eine Eigenschaftsbeschreibung im Vergleich hochqualitativer Chromleder nicht vor. Ein ähnliches Verfahren beschreibt SU 859 455.

Die Verwendung von Aluminiumchlorid zur Gerbung bringt Vorteile gegenüber dem Einsatz von Aluminiumsulfat. Es muß aber mit Maskierungsmitteln bzw. Basifizierungsmitteln behandelt werden, um eine gleichmäßige Durchgerbung über dem Lederquerschnitt zu erreichen. Wegen der Kosten wird es gewöhnlich in Kombination mit Aluminiumsulfat eingesetzt (DE 2758 936).

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist eine neue Gerbtechnologie für Aluminiumleder mit angenäherten Chromledereigenschaften unter Verzicht auf den Einsatz von Chromiumverbindungen, um den Zufluß chromiumhaltiger Abwässer in den Vorfluter oder eine kostenaufwendige, zusätzliche Rückgewinnung von Chromiumverbindungen zu verhindern.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung besteht in der Entwicklung einer Technologie, die zu einem weißen Aluminiumleder führt, welches nach dem Auswaschen weich aufrocknet.

Erfindungsgemäß ist die Herstellung weicher, weißer Leder durch Aluminiumgerbung mit maskierten Aluminiumverbindungen und Gerbung mit einem weißgerbenden Syntan dadurch gekennzeichnet, daß die Aluminiumgerbung stufenförmig in Gegenwart nichtionogener, weichmachender Silikonverbindungen erfolgt.

Dazu wird nach einem NaCl-Schwefelsäurepickel bei der Aluminiumvorgerbung Aluminiumsulfat in einer Menge von 1,0 bis 2,0% Al_2O_3 , vorzugsweise 1,2 bis 1,8% Al_2O_3 , bezogen auf Blößenmasse bei 20 bis 35°C, vorzugsweise 27 bis 32°C, zugesetzt. Daraufhin erfolgt eine Zugabe an Dicarbonsäuren, vornehmlich Adipinsäure von 0,2 bis 0,3% oder deren Salze und eine Alkalizugabe, so daß sich nach einer Laufzeit von 2 bis 8 Stunden ein pH-Wert von etwa 4 einstellt. Vorteilhaft ist die nachfolgende mechanische Dickenbearbeitung auf die Fertiglederdicke. Dann wird in einem frischen Bad mit einem Gehalt an 5 bis 20%, vorzugsweise 10 bis 15%, bezogen auf Blößenmasse, ein weißgerbender synthetischer Gerbstoff und 0,05 bis 0,3% eines nichtionogenen Silikonöls, welches mit einem üblichen Emulgator emulgiert ist und dem eine geringe Menge handelsüblicher Lickerprodukte zugesetzt sind, angeboten. Im Anschluß daran erfolgt in neuer Flotte eine carbonsäuremaskierte Nachgerbung mit 0,5 bis 2,0% Aluminiumsulfat und/oder -chlorid, berechnet als Al_2O_3 . Dieser Gerbflotte wird bei einer Temperatur von 30 bis 45%, vorzugsweise 33 bis 38%, wiederum ein Emulgator-Silikonöl-Licker-Gemisch zugegeben. Für die Syntanbehandlung werden 5 bis 30 Stunden, für die Nachgerbung 2 bis 8 Stunden benötigt. Der End-pH-Wert wird auf etwa 4 gebracht.

Zur Fertigstellung der Leder werden bekannte Vorrichtungen eingesetzt und die weitere Behandlung erfolgt nach bekannten Verfahren.

Beispiel

Einsatz von gut entkalktem, gebeiztem und vorzugsweise vorgespaltenem Rindsblößenmaterial einer Dicke von max. 4 mm. Die nachfolgenden Angaben sind auf Blößenmasse bezogen.

Aluminiumsulfat-Vorgerbung

	Laufzeit
60 % Wasser von 30 °C	
8 % NaCl	10 min
0,5 % H_2SO_4 (1:10 verdünnt)	
0,3 % Adipinsäure (technisch)	60 min
1,5 % Al_2O_3 als Aluminiumsulfat	4 Stunden
End-pH-Wert 3,8 bis 4,0	
Abwelken	
Spalten und/oder Falzen	
Spülen	
Syntangerbung	
100 % Wasser von 30 °C	
5 % synthetischer, polyphenolischer und lichtechter Gerbstoff für weiße Leder	60 min
15 % synthetischer, polyphenolischer und lichtechter Gerbstoff für weiße Leder	
Lickergemisch, bestehend aus	
10 % Wasser	
0,1 % niedrigviskoses, nichtionogenes Silikonöl	

	Laufzeit
0,3 % Alkylmonosulfat 1 % neutralölhaltiges Alkylsulfat	20 Stunden
Entflotten	
Spülen	
Aluminium-Nachgerbung	
60 % Wasser von 30 °C	
0,8 % $\text{Ca}(\text{HCOO})_2$	30 min
0,5 % Al_2O_3 als Aluminiumsulfat	
0,5 % Al_2O_3 als Aluminiumchlorid	
0,4 % MgO	2 Stunden
Lickergemisch, bestehend aus	
10 % Wasser	
0,3 % niedrigviskoses, nichtionogenes Silikonöl	
0,5 % Alkylmonosulfonat	
2 % neutralölhaltiges Alkylsulfonat	6 Stunden
Spülen	

Die Leder haben im Fertigungszustand eine reinweiße Eigenfarbe, besitzen einen festen Narben und weisen eine Schrumpfungstemperatur im nassen Zustand von etwa 82 °C auf.
