

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 607 554 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
05.03.1997 Patentblatt 1997/10

(51) Int Cl.⁶: **C14C 3/08, C14C 3/28**

(21) Anmeldenummer: **93119884.0**

(22) Anmeldetag: **09.12.1993**

(54) **Gerbmittel und Gerbverfahren**

Tanning agent and method of tanning

Agent tannant et procédé de tannage

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL SE

(30) Priorität: **14.12.1992 DE 4242076**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
27.07.1994 Patentblatt 1994/30

(73) Patentinhaber: **Röhm GmbH**
64293 Darmstadt (DE)

(72) Erfinder:

- **Bauer, Harald, Dr.**
D-64380 Rossdorf (DE)
- **Christner, Jürgen, Dr.**
D-64342 Seeheim-Jugenheim (DE)
- **Wick, Gertrud**
D-64291 Darmstadt (DE)

(56) Entgegenhaltungen:

EP-A- 0 118 213 **DE-C- 2 423 118**
DE-C- 3 811 267

EP 0 607 554 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft Gerbmittel, die als gerbwirksame Substanz einen ω, ω' -Dialdehyd in Kombination mit einem hydroxylgruppenhaltigen Polymerisat P enthalten sowie ein Gerbverfahren, bei dem die Gerbmittel in Kombination eingesetzt werden.

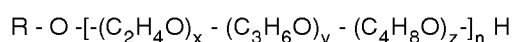
Stand der Technik

Seit längerer Zeit bemüht sich die Gerbereitechnik um Alternativen zur Chromgerbung, die zwar ausgezeichnete Leder (Chromleder) liefert, aber oekologisch bedenklich ist (vgl. Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd. Ed. Vol. 14, pg. 200 - 231, pg. 226ff, J. Wiley 1981; Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Ed. Vol. A15, pg. 259 - 282, VCH 1990). Bei dem bisher in der Praxis angewendeten Chromgerbverfahren werden zur Erzielung eines kochbaren Leders Chromsalze in einer Menge von 1,5 - 2,5 % Chrom-III-oxid bezogen auf das Blößengewicht eingesetzt. Ein Teil der eingesetzten Chromsalze wird vom Hautgewebe nicht gebunden und gelangt dadurch in der Regel in's Abwasser. Mit den modernen Abwasserbehandlungsmethoden kann zwar das Chrom durch chemische Ausfällung aus dem Abwasser beseitigt werden. Der dabei anfallende Klärschlamm muß jedoch auf eine Sondermülldeponie verbracht werden. Problematisch ist weiter die Entsorgung der beim Egalisieren der Leder anfallenden Chromfalzspäne.

Eine chromfreie oder doch chromarme Gerbung läßt sich beispielsweise auch mit Aldehyden als Gerbmittel durchführen (sog. Aldehydgerbung, vgl. Kirk-Othmer, loc.cit.; F. Stather, Gerbereichemie und Gerbereitechnologie, Akademie-Verlag, Berlin 1967). Neben Formaldehyd haben sich dabei aliphatische Dialdehyde, insbesondere der Glutardialdehyd und der Succindialdehyd durchgesetzt, die allerdings überwiegend bei der Vorgerbung, d.h. gefolgt von anderen Gerbverfahren wie der Chromgerbung und zur Nachgerbung zum Einsatz kommen. Als ursächlich für die Gerbwirkung der Aldehyde wird eine Reaktion mit den primären Aminogruppen der Lysinseitenkette der Proteine angenommen, die zur Vernetzung führt, (Vgl. Kirk-Othmer, loc.cit.) wobei der Mechanismus im einzelnen komplexer zu verlaufen scheint als erwartet. (Vgl. M.K. Meek et al. J. Mol. Biol. 185, 359 (1985); T.Tashima et al. Chem. Pharm. Bull. 35, 4169 (1987)). Die für eine Vorgerbung erforderlichen Mengen an reinem Glutardialdehyd - etwa 0,5 bis 1 Gew.-% bezogen auf das Blößengewicht - sind dabei vergleichsweise gering.

Die mittels Glutaraldehyd bewirkte Vernetzung ist äußerst hydrolysestabil. Beim Einsatz von reinem Glutaraldehyd in der Vorgerbung stößt man häufig auf Schwierigkeiten wegen der ungleichmäßigen Durchdringung der im Querschnitt gepickelten Blößen; somit wurden die Randzonen stärker vernetzt als die Mittelschicht. In der Praxis beobachtet man deshalb in den Mittelschichten geringere Schrumpfungstemperaturen als in den Randbereichen.

In der DE-C 38 11 267 wird ein Verfahren zur Herstellung von Lederhalbfabrikaten vorgeschlagen, bei dem als gerbwirksames Agens mit hohen Penetrationseigenschaften ein reversibel inaktivierter $C_2-C_8-\omega-\omega'$ -Dialdehyd eingesetzt wird. Die Inaktivierung geschieht durch Zugabe von 0,2 bis 4,0 Mol einer Hydroxyverbindung der Formel



worin n für null bis 10, x + y + z für eine ganze Zahl von 1 - 20, R für Wasserstoff (wenn n \neq 0) bzw. C_1-C_{12} -Alkyl gegebenenfalls mit einer oder mehreren Hydroxygruppen substituiert, stehen. Allerdings wirkt sich auch eine Desaktivierung des Glutardialdehyds wie in der DE-C 38 11 267 beschrieben, nicht eindeutig positiv aus, da zwar eine bessere Diffusion des Glutardialdehyds und damit verbunden eine gleichmäßigere Schrumpfungstemperatur über den Querschnitt hinweg erreicht wird, aber bei einer chromarmen Nachgerbung eine unterschiedliche Chromaufnahme im Hautquerschnitt resultiert. Die Randzonen weisen einen geringeren Chromgehalt auf als die Mittelschicht. Dazu kommt, daß sich die so nachgegerbten Leder schlecht falzen lassen. In der Literatur finden sich zahlreiche Hinweise auf die Anwendung von Acrylat-(Co)-polymeren als synthetische Gerbmittel (Syntans), insbesondere in Kombination mit der Chromgerbung (vgl. W.C. Prentiss et al. J. An. Leather Chem. Assoc. 70, (11) 481 - 497 (1975) F.J.D. Shortland et al. J. Soc. Leather Technol. Chem. 64, (3) 60 - 64 (1980)).

Aus der DE-B 24 23 118 ist ein Verfahren zur Lederherstellung bekannt, bei dem Blößen unter Alleinanwendung oder im Zuge einer Chrom- bzw. einer synthetisch-vegetabilischen Gerbung mit einer gerbaktiven Polymerisat-Aldehyd-Dispersion behandelt werden, die durch Aufeinander-Wirkenlassen einer wäßrigen 10 - 35 %igen Aldehydlösung und einer Mischpolymerisat-Dispersion auf Acrylatbasis der Konzentration von 10 - 35 % hergestellt worden ist. Dieser Druckschrift läßt sich konkret jedoch lediglich die Anwendung einer Dispersion aus überwiegenden Anteilen Ethylacrylat mit geringen Mengen Methacrylsäure (etwa 0,7 %) in Verbindung mit Glutardialdehyd, Glyoxal und Formaldehyd entnehmen.

In der EP-A-0 118 213 wird ein Gerbverfahren beschrieben, bei dem als Gerbmittel Copolymerisate aus mindestens 60 Molprozent Methacrylsäureeinheiten und mindestens 5 Molprozent C₁-C₄-Alkylacrylateinheiten mit einem Molgewicht im Bereich 3000 bis 9000 eingesetzt werden. Gegebenenfalls kann man Gerbmittel der verschiedenen Provenienzen gleichzeitig zur Einwirkung auf die Häute bringen.

