PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 5 : C14C 3/16 | A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 92/13105

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 6. August 1992 (06.08.92)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP92/00116

(22) Internationales Anmeldedatum: 21. Januar 1992 (21.01.92)

(30) Prioritätsdaten:
P 41 02 545.8 29. Januar 1991 (29.01.91) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US):* BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Carl-Bosch-Strasse 38, D-6700 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US) :* WEISER, Juergen [DE/DE]; Edelsteinstrasse 10, D-6905 Schriesheim (DE). REUTHER, Wolfgang [DE/DE]; Am Pferchelhang 16, D-6900 Heidelberg (DE). BIRKHOFER, Hermann [DE/DE]; Berner Weg 26, D-6700 Ludwigshafen (DE). STORK, Karl [DE/DE]; Johann-Georg-Lehmann-Strasse 12, D-6719 Weisenheim a. Berg (DE). SCHAFFER, Ortwin [DE/DE]; Luitpoldstrasse 119, D-6700 Ludwigshafen (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; Carl-Bosch-Strasse 38, D-6700 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), MC (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US.

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: METHOD OF SELF-TANNING, PRE-TANNING AND CO-TANNING SKINS AND HIDES AND FOR RETANNING LEATHER AND HIDES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM ALLEINGERBEN, VORGERBEN UND MITGERBEN VON BLÖSSEN UND FELLBLÖSSEN UND ZUM NACHGERBEN VON LEDER UND FELL



(I)

(57) Abstract

Disclosed is a method of self-tanning, pre-tanning and co-tanning skins and hides and for retanning leather and hides, using carbonyl compounds of formula (I), in which R^1 is hydrogen, C_1-C_8 alkyl groups, phenylalkyl groups with a total of up to 12 C-atoms or phenyl groups, wherein phenyl residues may also be substituted with one or two C_1-C_4 alkyl groups, C_1-C_4 alkoxy groups, hydroxyl groups, amino groups, carboxyl groups, sulfo groups or halogen atoms; n is 1, 2, 3, or 4; and x is an OH, SH, NH_2 or PH_2 residue when n = 1, a bridging O, S, SO, SO_2, NH, NR^2, PH or PR^2 group, where R^2 is C_1-C_4 alkyl, when n = 2, a tertiary N- or P-atom or the trivalent group P = O when n = 3, and a quaternary N-atom when n = 4. The corresponding acetals or ketals of the carbonyl compounds of formula (I) may also be used.

(57) Zusammenfassung

Alleingerben, Vorgerben und Mitgerben von Blößen und Fellblößen unf Nachgerben von Leder und Fell, indem man hierzu Carbonylverbindungen (I) R^1 in der Wasserstoff, C_1-C_8-Alkylgruppen, Phenylalkylgruppen mit insgesamt bis zu 12 C-Atomen oder Phenylgruppen bezeichnet, wobei vorliegende Phenylreste noch durch 1 oder 2 C_1-C_4-Alkylgruppen, C_1-C_4-Alkoxygruppen, Hydroxylgruppen, Aminogruppen, Carboxylgruppen, Sulfogruppen oder Halogenatome substituiert sein können, n für 1, 2, 3 oder 4 steht und x für den Fall n = 1 den Rest OH, SH, NH_2 oder PH_2 bedeutet, für den Fall n = 2 ein Brückenglied O, S, SO, SO_2, NH, NR^2, PH oder PR^2 bezeichnet, wobei R^2 für C_1-C_4-Alkyl steht, für den Fall n = 3 ein tertiäres N- oder tertiäres P-Atom oder die trivalente Gruppierung P = O bedeutet und für den Fall n = 4 ein quaternäres N-Atom bezeichnet, verwendet, wobei auch die entsprechenden Acetale oder Ketale der Carbonylverbindungen (I) zur Anwendung kommen können.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich
AU	Australien
BB	Barbados
BE	Belgien
BF	Burkina Faso
BG	Bulgarien
BJ	Benin
BR	Brasilien
CA	Kanada
CF	Zentrale Afrikanische Republik
CG	Kongo
CH	Schweiz
CI	Côte d'Ivoire
CM	Kamerun
CS	Tschechoslowakei
DE	Deutschland
DK	Dänemark
ES	Spanien
FI	Finnland
FR	Frankreich
GA	Gabon
GB	Vereinigtes Königreich
GN	Guinea
GR	Griechenland
HU	Ungarn
IT	Italien
JP	Japan
KP	Demokratische Volksrepublik Korea
KR	Republik Korea
LI	Liechtenstein
LK	Sri Lanka
LU	Luxemburg
MC	Monaco
MG	Madagaskar
ML	Mali
MN	Mongolei
MR	Mauritanien
MW	Malawi
NL	Niederlande
NO	Norwegen
PL	Polen
RO	Rumänien
RU	Russische Föderation
SD	Sudan
SE	Schweden
SN	Senegal
SU	Soviet Union
TD	Tschad
TG	Togo
US	Vereinigte Staaten von Amerika