Aufgabe und Lösung

Die Gerbverfahren mit Aldehyden, insbesondere mit Glutaraldehyd auch in modifizierter Form sind demnach mit Nachteilen behaftet, die deren Vorteile wie z.B. relative oekologische Unbedenklichkeit zum Teil wieder aufwiegen. Es bestand daher die Aufgabe, Gerbmittel zu finden, welche die Nachteile der bisherigen Anwendung von Dialdehydgerbstoffen vermeiden ohne die oben aufgezeigten Vorteile aufzugeben.

Es wurde nun gefunden, daß die erfindungsgemäßen Gerbmittel die bestehende Aufgabe weitgehend zu lösen vermögen.

Die erfindungsgemäßen Gerbmittel GM bestehen aus der Kombination eines ω,ω'-Dialdehyds der Formel I



worin r für eine ganze Zahl von 2 bis 8 steht, in desaktivierter Form mit einem desaktivierender Hydroxygruppenhaltigen und/oder freisetzenden Polymerisat P, das aus polymerisierbarer Vinylcarbonsäure und Hydroxygruppenhaltigen, bzw. freisetzenden polymerisierbaren Vinylmonomeren aufgebaut ist. Im einzelnen sind die Polymerisate P aufgebaut aus

a) 95 bis 0 Gew.-%, vorzugsweise 90 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer Monomeren der Formel II

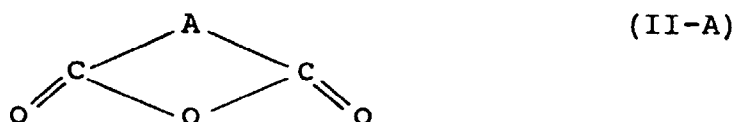


worin

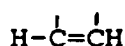
R₁ für Wasserstoff, Methyl oder eine Gruppe -CH₂COOH

R₂ für Wasserstoff, Methyl, Phenyl oder eine Gruppe -COOH

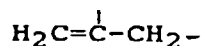
stehen, mit der Maßgabe daß sich nicht mehr als zwei Carboxylgruppen im Molekül befinden oder Monomeren der Formel II-A



worin A für einen Rest

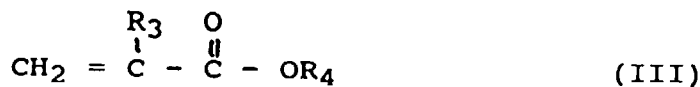


oder einen Rest



steht, die in Gegenwart von Wasser Carboxylgruppen zu bilden vermögen und

b) 0 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer hydroxygruppenhaltiger Monomeren der Formel III



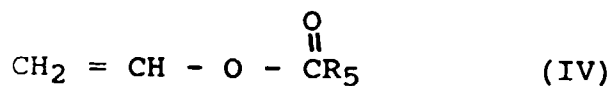
worin

R₃ für Wasserstoff oder Methyl und

R₄ für einen mit mindestens einer Hydroxygruppe substituierten Alkylrest oder Cycloalkylrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen

und

c) 0 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer Monomeren der Formel IV



worin

R₅ für einen Alkylrest mit 1 bis 2

Kohlenstoffatomen steht, mit der Maßgabe, daß die Summe der Komponenten b) und c) im Bereich 100 bis 5 Gew.-% bezogen auf die Polymeren P liegt, sowie

d) 0 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer Monomeren der Formel V



worin

R'₃ für Wasserstoff oder Methyl und R₆ für einen gegebenenfalls cyclischen Alkylrest mit 1 bis 12, vorzugsweise 1 - 8

Kohlenstoffatomen steht, mit der Maßgabe, daß die Summe der Komponenten a) bis d) in P 100 Gew.-% beträgt.

Wie bereits ausgeführt liegt der Anteil der Monomeren der Formeln III und IV, die Hydroxygruppen enthalten bzw. diese in polymeranaloger Reaktion hydrolytisch freisetzen können im Bereich 100 bis 5 Gew.-% bezogen auf die Polymeren P.

In den Gerbmitteln GM liegt das Verhältnis zwischen dem gerbaktiven ω,ω'-Dialdehyd der Formel I und dem Polymerisat P gewöhnlich im Bereich 1 : 4 bis 4 : 1 Gew.-Teile.

Die im Interesse einer gleichmäßigen Gerbwirkung angezeigte partielle Inaktivierung der Aldehyde der Formel I geschieht einmal durch die Hydroxyfunktionen der Polymeren P selbst, sie kann aber vorteilhaft durch Zusatz eines oder mehrerer Alkohole vorzugsweise wasserlöslicher Alkohole verstärkt werden.

Dazu eignen sich insbesondere mehrwertige Alkohole aus der Gruppe bestehend aus Glykol, Glycerin, Pentaerythrit, Butylglykol, 1,4-Butandiol, Polyethylenglykole, Polyethylenpropylenglykole sowie Zuckern und Zuckeralkoholen wie Glucose, Fructose, Sorbitol. Ferner sind Hydroxycarbonsäuren wie Glykolsäure geeignet.

Im allgemeinen werden diese Alkohole im Molverhältnis 0 bis 3,5 insbesondere 1 bis 2 Mol bezogen auf die Aldehyde der Formel I eingesetzt.

Als Aldehyde der Formel I ist der Glutardialdehyd besonders bevorzugt, daneben der Succindialdehyd.

Als monomere Verbindungen der Formel II seien insbesondere die (Meth)acrylsäure, die Maleinsäure, die Fumarsäure und die Itaconsäure genannt, gegebenenfalls auch im Gemisch, ferner als Verbindung der Formel II-A das Maleinsäureanhydrid und das Itaconsäureanhydrid genannt. Als hydroxygruppenhaltige Monomere der Formel III, insbesondere solchen mit endständigen OH-Gruppen seien das Hydroxyethylacrylat und das -Methacrylat, das 3-Hydroxypropylacrylat und das -Methacrylat, das und das -Methacrylat ferner Monoacrylate bzw. -Methacrylate von Polyolen wie z.B. das Glycerinmonoacrylat und das -Methacrylat, das Neopentylacrylat und das -Methacrylat.

Als Verbindungen der Formel IV kommen insbesondere Vinylacetat und Vinylpropionat infrage.

Als Monomere der Formel V seien insbesondere das Methylmethacrylat und das Methacrylat, das Ethylacrylat, ferner das Ethylhexylacrylat und das Ethylhexylmethacrylat genannt.

Vorzugsweise besitzen die erfindungsgemäß einzusetzenden Polymerisate P eine Molmasse im Bereich 1 000 bis 50 000, insbesondere kleiner 5 000 g/mol. Die Bestimmung der Molmasse geschieht mittels Size Exclusion Chromatography (S.E.C) (vgl. H.F. Mark et al. Encyclopedia of Polymer Science & Engineering, 2nd. Ed. Vol. 10, pg. 1 - 18, J. Wiley 1987; Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 5th Ed. Vol. 20A, pg. 563 - 568, VCI (1992)).

In der bevorzugten wäßrigen Formulierung besitzen die Gerbmittel GM gewöhnlich einen Polymerisatgehalt P (Trockengewicht) von 10 - 60 Gew.-%, vorzugsweise 20 - 40 Gew.-%.

Die erfindungsgemäßen Gerbmittel GM weisen als wäßrige Formulierungen einen pH-Wert im Bereich 0,5 bis 5, vorzugsweise 2 bis 4 auf.

Die Herstellung der Polymerisate P kann in an sich bekannter Weise durch radikalische Polymerisation der Monomeren der Formeln II - V nach Maßgabe der gewünschten Anteile vorgenommen werden (vgl. H. Rauch Puntigam, Th. Völker, Acryl- und Methacrylverbindungen, Springer Verlag 1968).

Infolge des Gehalts der Polymerisate P an hydrophilen Monomeren (Monomere der Formel II bzw. III) empfiehlt sich die Durchführung der Polymerisation in Form der Lösungspolymerisation.

Dabei wird in wäßriger Phase unter Zusatz wasserlöslicher Beschleuniger gearbeitet, wobei im allgemeinen die Konzentration der Monomeren unter 25 Gew.-% belassen wird, da die Reaktion exotherm verläuft. Zur Herabsetzung des Molekulargewichts kann man zweckmäßig an sich bekannte Molekulargewichtsregler, insbesondere Schwefelregler, speziell wasserlösliche Regler wie Mercaptoethanol oder Thioglykolsäure oder ggfls. Allylalkohol anwenden. Der Gehalt an Initiator liegt im allgemeinen im Bereich von 0,01 bis 1 Gew.-% bezogen auf die Monomeren.

Besonders bevorzugt als Initiatoren sind an sich bekannte Redoxsysteme, beispielsweise solche die Schwermetallionen, beispielsweise Eisen-Ionen enthalten in Kombination mit wasserlöslichen Perverbindungen wie Wasserstoffperoxid oder Persulfat.

Die Polymerisation kann mit Vorteil als zweistufige Redox-Batchpolymerisation in einem geeigneten Reaktionsgefäß durchgeführt werden. Man legt beispielsweise die Hälfte der Monomeren in wäßriger Phase ggfls. zusammen mit der reduzierenden Komponente des Initiators bei Raumtemperatur vor, wobei als Anhalt, etwa die 3- bis 3,5-fache Menge an Wasser angewendet werden kann. Die Polymerisation wird dann durch Zugabe der Perverbindung, z.B. 30 %ige wäßrige Perhydrol-Lösung gestartet. Daraufhin steigt die Temperatur, beispielsweise auf ca. 80 Grad C an. Nach Überschreiten der maximalen Temperatur wird gekühlt, beispielsweise auf ca. 35 Grad C und die komplette Charge der zweiten Stufe, gewöhnlich bestehend aus der zweiten Hälfte der Monomeren und des Reglers bzw. des Reduktionsmittels zugesetzt und durch erneute Zugabe etwa der gleichen Menge an Perverbindung die Reaktion gestartet, wobei die Temperatur erneut ansteigt, beispielsweise auf 85 Grad C. Nach Erreichen der maximalen Temperatur wird zweckmäßig noch eine Stunde gerührt und anschließend gekühlt. Vorteilhafterweise können die Verfahrensprodukte in flüssiger Phase, d.h. ohne die Polymeren P zu isolieren, zur Anwendung kommen.

Durchführung des Gerbverfahrens

Die Erfindung betrifft ferner ein Gerbverfahren unter Einsatz der erfindungsgemäßen Gerbmittel GM. Man geht dabei zweckmäßig in Anlehnung an den Stand der Technik vor. Man geht in der Regel von gerbfertigen Blößen aus, die nach Abschluß der Verfahrensschritte der Wasserwerkstatt erhalten werden. (Vgl. Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology 1st Ed., Vol. 8, 291 - 296, Interscience; Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Bd. 16, 109 - 147, Verlag Chemie). Es kann von grüner oder salzkonservierter Ware ausgegangen werden. Die Wasserwerkstatt schließt in typischer Weise die Schritte a) Waschen, b) Weiche, c) Äscher, d) Entkalkung und Beize und e) Pickel ein. als Gefäße verwendet man Haspel, Faß- oder Gerbmaschinen. Beispielsweise dienen als Ausgangsmaterialien Blößen, die gemäß US-A 3 986 926 bzw. US-A 3 966 551, hergestellt worden sind. Das erfin-

dungsgemäße Verfahren kann vorteilhafterweise in Form eines Pickels durchgeführt werden, beispielsweise bei Behandlung von Rindsblößen. Dabei wird zu den in einer mit einer wenig quellenden Säure wie z.B. Ameisensäure auf einen sauren pH-Bereich (Ausgangs-Richtwert pH 2,2 - 2,5) gestellten Flotte befindlichen Häute das erfindungsgemäße Gerbmittel GM zugegeben und über einige Zeit, beispielsweise über Nacht unter Bewegen in geeigneten Abständen einwirken gelassen. Gewöhnlich beträgt die Flotte 50 bis 100 % bezogen auf das Blößengewicht. Vorteilhafterweise wird daran anschließend die Flotte mit Natriumbicarbonat und Natriumbisulfit behandelt, beispielsweise während ca. 2 Stunden. Die so erhaltenen, gefalzten Wet-Whites können in an sich bekannter Weise nachgegerbt werden, beispielsweise

- α) mittels Chromgerbung
- β) mittels vegetabilischer Gerbung
- γ) mittels synthetischer Gerbung

Für die im folgenden angegebenen Nachgerb-Verfahren empfiehlt sich die Durchführung im Gerbfaß.

Die Chrom-Nachgerbung des chromfrei vorgegerbten Leders kann z.B. in der Art vorgenommen werden, daß man die Ware, z.B. gefalzte Wet-Whites in einer Chrom-Gerbflotte - gewöhnlich 150 bis 250 % bezogen auf das Falzgewicht - behandelt, zweckmäßig z.B. über Nacht. Nach einer typischen Vorgehensweise kann man die Ware z.B. in einer mit Ameisensäure auf einen pH-Wert von ca. 3,5 gebrachten Flotte kurz bewegen, dann unter Zusatz des Chromgerbstoffs (als Anhalt: ca. 25 Gew.-% Cr_2O_3 , 33 Gew.-% Basizität) erneut ca. 1/2 Stunde bewegen. Dann gibt man beispielsweise Fettungsmittel (beispielsweise Alkylsulfonate) zu und bewegt erneut etwa 1 Stunde lang und stumpft anschließend mit Magnesiumoxid ab und bewegt ca. 3 Stunden lang. Anschließend gibt man an sich bekanntes Chromsyntan zu und bewegt erneut ca. 1/4-Stunde. Anschließend gibt man zweckmäßig weiteres Fettungsmittel (beispielsweise natürliche sulfinierte Öle) zu und bewegt erneut z.B. 120 Minuten. Die in der Regel bei einem pH 4,0 - 4,2 befindliche Flotte beläßt man über Nacht, wobei turnusmäßig bewegt wird (etwa 2 Minuten bewegen, 30 Minuten ruhen).

Nach dem Ablassen der Flotte wird mit etwa derselben Flottenmenge der zunächst etwa 2 Gew.-% Natriumformiat zugesetzt wird und nach etwa 20-minütigem Bewegen durch Zusatz von ca. 2 Gew.-% Natriumbicarbonat unter etwa einstündigem Bewegen neutralisiert, wobei die Flotten einen pH-Wert von ca. 5,5 - 6,0 erreicht.

Anschließend erfolgt zweckmäßig eine Fettung mit etwa der gleichen Flottenlänge (beispielsweise mittels natürlicher und synthetischer Sulfoesterderivate) unter Bewegen, beispielsweise während 1 1/2 Stunden. Schließlich erfolgt zweckmäßig eine Fixierung mit verd. Ameisensäure wobei ca. 1/2 Stunde bewegt wird.