Verfahren zum Alleingerben, Vorgerben und Mitgerben von Blößen und Fellblößen und zum Nachgerben von Leder und Fell

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zum Alleingerben, Vorgerben und Mitgerben von Blößen und Fellblößen und zum Nachgerben von Leder und Fell.

Aldehyde und insbesondere Dialdehyde wie Glutardialdehyd werden als Ledergerbstoffe oft in der Literatur beschrieben und häufig in der Praxis eingesetzt. So betrifft beispielsweise die DE-A-17 69 059 ein Verfahren zur Lederherstellung durch Behandeln von gerbbarem Material mit Zinksalzen, wasserlöslichen Sulfaten und Aldehyden oder Aldehyde abspaltenden Stoffen und Nachbehandeln mit Abstumpfungsmitteln.

Diese Verfahren und die durch diese Verfahren erhaltenen Leder und Felle weisen aber häufig eine Reihe von Nachteilen auf. Bei der Gerbung insbesondere mit Glutardialdehyd werden häufig vergilbte Leder erhalten; besonders starke Störungen können bei der Anwendung von Glutardialdehyd als Gerbstoff auf Pelzwerk auftreten, da ein derartig gegerbtes Pelzmaterial nicht nur auf der Fleisch- sondern auch auf der Haarseite stark vergilbt sein kann. Weiterhin gestalten zu hohe Flüchtigkeiten und oft zu hohe Toxizitäten oder Gesundheitsgefährdungspotentiale der verwendeten Aldehyde die Gerbeverfahren problematisch, weil hierdurch Schutzmaßnahmen getroffen werden müssen und außerdem eine relativ hohe Einsatzmenge an Gerbstoff notwendig ist.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, neue Gerbstoffe für die Allein-, Vor-, Mit- und Nachgerbung bereitzustellen, die die Nachteile der Mittel des Standes der Technik nicht mehr aufweisen.

Demgemäß wurde ein verbessertes Verfahren zum Alleingerben, Vorgerben und Mitgerben von Blößen und Fellblößen und zum Nachgerben von Leder und Fell gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man hierzu Carbonylverbindungen der allgemeinen Formel I

$$X(CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R^1)_n \qquad (I)$$

in der

R^1 Wasserstoff, C_1-C_8-Alkylgruppen, Phenylalkylgruppen mit insgesamt bis zu 12 C-Atomen oder Phenylgruppen bezeichnet, wobei vorliegende Phenylreste noch durch 1 oder 2 C_1-C_4-Alkylgruppen, C_1-C_4-Alkoxygruppen, Hydroxylgruppen, Aminogruppen, Carboxylgruppen, Sulfogruppen oder Halogenatome substituiert sein können,

n für 1, 2, 3 oder 4 steht und

X für den Fall n=1 den Rest OH, SH, NH_2 oder PH_2 bedeutet, für den Fall n=2 ein Brückenglied O, S, SO, SO_2, NH, NR^2, PH oder PR^2 bezeichnet, wobei R^2 für C_1-C_4-Alkyl steht, für den Fall n=3 ein tertiäres N- oder tertiäres P-Atom oder die trivalente Gruppierung P=O bedeutet und für den Fall n=4 ein quaternäres N-Atom bezeichnet,

verwendet, wobei auch die entsprechenden Acetale oder Ketale der Carbonylverbindungen I zur Anwendung kommen können.