Nach dem Ablassen der Flotte kann nach der üblichen Vorgehensweise gewaschen, das Leder über den Bock geschlagen, ausgereckt und getrocknet werden. Es erfolgt die übliche Fertigstellung der Leder. Weitere Varianten der Chromnachgerbung können z.B. in Anlehnung an H. Herfeld, Bibliothek des Leders, Bd. 3, durchgeführt werden.

Die vegetabilische Nachgerbung des chromfrei vorgegerbten Leders kann beispielsweise wie folgt vorgenommen werden: Das Material, z.B. die gefalzten Wet-Whites werden zunächst gewaschen, z.B. in einer Flotte von etwa 300 % bezogen auf das Falzgewicht enthaltend nichionische Netz- und Dispergiermittel, beispielsweise auf Basis Fettalkoholethoxylat unter ca. 20 minütigem Bewegen. Nach Ablassen der Flotte erfolgt die vegetabilische Gerbung. Dabei kann mit etwa 100 % Flottenlänge zunächst ein System, beispielsweise aus der Gruppe der Phenolkondensationsprodukte zugegeben und dann ca. 1/2 Stunde bewegt werden, gefolgt von der Zugabe eines Fettungsmittels, beispielsweise vom Typ der geradkettigen Kohlenwasserstoffe mit etwa 20 minütigem Bewegen. Dann erfolgt zweckmäßig die Zugabe des vegetabilischen Gerbstoffs, beispielsweise Mimosa-Gerbstoff in Mengen von - als Anhalt - 8 Gew.-% bezogen auf das Falzgewicht und erneutes ausgedehnteres Bewegen, beispielsweise über 3 Stunden.

Nach erneuter Syntan-Zugabe wird wiederum etwa 1/2 Stunde bewegt und zweckmäßig nach Zugabe von Ameisensäure zunächst etwa 1/2 Stunde kontinuierlich, dann über Nacht diskontinuierlich (etwa 1 Minute bewegen, 10 Minuten ruhen) bewegt.

Nach dem Ablassen der Flotte wäscht man mit Wasser, läßt das Waschwasser ab und gibt in ca. 150 % Wasser (bezogen auf das Falzgewicht) Neutralisationsgerbstoff, z.B. aus der Gruppe der Salze organischer Säuren zu. Man bewegt noch etwa eine 3/4 Stunde, wobei die Flotte gewöhnlich einen pH-Wert im Bereich 5,0 - 5,5 annimmt, und läßt dann die Flotte ab. Zweckmäßig schließt sich eine Fettung an, die z.B. mit Fettungsmittel aus der Gruppe der sulfitierten Öle und der Sulfobernsteinsäureester in ca. 150 % Wasser (bezogen auf das Falzgewicht) durchgeführt werden kann. Daran schließt sich wie üblich eine Fixierung mittels Säure, beispielsweise Ameisensäure unter etwa 1/2-stündigem Bewegen an, wobei die Flotte etwa auf einen pH-Wert von 3,5 - 3,7 gebracht wird (vgl. H. Herfeld Bibliothek des Leders Bd. 3 loc.cit). Nach dem Waschen kann analog der Verfahrensweise bei chromfreier Vorgerbung verfahren werden.

Bei der synthetischen Nachgerbung des chromfrei vorgegerbten Leders, beispielsweise von Wet-Whites, wird zunächst ein Waschschrift analog der vegetabilischen Nachgerbung vorgeschaltet. Der Gerbschrift erfolgt ebenfalls ähnlich, indem in etwa 100 % Wasser zunächst ein geeignetes Syntan, z.B. aus der Gruppe der Phenolkondensationsprodukte - als Anhalt seien etwa 4 % bezogen auf das Falzgewicht genannt - zugebt und ca. 30 min bewegt, gefolgt von der Zugabe eines Fettungsmittels und kürzerem, etwa 20-minütigem Bewegen. Dann werden - vorzugsweise in Abständen

von je 1/2 Stunde, während bewegt wird - drei weitere Portionen des Syntans zugesetzt, so daß der Gesamtgehalt an Syntan als Richtwert etwa 22 Gew.-% bezogen auf das Falzgewicht - ausmacht. Anschließend wird noch etwa 3 Stunden kontinuierlich und desweiteren - über Nacht - diskontinuierlich bewegt (etwa im Takt: 1 Minute bewegen, 20 Minuten ruhen). Daran schließt sich eine Neutralisation analog der vegetabilischen Nachgerbung jedoch unter anschließendem Zusatz von weiterem Syntan, beispielsweise von weiteren 5 Gew.-%, an, wobei zweckmäßig etwa 60 Minuten bewegt wird. Nach dem Ablassen der Flotte kann analog der vegetabilischen Gerbung verfahren werden.

Vorteilhafte Wirkungen

Der Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt u.a. darin, daß die Di-Aldehyde der Formel I, insbesondere der Glutardialdehyd durch die vorhandenen, organisch gebundenen Hydroxygruppen in erwünschtem Maße inaktiviert werden und damit die Selbstkondensation unterbunden wird. Von besonderer Bedeutung ist, daß das Polymere durch die mit dem Dialdehyd eintretende Modifizierung tiefer in dem Hautquerschnitt penetriert und es dadurch zu einer besseren Füllwirkung kommt. Ferner erhält man bei einer anschließenden chromarmen Nachgerbung eine gleichmäßigere Chromverteilung. Bei Anwendung des Polymeren P kommt es auch zu einer besseren Egalisierung der Färbung und zu besserer Falzbarkeit.

BEISPIELE

A. Herstellung der Polymeren P

Polymer P-1: Polymer auf Basis Acrylsäure und 2-Hydroxyethylacrylat im Gew.-Verhältnis 9 / 1.

Polymer P-2: Polymer auf Basis Acrylsäure und 2-Hydroxyethylacrylat im Gew.-Verhältnis 8/2

Die Herstellung des Polymeren P-1 mit einer Molmasse von ca. 1 200 erfolgt in einem 2-Stufen Redox-Batch.

Die gesamte 1. Stufe (7,49 kg Wasser, 2,097 kg Acrylsäure, 0,233 kg 2-Hydroxyethylacrylat, 466 g Mercaptoethanol und 23 g FeSO₄-Lösung 1 %ig) wird im Reaktionsgefäß vorgelegt und bei Raumtemperatur durch Zugabe von 585 g Perhydrol (30 %ig H₂O₂) gestartet. Die Temperatur steigt auf 80 Grad C an. Nach Überschreiten der maximalen Temperatur wird auf 35 Grad C abgekühlt und die komplette 2. Stufe (2,097 kg Acrylsäure und 0,233 kg 2-Hydroxyethylacrylat und 466 g Mercaptoethanol) eingesetzt und erneut durch Zugabe von 585 g Perhydrol gestartet. Die Temperatur steigt auf 85 Grad C an. Nach Erreichen der maximalen Temperatur wird noch 1 Stunde gerührt und anschließend gekühlt. Man erhält das Polymer P in wäßriger Phase, die als solche eingesetzt werden kann.

Die Herstellung von Polymer P-2 erfolgt analog.

TABELLE 1:

Eigenschaften der Polymeren P			
Polymer	Trockengehalt (%)	Viskosität	pH
P-1	40	< 50 mPas	4,0
P-2	40	< 50 mPas	3,8

B. Herstellung der Gerbmittel GM

Die erfindungsgemäßen Gerbmittel GM werden durch Mischung der Komponenten, des bzw. der Polymeren P, des Aldehyds der Formel I und ggfls. eines Alkohols bei Raumtemperatur oder durch kurzes Erhitzen auf 50 Grad C (pH 3-4) erhalten. Vorzugsweise werden die Polymeren P eingesetzt, wie sie bei der Polymerisation unmittelbar anfallen. Eine Zusammenstellung erprobter Gerbmittel GM wird in der folgenden Tabelle 2 angegeben:

TABELLE 2:

Gerbmittel GM			
Nr.	Glutardialdehyd + Polymer P + Alkohol	Molverhältnis Glutar.+Alkohol	Gew.-Verhältnis Polymer P/ Aldehyd
GM-I	Polymer P-1 / Butylglykol	1 : 1	1 : 1
GM-II	Polymer P-1 / Butylglykol	1 : 1	1 : 3
GM-III	Polymer P-2 / Butylglykol	1 : 1	1 : 1
GM-IV	Polymer P-2 / Butylglykol	1 : 1	1 : 3

EP 0 607 554 B1

TABELLE 2: (fortgesetzt)

Gerbmittel GM			
Nr.	Glutardialdehyd + Polymer P + Alkohol	Molverhältnis Glutar.+Alkohol	Gew.-Verhältnis Polymer P/ Aldehyd
GM-V	Polymer P-1 / 1.4 Butandiol	1 : 1	1 : 1
GM-VI	Polymer P-2 / 1.4 Butandiol	1 : 1	1 : 1

C. Gerbverfahren

Beispiel C-1: Wet-white Gerbung

Ausgangsmaterial:

geäscherte und gebeizte Rindsblößen, Spaltstärke: 3,3 - 3,5 mm.

Die Prozentangaben beziehen sich auf das Blößengewicht.

Pickel:

50,0 % Wasser, 22 Grad C
6,0 % Kochsalz
10 Minuten bewegen

+ 0,6 % Ameisensäure, 85 %, 1 : 5 verdünnt
90 Minuten bewegen
Flotte: pH 2,2 - 2,5
Schnitt: gelb mit Bromkresolgrün

+ x % Produkte GM-I bis GM-VI
90 Minuten bewegen
im Wechsel: 2 Minuten bewegen
5 Minuten ruhen
Gesamtdauer: über Nacht
Flotte: pH 2,7 - 3,2

+ 0,5 % Natriumbicarbonat
0,2 % Natriumbisulfit
120 Minuten bewegen
Flotte pH 3,9 - 4,4
Flotte ablassen

wet-white auf Bock, abwelken und falzen

Diese gefalzten wet-white können auf 3 Arten nachgegerbt werden:

- Chromgerbung (Beispiel C-2)
- Vegetabil-Gerbung (Beispiel C-3)
- Synthetische Gerbung (Beispiel C-4)

Beispiel C-1a: Chromfreie Vorgerbung

Ausgangsmaterial:

geäscherte und gebeizte Rindsblößen, Spaltstärke: 3,3 - 3,5 mm.

Die Prozentangaben beziehen sich auf das Blößengewicht

Pickel:

50,0 % Wasser, 22 Grad C
6,0 % Kochsalz

EP 0 607 554 B1

		10 Minuten bewegen
	+ 0,6 %	Ameisensäure, 85 %, 1 : 5 verdünnt
5		90 Minuten bewegen
		Flotte: pH 2,2 - 2,5
		Schnitt: gelb mit Bromkresolgrün
	+ X %	Produkte GM-I bis GM-VI (siehe Tabelle 3)
		90 Minuten bewegen
10		im Wechsel: 2 Minuten bewegen
		5 Minuten ruhen
		Gesamtdauer: über Nacht
		Flotte: pH 2,7 - 3,2
	+ 0,5 %	Natriumbicarbonat
15	0,2 %	Natriumbisulfit
		120 Minuten bewegen
		Flotte pH 3,9 - 4,4
		Flotte ablassen
20	wet-white auf Bock, abwelken und falzen	
	Die gefalzten Wet-whites können auf 3 Arten nachgegerbt werden:	
	<ul style="list-style-type: none"> - Chromgerbung (Beispiel C-2) - Vegetabil-Gerbung (Beispiel C-3) 	
25	<ul style="list-style-type: none"> - Synthetische Gerbung (Beispiel C-4) 	
	Beispiel C-2: Chromgerbung	
	Lederart:	
30	leichtes Oberleder	
	Ausgangsmaterial:	
35	gefaltzte wet-white, 1,4 - 1,5 mm	
	Die Prozentangaben beziehen sich auf das Falzgewicht	
	Gerbung:	
40	200,0 %	Wasser, 15 Grad C
	0,3 %	Ameisensäure, 85 %, 1 : 3 verdünnt
		15 Minuten bewegen
		Flotte: pH 3,4 - 3,6
45	+ 7,0 %	Chromosal ® B (26 % Cr ₂ O ₃ , 33 % Basizität)
		Chromgerbstoff mit einer definiert eingestellten Basizität
		30 Minuten bewegen
50	+ 3,0 %	Fettungsmittel Chromopol ® SG)
		Elektrolytbeständiges Fettungsmittel für die Gerbung
		60 Minuten bewegen
	+ 0,4 %	CROMENO BASE ® FN
55		Basifizierungsmittel zum Sichern und gleichmäßigem Abstumpfen der Chromgerbung
		240 Minuten bewegen
	+ 4,0 %	Chromsyntan (Tannesco ®)
		Chromsalzhaltiges Phenolsulfonsäure Kondensationsprodukt zur Nachgerbung

EP 0 607 554 B1

		15 Minuten bewegen
	+ 6,0 %	Fettungsmittel (Chromopol ® SG)
5		120 Minuten bewegen
		im Wechsel: 2 Minuten bewegen
		30 Minuten ruhen
		Gesamtdauer: über Nacht
		Flotte: pH 4,0 - 4,2
10		Flotte ablassen.
	Neutralisation:	
	200,0 %	Wasser, 35 Grad C
15	2,0 %	Natriumformiat
		20 Minuten bewegen
	+ 2,0 %	Natriumbicarbonat
		60 Minuten bewegen
20		Flotte: pH 5,5 - 6,0
		Flotte ablassen
	Fettung:	
	200,0 %	Wasser, 50 Grad C
25	12,0 %	Fettungsmittel (Coripol ® MK), Fettungsmittel
		für sehr weiche Bekleidungsleder 90 Minuten bewegen
	Fixierung:	
30	+ 1,5 %	Ameisensäure, 85 %, 1.3 verdünnt
		30 Minuten bewegen
		Flotte ablassen
35	Waschen, Leder auf Bock ausrecken, Hängetrocknung, übliche Fertigstellung.	
	Beispiel C-2a: Chromnachgerbung des chromfrei vorgegerbten Leders aus Beispiel C-1	
	Lederart:	
40	leichtes Oberleder	
	Ausgangsmaterial:	
	gefälzte wet-white, 1,4 - 1,5 mm	
45	Die Prozentangaben beziehen sich auf das Falzgewicht	
	Gerbung:	
	200,0 %	Wasser, 25 Grad C
50	0,3 %	Ameisensäure, 85 %, 1 : 3 verdünnt
		15 Minuten bewegen
		Flotte: pH 3,4 - 3,6
	+ 7,0 %	Chromgerbstoff (25 % Cr ₂ O ₃ ,
55		33 % Basizität)
		30 Minuten bewegen
	+ 3,0 %	Fettungsmittel, z.B Alkylsulfonat