Als Reste R^1 kommen neben Wasserstoff in Betracht:

- C_1-C_8-Alkylgruppen, z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Octyl und 2-Ethylhexyl;

- gegebenenfalls am Phenylrest substituierte Phenylalkylgruppen mit insgesamt bis zu 12 C-Atomen, vorzugsweise bis zu 10 C-Atomen, z.B. Benzyl, o-, m- oder p-Methylbenzyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- oder 3,5-Dimethylbenzyl, p-Isopropylbenzyl, o-, m- oder p-Methoxybenzyl, o-, m- oder p-Hydroxybenzyl, o-, m- oder p-Aminobenzyl, o-, m- oder p-Carboxybenzyl, o-, m- oder p-Sulfobenzyl, o-, m- oder p-Chlorbenzyl, 2-Phenylethyl, 3-Phenylpropyl und 4-Phenylbutyl;

- gegebenenfalls substituierte Phenylgruppen, z.B. Phenyl, o-, m- oder p-Tolyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- oder 3,5-Xylyl, Mesityl, p-Cumyl, o-, m- oder p-Methoxyphenyl,

o-, m- oder p-Hydroxyphenyl, o-, m- oder p-Aminophenyl, o-, m- oder p-Carboxyphenyl, o-, m- oder p-Sulfophenyl und o-, m- oder p-Chlorphenyl.

Beim Vorliegen mehrerer Reste R^1 können diese gleich oder verschieden sein.

Bevorzugt werden für R^1 Wasserstoff und C_1-C_8-Alkylgruppen, insbesondere Wasserstoff allein.

Für die mindestens ein Heteroatom enthaltende oder aus einem Heteroatom bestehende Variable X kommen vor allem di-, tri- und tetravalente Gruppierung (n=2, 3 und 4) in Betracht, insbesondere di- und trivalente Gruppierungen (n=2 und 3). Besonders bevorzugt sind die divalenten Brückenglieder O, S, SO, SO_2 und NH und das tertiäre N-Atom. Hiervon werden O und S ganz besonders bevorzugt.

Daneben kann X aber auch für den Fall n=1 die Reste OH, SH, NH_2 oder PH_2 bedeuten, für den Fall n=2 kann X auch das Brückenglied NR^2, z.B. NCH_3, NCH_2CH_3, $NCH_2CH_2CH_3$ oder $NCH_2CH_2CH_2CH_3$, PH oder PR^2, z.B. PCH_3, PCH_2CH_3, $PCH_2CH_2CH_3$ oder $PCH_2CH_2CH_2CH_3$, bezeichnen, für den Fall n=3 kann die Verbindung I auch ein Phosphin oder ein Phosphinoxid darstellen und für den Fall n=4 kann I als quaternäre kationische Ammoniumverbindung mit einem geeigneten Gegenion vorliegen.

Neben den Carbonylverbindung I selber können auch die entsprechenden Acetale (beim Vorliegen einer oder mehrerer Aldehydgruppen) oder Ketale (beim Vorliegen einer oder mehrerer Ketogruppen) zur Anwendung kommen. Als Acetal- oder Ketalreste werden üblicherweise die hierfür gebräuchlichen Reste verwendet, beispielsweise C_1-C_8-Alkylgruppen, vorzugsweise C_1-C_4Alkylgruppen, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl oder 2-Ethylhexyl. Die beiden Acetal- bzw. Ketalreste können verschieden oder vorzugsweise gleich sein. Weiterhin können diese beiden Reste unter Ausbildung eines fünf- oder sechsgliedrigen Ringes, z.B. eines 1,3-Dioxolan-, 1,3-Dioxan-, 5,5-Dimethyl-1,3-dioxan- oder 5-n-Butyl-5-ethyl-1,3-dioxan-Ringes, miteinander verbunden sein.

Typische Vertreter der als Gerbstoff einsetzbaren Verbindungen I sind 3-Oxaglutardialdehyd und sein Bis-dimethyl- und Bis-diethylacetal, 3-Thiaglutardialdehyd und sein Bis-dimethyl- und Bis-diethylacetal sowie Diacetonylether.