EP 0 607 554 B1

		60 Minuten bewegen
	+ 0,4	% Magnesiumoxid
5		240 Minuten bewegen
	+ 4,0 %	Chromsyntan, z.B. chromsalzhaltige Phenolsulfonsäure-Kondensate
		15 Minuten bewegen
10	+ 6,0 %	Fettungsmittel, z.B. natürliche sulfitierte Öle
		120 Minuten bewegen
		im Wechsel: 2 Minuten bewegen
		30 Minuten ruhen
		Gesamtdauer: über Nacht
15		Flotte: pH 4,0 - 4,2
		Flotte ablassen

Neutralisation:

20	200,0 %	Wasser, 35 Grad C
	2,0 %	Natriumformiat
		20 Minuten bewegen
25	+ 2,0 %	Natriumbicarbonat
		60 Minuten bewegen
		Flotte: pH 5,5 - 6,0
		Flotte ablassen

Fettung:

30	200,0 %	Wasser, 50 Grad C
	12,0 %	Fettungsmittel, z.B. natürliche und synthetische Sulfoesterderivate
		90 Minuten bewegen

Fixierung:

35	+ 1,5 %	Ameisensäure, 85 %, 1 : 3 verdünnt
		30 Minuten bewegen
		Flotte ablassen

40 Waschen, Leder auf Bock ausrecken, Hängetrocknen, übliche Fertigstellung.

Beispiel C-3: Vegetabil-Gerbung

Lederart:

45		leichtes Oberleder
----	--	--------------------

Ausgangsmaterial:

50		gefalzte wet-white, 1,4 - 1,5 mm
		Die Prozentangaben beziehen sich auf das Falzgewicht

Waschen:

55	300,0 %	Wasser, 35 Grad C
	0,3 %	Dispergator (Tetrapol ® SAF)
		Weich-Netz- und Stabilisierungsmittel
		20 Minuten bewegen

Flotte ablassen

Gerbung:

5 100,0 % Wasser, 35 Grad C
4,0 % Syntan (Tanigan ® QF)
Austauschgerbstoff auf Syntanbasis
30 Minuten bewegen

10 + 3,0 % Fettungsmittel (Chromopol ® SG)
20 Minuten bewegen

+ 8,0 % Vegetabilgerbstoff (Mimosa)
180 Minuten bewegen

15 + 3,0 % Syntan (Tanigan ® BN)
30 Minuten bewegen

20 + 0,5 % Ameisensäure, 85 %, 1 : 3 verdünnt
30 Minuten bewegen
im Wechsel: 1 Minute bewegen
10 Minuten ruhen
Gesamtdauer: über Nacht
Flotte ablassen

25 Waschen:

300,0 % Wasser, 35 Grad C
10 Minuten bewegen
30 Flotte ablassen

Neutralisation:

35 150,0 % Wasser, 35 Grad C
3,0 % Neutralisationsgerbstoff (Tanigan ® PAK)
45 Minuten bewegen
Flotte: pH 5,0 - 5,5
Flotte ablassen

40 Waschen:

300,0 % Wasser, 40 Grad C
10 Minuten bewegen
Flotte ablassen

45 Fettung:

150,0 % Wasser, 55 Grad C
18,0 % Fettungsmittel (Coripol ® MK)
50 60 Minuten bewegen

Fixierung:

55 + 2,0 % Ameisensäure, 85 %, 1 : 3 verdünnt
30 Minuten bewegen
Flotte: pH 3,5 - 3,7
Flotte ablassen

EP 0 607 554 B1

Waschen:

Weiterarbeiten wie unter A. beschrieben

5 Beispiel C-3a: Vegetabil-Nachgerbung des chromfrei vorgegerbten Leders aus Beispiel C-1

Lederart:

leichtes Oberleder

10

Ausgangsmaterial:

gefälzte Wet-white, 1,4 - 1,5 mm

Die Prozentangaben beziehen sich auf das Falzgewicht

15

Waschen:

300,0 % Wasser, 35 Grad C

0,3 % nichtionisches Netz- und Dispergiermittel auf Basis Fettalkoholethoxylat
20 Minuten bewegen
Flotte ablassen.

20

Gerbung:

25 100,0 % Wasser, 35 Grad C

4,0 % Syntan, z.B. Phenolkondensationsprodukt
30 Minuten bewegen

+ 3,0 % Fettungsmittel, z.B. geradkettige Kohlenwasserstoffe
20 Minuten bewegen

30

+ 8,0 % Vegetabilgerbstoff, z.B. Mimosa
180 Minuten bewegen

35 + 3,0 % Syntan, z.B. Phenolkondensationsprodukt
30 Minuten bewegen

+ 0,5 % Ameisensäure, 85 %, 1 : 3 verdünnt
30 Minuten bewegen
im Wechsel: 1 Minute bewegen
10 Minuten ruhen
Gesamtdauer: über Nacht
Flotte ablassen.

40

45 Waschen:

300,0 % Wasser, 35 Grad C
10 Minuten bewegen
Flotte ablassen

50

Fettung:

150,0 % Wasser, 55 Grad C

8,0 % Fettungsmittel, z.B. sulfitierte Öle

10,0 % Fettungsmittel, z.B. Sulfobernsteinsäureester 60 Minuten bewegen

55

Fixierung:

- 5 + 2,0 % Ameisensäure, 85 %, 1 : 3 verdünnt
30 Minuten bewegen
Flotte: pH 3,5 - 3,7
Flotte ablassen

Waschen:

- 10 Weiterarbeit wie unter C-2 beschrieben.

Beispiel C-4: Synthetische Gerbung:

Lederart:

- 15 leichtes Oberleder

Ausgangsmaterial:

- 20 gefalzte wet-white, 1,4 - 1,5 mm
Die Prozentangaben beziehen sich auf das Falzgewicht

Waschen:

- 25 300,0 % Wasser, 35 Grad C
0,3 % Dispergator (Tetrapol ® SAF)
20 Minuten bewegen
Flotte ablassen

30 Gerbung:

- 100,0 % Wasser, 30 Grad C
4,0 % Syntan (Tanigan ® QF)
30 Minuten bewegen
35 + 3,0 % Fettungsmittel (Chromopol ® SG)
20 Minuten bewegen
40 + 6,0 % Syntan (Tanigan ® BN)
30 Minuten bewegen
+ 6,0 % Syntan (Tanigan ® BN)
30 Minuten bewegen
45 + 6,0 % Syntan (Irgatan ® FL)
180 Minuten bewegen
im Wechsel: 1 Minute bewegen
30 Minuten ruhen
Gesamtdauer: über Nacht
50 Flotte ablassen

Waschen:

- 55 300,0 % Wasser, 35 Grad C
10 Minuten bewegen
Flotte ablassen

EP 0 607 554 B1

Neutralisation:

- 150,0 % Wasser, 35 Grad C
2,0 % Synthetischer Neutralisationsgerbstoff (Tanigan ® PAK), enthält puffernde Salze
5 30 Minuten bewegen
+ 5,0 % Syntan (Irgatan ® FL), Kondensationsprodukte von Formaldehyd und aromatischen Oxisulfon- und Sulfonsäuren
60 Minuten bewegen
10 Flotte ablassen

Waschen:

- 300,0 % Wasser, 50 Grad C
10 Minuten bewegen
15 Flotte ablassen

Fettung:

- 150,0 % Wasser, 55 Grad C
20 18,0 % Fettungsmittel (Coripol ® MK)
60 Minuten bewegen

Fixierung:

- 25 + 2,0 % Ameisensäure, 85 %, 1 : 3 verdünnt
30 Minuten bewegen
Flotte: pH 3,5 - 3,7
Flotte ablassen

- 30 Waschen

Weiterarbeit wie unter C-2 beschrieben

- 35 Beispiel C-4a: Synthetische Nachgerbung des chromfrei vorgegerbten Leders aus Beispiel C-1