Die Verbindungen I und ihre Acetale bzw. Ketale sind im Prinzip bekannt, ihre Herstellung erfolgt nach einschlägigen in der Literatur angegebenen Methoden.

Das erfindungsgemäße Gerbeverfahren eignet sich in hervorragender Weise zum Alleingerben und Vorgerben von Blößen und Fellblößen in wäßriger Flotte. Hierbei geht man zweckmäßigerweise so vor, daß die gepickelten Blößen, beispielsweise Rindsblößen mit einer Spaltstärke von 1,5 bis 4 mm, oder Fellblößen, beispielsweise Schaffellblößen, bei einem pH-Wert von 2 bis 7, insbesondere 2,5 bis 4, und einer Temperatur von 15 bis 50°, insbesondere 25 bis 45°C, während eines Zeitraumes von 3 bis 20 Stunden mit einer wäßrigen Lösung oder Dispersion der Carbonylverbindungen I behandelt werden. Die Behandlung erfolgt beispielsweise durch Walken in einem Faß. Die benötigte Menge an Carbonylverbindungen I beträgt normalerweise, bezogen auf das Blößengewicht, 2 bis 30 Gew.-%, insbesondere 5 bis 20 Gew.-%. Die Flottenlänge, d.h. das prozentuale Gewichtsverhältnis der Behandlungsflotte zur Ware, beträgt üblicherweise 30 bis 200 % bei Blößen und 100 bis 2000 % bei Fellblößen, jeweils bezogen auf das Blößengewicht.

Nach erfolgter Behandlung wird das Leder bzw. Fell üblicherweise auf einen pH-Wert von 4 bis 8, insbesondere 5 bis 7, eingestellt, wozu man beispielsweise Magnesiumoxid, Natriumcarbonat oder Natriumhydrogencarbonat verwendet, gegebenenfalls mit weiteren Gerbstoffen behandelt und nach Abschluß des Gerbeprozesses gewünschtenfalls gefärbt und gefettet.

Das erfindungsgemäße Gerbeverfahren eignet sich ebenfalls in hervorragender Weise zum Mitgerben von Blößen und Fellblößen zusammen mit den Gerbstoffen der Hauptgerbung, welche beispielsweise eine Chrom- oder eine Aluminiumgerbung sein kann. In diesem Fall werden die Arbeitsbedingungen bezüglich pH-Wert, Temperatur und Dauer der Behandlung auf die Anforderungen der Hauptkomponenten der Gerbung eingestellt, das gleiche gilt für die

Behandlungsapparatur und die Flottenlänge sowie für die Nachbehandlung. Die benötigte Menge an Carbonylverbindungen I beträgt hierbei normalerweise, bezogen auf das Blößengewicht, 0,1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 15 Gew.-%.

Das erfindungsgemäße Gerbeverfahren eignet sich ebenfalls in hervorragender Weise zum Nachgerben von bereits gegerbtem Leder und Fell, beispielsweise Chromleder, in wäßriger Flotte. Es wird in der Regel so durchgeführt, daß man die gepickelten Blößen und Felle, beispielsweise Rindsblößen mit Spaltstärken von 1,5 bis 4 mm, mit beispielsweise einem üblichen chromhaltigen Gerbstoff wie einem Chrom(III)-Salz, z.B. Chrom(III)-Sulfat, in an sich bekannter Weise gerbt, die so erhaltenen vorgegerbten Häute (bei Chromgerbung "Wetblues") entsäuert und bei einem pH-Wert von 2 bis 7, insbesondere 2,5 bis 4, und bei Temperaturen von 15 bis 50°C, insbesondere 25 bis 45°C, während eines Zeitraumes von 1 bis 12 Stunden mit einer wäßrigen Lösung oder Dispersion der Carbonylverbindungen I behandelt. Diese Behandlung erfolgt beispielsweise durch Walken in einem Faß. Die benötigte Menge an Carbonylverbindungen I beträgt normalerweise, bezogen auf das Falzgewicht des Leders, 2 bis 30 Gew.-%, insbesondere 5 bis 20 Gew.-%. Die Flottenlänge beträgt üblicherweise 30 bis 200 % bei Blößen und 100 bis 2000 % bei Fellblößen, jeweils bezogen auf das Falzgewicht des Leders.

Nach und erforderlichenfalls auch vor der Behandlung wird das Leder bzw. Fell üblicherweise auf einen pH-Wert von 3 bis 5 eingestellt, wozu man beispielsweise Magnesiumoxid oder eine organische Säure wie Ameisensäure oder deren Salze verwendet, und nach der Behandlung gewünschtenfalls gefärbt und gefettet.

Das erfindungsgemäß nachgegerbte Leder oder Fell kann vor der Nachgerbung mit den Carbonylverbindungen I zusätzlich mit anderen Gerbstoffen wie Polymergerbstoffen oder Syntanen behandelt worden sein. Auch können die Carbonylverbindungen I gleichzeitig mit derartigen zusätzlichen Gerbemitteln, beispielsweise in der Hauptgerbung, eingesetzt werden.

Als zusätzliche oder gleichzeitig eingesetzte Gerbstoffe kommen alle üblichen Mittel mit Gerbwirkung auf Blößen oder Fellblößen in Betracht. Eine umfassende Abhandlung derartiger Gerbstoffe

findet sich beispielsweise in Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 3. Auflage, 11. Band, Seiten 585 bis 612 (1960). Einzeln zu erwähnende Gerbstoffklassen sind die mineralischen Gerbstoffe, z.B. Chrom-, Aluminium-, Zink- und Zirkoniumsalze, die synthetischen Gerbstoffe wie die bereits oben genannten Polymergerbstoffe und Syntane, und die vegetabilischen (pflanzlichen) Gerbstoffe.

Beim erfindungsgemäßen Gerbeverfahren entstehen Leder und Pelze, die im Vergleich zu den mit bisher bekannten Aldehydgerbstoffen wie Glutardialdehyd erhaltenen Erzeugnissen neben einem vollen und sehr weichen Griff und neben hohen Schrumpfungstemperaturen eine deutlich verbesserte Reiß- und Zugfestigkeit aufweisen. Zudem weisen die erfindungsgemäß gegerbten Leder und Felle keine störende gelbe Farbe mehr auf.

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Gerbeverfahrens ist die geringe Flüchtigkeit der eingesetzten Carbonylverbindungen I, was sich beispielsweise auf die Einsatzmenge dieser Gerbstoffe auswirkt, welche nur verhältnismäßig gering zu sein braucht. Weiterhin stellen die Carbonylverbindungen I in gewissem Sinne Universalgerbstoffe dar, da sie mit allen anderen üblichen Gerbstoffen kombiniert werden können und sowohl für die Allein-, die Vor-, die Mit- als auch für die Nachgerbung einsetzbar sind.

Beispiele

Beispiel 1

Alleingerbung von Rindsblößen mit 3-Oxaglutardialdehyd

Gut entkälkte und gepickelte Rindsblöße mit einer Spaltstärke von 2 mm wurde bei einer Flottenlänge von 140 % mit 5 Gew.-% 3-Oxaglutardialdehyd, bezogen auf das Spaltgewicht der Blöße, versetzt und 3 Stunden bei 40°C und einem pH-Wert von ca. 2,8 im Faß gewalkt. Danach wurde mit Magnesiumoxid ein pH-Wert von 5,8 bis 6,0 eingestellt. Nach kurzem Spülen wurde das Leder wie üblich fertiggestellt.

Man erhielt ein weißes Leder mit einer Schrumpfungstemperatur von ca. 85°C, welches sehr weich und griffig war.

Beispiel 2

Nachgerbung von Chromrindleder mit 3-Oxaglutardialdehyd

Ein in üblicher Weise hergestelltes Rindwetblue der Falzstärke 1,5 mm wurde bei einer Flottenlänge von 100 % mit 2,5 Gew.-% 3-Oxaglutardialdehyd, bezogen auf das Falzgewicht des Leders, versetzt und 1,5 Stunden bei 40°C und einem pH-Wert von ca. 3,4 im Faß gewalkt. Danach wurde mit einer Mischung aus 1 Gew.-% Natriumformiat und 0,5 Gew.-% Natriumhydrogencarbonat, jeweils bezogen auf das Falzgewicht des Leders, auf einen pH-Wert von 4,6 eingestellt.