Lederart:

leichtes Oberleder

- 40 Ausgangsmaterial:

gefälzte Wet-white, 1,4 - 1,5 mm
Die Prozentangaben beziehen sich auf das Falzgewicht

- 45 Waschen:

- 300,0 % Wasser, 35 Grad C
0,3 % nichtionisches Netz- und Dispergiermittel auf Basis Fettalkoholethoxylat
20 Minuten bewegen
50 Flotte ablassen

Gerbung:

- 100,0 % Wasser, 30 Grad C
55 4,0 % Syntan, z.B. Phenolkondensationsprodukt
30 Minuten bewegen
+ 3,0 % Fettungsmittel, z.B. geradkettige Kohlenwasserstoffe

EP 0 607 554 B1

		20 Minuten bewegen
	+ 6,0 %	Syntan, z.B. Phenolkondensationsprodukt
5		30 Minuten bewegen
	+ 6,0 %	Syntan, z.B. Phenolkondensationsdprodukt
		30 Minuten bewegen
10	+ 6,0 %	Syntan, z.B. Phenolkondensationsprodukt
		180 Minuten bewegen
		im Wechsel: 1 Minute bewegen
		30 Minuten ruhen
		Gesamtdauer: über Nacht
15		Flotte ablassen
	Waschen:	
	300,0 %	Wasser, 35 Grad C
		10 Minuten bewegen
20		Flotte ablassen
	Neutralisation:	
25	150,0 %	Wasser, 35 Grad C
	2,0 %	Neutralisationsgerbstoff, z.B. Salze von organischen Säuren
		30 Minuten bewegen
	+ 5,0 %	Syntan, z.B. Phenolkondensationsprodukt
30		60 Minuten bewegen
		Flotte ablassen
	Waschen:	
35	300,0 %	Wasser, 50 Grad C
		10 Minute bewegen
		Flotte ablassen
	Fettung:	
40	150,0 %	Wasser, 55 Grad C
	8,0 %	Fettungsmittel, z.B. sulfitierte Öle
	10,0 %	Fettungsmittel, z.b. Sulfobernsteinsäureester
		60 Minuten bewegen
45	Fixierung:	
	+ 2,0 %	Ameisensäure, 85 %, 1 : 3 verdünnt
		30 Minuten bewegen
		Flotte: pH 3,5 - 3,7
50		Flotte ablassen
	Waschen	
55	Weiterarbeit wie unter C-2 beschrieben	

TABELLE 3

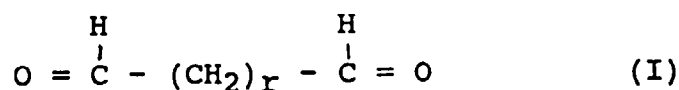
Vergleichende Eigenschaften der Gerbmittel GM

Produkt	Einsatz- menge (Gew.-%)	Schrumpfungs- temperatur (Grad C)	wet-white Farbe	Falzbar- keit	Fertigleder (crust) Weichheit Fülle Farbe 1)
GM-I	2,18	70,5	hell	gut	gut hell
GM-II	1,47	68,5	hell	gut	mäßig sehr hell
GM-III	2,15	72,0	hell	gut	mäßig hell
GM-IV	1,46	72,5	hell	gut	sehr gut gelblich- hell
GM-V	1,99	71,0	hell	gut	sehr gut gelblich- hell
GM-VI	1,98	72,0	hell	gut	sehr gut hell

1) um den tatsächlichen Einfluß der Gerbstoffe auf die Farbgebung zu beobachten,
wurde auf den Einsatz eines Farbstoffes verzichtet.

Patentansprüche

1. Gerbmittel enthaltend als gerbwirksame Substanz einen ω,ω' -Dialdehyd der Formel I



worin r für eine ganze Zahl von 2 bis 8 steht, in desaktivierter Form,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Gerbmittel GM ein desaktivierendes hydroxylgruppen-haltiges und/oder freisetzendes Polymerisat P, auf-
gebaut aus

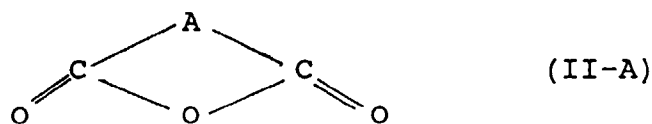
- a) 95 bis 0 Gew.-% an Monomeren der Formel II



worin

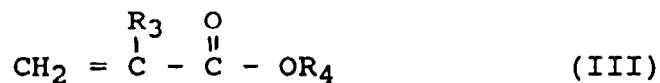
R_1 für Wasserstoff, Methyl oder eine Gruppe $-\text{CH}_2\text{COOH}$
 R_2 für Wasserstoff, Methyl, Phenyl oder eine Gruppe $-\text{COOH}$

stehen, mit der Maßgabe, daß sich nicht mehr als zwei Carboxylgruppen im Molekül befinden, oder an Mo-
nomeren der Formel II-A



worin A für einen Rest $\text{HC}=\text{CH}$ oder einen Rest $\text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{CH}_2$ steht
und

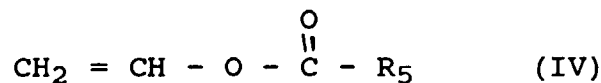
- b) 0 bis 90 Gew.-% an hydroxylgruppenhaltigen Monomeren der Formel III



worin

R_3 für Wasserstoff oder Methyl und
 R_4 für einen mit mindestens einer Hydroxygruppe substituierten Alkylrest oder Cycloalkylrest mit 1 bis
12 Kohlenstoffatomen, und

- c) 0 bis 100 Gew.-% an Monomeren der Formel IV

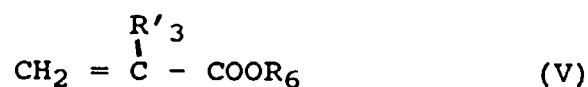


worin

R_5 für einen Alkylrest mit 1 bis 2 Kohlenstoffatomen steht

mit der Maßgabe, daß die Summe der Komponenten b) und c) im Bereich 100 bis 5 Gew.-% bezogen auf die Polymeren P liegt, und

d) 0 bis 80 Gew.-% an Monomeren der Formel V



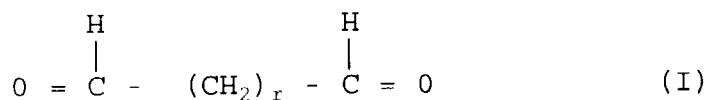
worin R'_3 für Wasserstoff oder Methyl und R_6 für einen gegebenenfalls cyclischen Alkylrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen steht,

mit der Massgabe, daß die Summe der Komponenten a) bis d) in P 100 Gew.-% beträgt, enthalten.

2. Gerbmittel GM gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis der gerbaktiven ω, ω' -Dialdehyde der Formel I zu den Polymerisaten P in den Gerbmitteln 1 : 4 bis 4 : 1 beträgt.
3. Gerbmittel GM gemäß den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Gerbmittel noch einen oder mehrere Alkohole enthalten.
4. Gerbmittel GM gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkohole im Molverhältnis 1 bis 2 Mol zu den ω, ω' -Dialdehyden der Formel I stehen.
5. Gerbmittel GM gemäß den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie in wäßriger Phase vorliegen mit einem Gehalt an Polymerisat P (Trockengewicht) von 10 bis 60 Gew.-%.
6. Verwendung der Gerbmittel GM gemäß den Ansprüchen 1 - 5 zur Herstellung von Leder aus Blößenmaterial.
7. Verwendung der Gerbmittel GM gemäß den Ansprüchen 1 bis 6 beim Pickeln, Gerben oder Nachgerben.