Nach anschließender Färbung mit einem üblichen Lederfarbstoff, Fettung mit einem üblichen Licker und üblicher Fertigstellung resultierte ein weiches, volles und griffiges Leder.

Beispiel 3

Mitgerbung (Vorgerbung) mit 3-Oxaglutardialdehyd bei der Aluminiumgerbung von Rindsblößen

Gut entkälkte und gepickelte Rindsblöße mit einer Spaltstärke von 2 mm wurde bei einer Flottenlänge von 140 % mit 5 Gew.-% 3-Oxaglutardialdehyd, bezogen auf das Spaltgewicht der Blöße, in drei Portionen in jeweils einstündigem Abstand versetzt und insgesamt 3 Stunden bei 40°C bei einem pH-Wert von 3,2 im Faß gewalkt. Danach wurden 8 Gew.-% Aluminiumsulfat (kristallwasserfrei), bezogen auf das Spaltgewicht der Blöße, hinzugegeben und die Behandlung wurde weitere 4 Stunden bei derselben Temperatur fortgesetzt. Anschließend wurde mit Natriumacetat wieder ein pH-Wert von ca. 3,2 eingestellt. Nach einer weiteren Stunde Walken bei 40°C wurde mit Magnesiumoxid der pH-Wert auf 4,5 bis 5,0 erhöht und das Leder wie üblich fertiggestellt.

Man erhielt ein weiches und griffiges Leder mit einer Schrumpfungstemperatur von ca. 90°C.

Beispiel 4

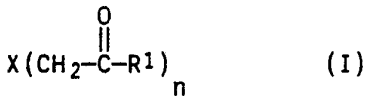
Alleingerbung von Schaffellblöße mit 3-Oxaglutardialdehyd

Übliche Schaffellblöße wurde bei einer Flottenlänge von 1500 % mit 60 Gew.-% Kochsalz, 12 Gew.-% üblicher Fettungsmittel und 18 Gew.-% 3-Oxaglutardialdehyd, jeweils bezogen auf das Trockengewicht der Fellblöße, versetzt und 4 Stunden bei 35°C und einem pH-Wert von 3,2 im Faß gewalkt. Danach wurde mit Natriumcarbonat ein pH-Wert von 5,5 eingestellt.

Nach abschließendem Trocknen, Spänen, Stollen, Rauhen und Scheren wurde ein Fell mit einer Schrumpfungstemperatur von 70°C erhalten.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Alleingerben, Vorgerben und Mitgerben von Blößen und Fellblößen und zum Nachgerben von Leder und Fell, dadurch gekennzeichnet, daß man hierzu Carbonylverbindungen der allgemeinen Formel I



(I)

in der

R^1 Wasserstoff, C_1-C_8-Alkylgruppen, Phenylalkylgruppen mit insgesamt bis zu 12 C-Atomen oder Phenylgruppen bezeichnet, wobei vorliegende Phenylreste noch durch 1 oder 2 C_1-C_4-Alkylgruppen, C_1-C_4-Alkoxygruppen, Hydroxylgruppen, Aminogruppen, Carboxylgruppen, Sulfogruppen oder Halogenatome substituiert sein können,

n für 1, 2, 3 oder 4 steht und

X für den Fall n=1 den Rest OH, SH, NH_2 oder PH_2 bedeutet, für den Fall n=2 ein Brückenglied O, S, SO, SO_2, NH, NR^2, PH oder PR^2 bezeichnet, wobei R^2 für C_1-C_4-Alkyl steht, für den Fall n=3 ein tertiäres N- oder tertiäres P-Atom oder die trivalente Gruppierung P=O bedeutet und für den Fall n=4 ein quaternäres N-Atom bezeichnet,

verwendet, wobei auch die entsprechenden Acetale oder Ketale der Carbonylverbindungen I zur Anwendung kommen können.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man hierzu Carbonylverbindungen I oder deren Acetale oder Ketale verwendet, bei denen R^1 Wasserstoff oder C_1-C_8-Alkylgruppen bezeichnet.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man hierzu Carbonylverbindungen I oder deren Acetale oder Ketale verwendet, bei denen n für 2 oder 3 steht und X für den Fall n=2 ein Brückenglied O, S, SO, SO_2 oder NH bezeichnet und für den Fall n=3 ein tertiäres N-Atom bedeutet.

4. Verwendung von Carbonylverbindungen I oder deren Acetalen oder Ketalen gemäß Anspruch 1 zum Alleingerben, Vorgerben und Mitgerben von Blößen und Fellblößen und zum Nachgerben von Leder und Fell.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 92/00116

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) [6]

According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC

Int. Cl.[5] C 14 C 3/16

II. FIELDS SEARCHED

Minimum Documentation Searched [7]

Classification System	Classification Symbols
Int. Cl.[5]	C 14 C

Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched [8]

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT [9]

Category *	Citation of Document, [11] with indication, where appropriate, of the relevant passages [12]	Relevant to Claim No. [13]
X	US, A, 2516283 (ADOLPH H. WINHEIM) 25 July 1950 see claims 1,2	1-4
A	EP, A, 0225491 (CASSELLA) 16 June 1987 see claims	1
A	DE, A, 2549527 (BASF) 12 May 1977 see claims	1
A	US, A, 3080281 (RUDOLPH F. FISCHER) 5 March 1963 see column 1, line 16 - line 42 see column 2, line 37 - line 40	1
A	US, A, 2351338 (KENNETH L. HOWARD) 13 June 1944	1

* Special categories of cited documents: [10]

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

IV. CERTIFICATION

Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report
14 April 1992 (14.04.92)	29 April 1992 (29.04.92)
International Searching Authority	**Signature of Authorized Officer**
European Patent Office	

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO. EP 9200116 SA 55310

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 14/04/92
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-2516283		None	
EP-A-0225491	16-06-87	DE-A- 3540211 JP-A- 62115100 US-A- 4828570	14-05-87 26-05-87 09-05-89
DE-A-2549527	12-05-77	None	
US-A-3080281		BE-A- 593301 FR-A- 1295914 GB-A- 919720 US-A- 3183054	
US-A-2351338		None	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

PCT/EP 92/00116

Internationales Aktenzeichen

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben)[6]

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

Int.Kl. 5 C14C3/16

II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff [7]

Klassifikationssytem	Klassifikationssymbole
Int.Kl. 5	C14C

Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen [8]

III. EINSCHLAGIGE VEROFFENTLICHUNGEN [9]

Art.°	Kennzeichnung der Veröffentlichung[11], soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile[12]	Betr. Anspruch Nr.[13]
X	US,A,2 516 283 (ADOLPH H. WINHEIM) 25. Juli 1950 siehe Ansprüche 1,2	1-4
A	EP,A,0 225 491 (CASSELLA) 16. Juni 1987 siehe Ansprüche	1
A	DE,A,2 549 527 (BASF) 12. Mai 1977 siehe Ansprüche	1
A	US,A,3 080 281 (RUDOLPH F. FISCHER) 5. März 1963 siehe Spalte 1, Zeile 16 - Zeile 42 siehe Spalte 2, Zeile 37 - Zeile 40	1
A	US,A,2 351 338 (KENNETH L. HOWARD) 13. Juni 1944	1

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen [10] :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

IV. BESCHEINIGUNG

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
14.APRIL 1992	29 APR 1992
Internationale Recherchenbehörde	**Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten**
EUROPAISCHES PATENTAMT	GIRARD Y.A.

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

EP 9200116
SA 55310

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 14/04/92
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US-A-2516283		Keine	
EP-A-0225491	16-06-87	DE-A- 3540211 JP-A- 62115100 US-A- 4828570	14-05-87 26-05-87 09-05-89
DE-A-2549527	12-05-77	Keine	
US-A-3080281		BE-A- 593301 FR-A- 1295914 GB-A- 919720 US-A- 3183054	
US-A-2351338		Keine	

EPO FORM P0473