Claims

1. Tanning agents comprising, as active tanning substance, a ω, ω' -dialdehyde of the formula I



wherein r is a whole number from 2 to 8,
in deactivated form,

characterised in that the tanning agents GM comprise a deactivating polymer P containing hydroxyl groups, synthesised from

a) 95 to 0 wt.%
of monomers of the formula II



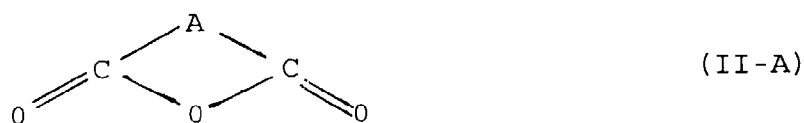
wherein

R_1 is hydrogen, methyl or a $-CH_2COOH$ group

R_2 is hydrogen, methyl, phenyl or a $-COOH$ group

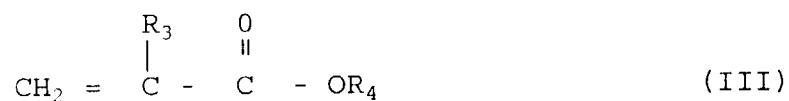
with the proviso that no more than two carboxyl groups are present in the molecule,

or of monomers of the formula II-A



wherein A is a $HC=CH$ group or a $H_2C=C-CH_2$ group and

b) 0 to 90 wt.%
of monomers containing hydroxyl groups of the formula III

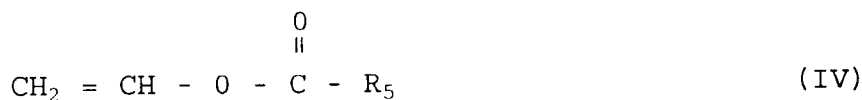


wherein

R_3 is hydrogen or methyl and

R_4 is a an alkyl group, substituted with at least one hydroxyl group, or a cycloalkyl group having 1 to 12 carbon atoms and

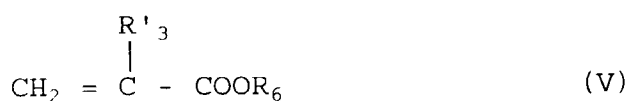
c) 0 to 100 wt. % of monomers of the formula IV



wherein R_5 is an alkyl group having 1 to 2 carbon atoms

with the proviso that the sum of the components b) and c) is in the range of 100 to 5 wt.% relative to the polymers P and

d) 0 to 80 wt.% of monomers of the formula V

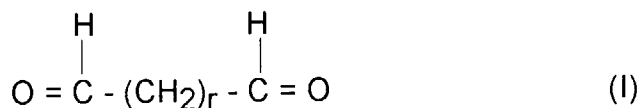


wherein R'_3 is hydrogen or methyl and R_6 is an optionally cyclic alkyl group having 1 to 12 carbon atoms, with the proviso that the sum of the components a) to d) in P amounts to 100 wt.%.

2. Tanning agents GM according to Claim 1, characterised in that the weight ratio of the active tanning substance, ω, ω' -dialdehyde, of the formula I to the polymers P in the tanning agents amounts to 1 : 4 to 4: 1.
3. Tanning agents GM according to Claims 1 and 2, characterised in that the tanning agents additionally comprise one or more alcohol(s).
4. Tanning agents GM according to Claim 3, characterised in that the alcohols are in a molar ratio of 1 to 2 mol to the ω, ω' -dialdehydes of the formula I.
5. Tanning agents GM according to Claims 1 to 4, characterised in that they are present in the aqueous phase with a polymer P content (dry weight) of 10 to 60 wt.%.
6. The use of the tanning agents GM according to Claims 1 - 5 for the production of leather from pelt material.
7. The use of the tanning agents GM according to Claims 1 to 6 in pickling, tanning or retanning.

Revendications

1. Agent tannant contenant comme substance à effet tannant un ω, ω' -dialdéhyde de formule I



dans laquelle r est un nombre entier de 2 à 8, sous forme désactivée, caractérisé en ce que l'agent tannant GM est un polymère P, hydroxylé, à effet de désactivation, constitué

a) de 95 à 0 % en poids de monomères de formule II

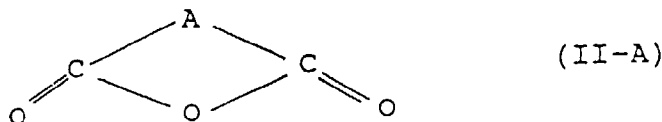


dans laquelle

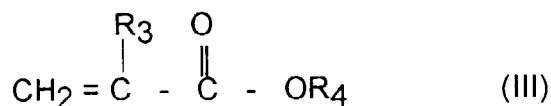
R_1 est un hydrogène, le radical méthyle ou un groupement $-\text{CH}_2\text{COOH}$,

R_2 est un hydrogène, le radical méthyle ou phényle, ou un groupement $-\text{COOH}$,

du moment que la molécule ne contient pas plus de deux groupes carboxyle, ou encore de monomères de formule II-A



dans laquelle A est un résidu $\text{HC}=\text{CH}$ ou un résidu $\text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{CH}_2$, et
b) de 0 à 90 % en poids de monomères hydroxylés de formule III

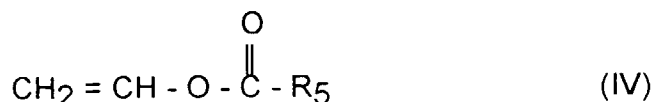


dans laquelle

R_3 est un hydrogène ou le radical méthyle, et

R_4 est un radical alkyle ou cycloalkyle ayant de 1 à 12 atomes de carbone, substitué par au moins un groupement hydroxy, et

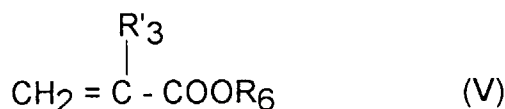
c) de 0 à 100 % en poids de monomères de formule IV



dans laquelle R_5 est un radical alkyle ayant de 1 à 2 atomes de carbone,

du moment que la somme des constituants b) et c) est comprise entre 100 et 5 % en poids par rapport aux polymères P, et

d) de 0 à 80 % en poids de monomères de formule V



dans laquelle R'_3 est un hydrogène ou le radical méthyle, et R_6 est un radical alkyle ayant de 1 à 12 atomes de carbone, éventuellement cyclique,

du moment que la somme des constituants a) à d) dans P est de 100% en poids.

2. Agent tannant GM selon la revendication 1, caractérisé en ce que le rapport pondéral des ω, ω' -dialdéhydes à activité tannante de formule I aux polymères P se trouvant dans les agents tannants est de 1:4 à 4:1.

3. Agent tannant GM selon les revendications 1 et 2, caractérisé en ce que les agents tannants contiennent encore un ou plusieurs alcools.

4. Agent tannant GM selon la revendication 3, caractérisé en ce que les alcools sont présents selon un rapport en moles de 1 à 2 moles par rapport aux ω, ω' -dialdéhydes de formule I.

5. Agent tannant GM selon les revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'ils se présentent en phase aqueuse, avec une teneur en le polymère P (masse à sec) de 10 à 60 % en poids.

6. Utilisation des agents tannants GM selon les revendications 1 à 5 pour fabriquer un cuir à partir de peau en tripe.

7. Utilisation des agents tannants GM selon les revendications 1 à 7 lors du picklage, du tannage ou du retannage.