



(11) **EP 3 561 081 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
30.10.2019 Patentblatt 2019/44

(51) Int Cl.:
C14C 3/16 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **19167730.1**

(22) Anmeldetag: **29.03.2017**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR

(30) Priorität: **06.04.2016 DE 102016004192**

(62) Dokumentnummer(n) der früheren Anmeldung(en) nach Art. 76 EPÜ:
17715042.2 / 3 440 227

(71) Anmelder: **TFL Ledertechnik GmbH**
79618 Rheinfelden (DE)

(72) Erfinder:
• **Gabagnou, Catherine**
68100 Mulhouse (FR)

- **Schulte-Gauczinski, Nina**
79110 Freiburg (DE)
- **Herta, Grigore Daniel**
4310 Rheinfelden (CH)
- **Fennen, Jens**
79639 Grenzach-Wyhlen (DE)

(74) Vertreter: **Mertzlufft-Paufler, Cornelius et al**
Maucher Jenkins
Patent- und Rechtsanwälte
Urachstraße 23
79102 Freiburg im Breisgau (DE)

Bemerkungen:

Diese Anmeldung ist am 08-04-2019 als
Teilanmeldung zu der unter INID-Code 62 erwähnten
Anmeldung eingereicht worden.

(54) **ZUSAMMENSETZUNG UND VERFAHREN ZUR GERBUNG BASIEREND AUF EINEM ACETAL EINES ALDEHYDISCHEN GERBSTOFFES**

(57) Die Erfindung betrifft eine Zusammensetzung enthaltend ein Acetal eines aldehydischen Gerbstoffs zum Gerben von Häuten und/oder Fellen sowie ein Verfahren zur Gerbung von Häuten und/oder Fellen zur Herstellung von Leder, wobei ein Acetal eines aldehydischen Gerbstoffes verwendet wird. Durch Absenken des pH-Wertes kann der aldehydische Gerbstoff freigesetzt werden, wodurch ein Gerbungsschritt eingeleitet wird.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung und das erfindungsgemäße Verfahren zeichnen sich durch eine geringere Toxizität gegenüber konventionellen Zusammensetzungen und Gerbungsverfahren aus, die auf aldehydischen Gerbstoffen beruhen. Ferner ist eine verbesserte Penetration der Gerbstoffe in tiefere Schichten der Haut und/oder des Felles möglich, so dass eine besonders homogene Gerbung erreicht wird.

EP 3 561 081 A1

Beschreibung

5 **[0001]** Die Erfindung betrifft eine Zusammensetzung enthaltend einen Gerbstoff zum Gerben von Häuten und/oder Fellen. Ferner betrifft die Erfindung auch ein Verfahren zur Gerbung von Häuten und/oder Fellen zur Herstellung von Leder. Insbesondere betrifft die Erfindung eine Zusammensetzung und ein Verfahren zur Vorgerbung und/oder Nachgerbung, vorzugsweise zur Vorgerbung.

10 **[0002]** Es sind bereits mehrere Zusammensetzungen und Verfahren der eingangs erwähnten Art bekannt. Die Gerbung und insbesondere die Vorgerbung von Häuten und/oder Fellen durch aldehydische Gerbstoffe ist allgemein bekannt und wird kommerziell beispielsweise im sogenannten "wet white"-Verfahren genutzt. Als aldehydische Gerbstoffe kommen hierbei vorwiegend Formaldehyd, Propionaldehyd, Glyoxal und in den häufigsten Fällen Glutaraldehyd zum Einsatz.

15 **[0003]** Ein wesentlicher Nachteil dieser vorbekannten Zusammensetzungen und Verfahren, die auf der Verwendung der genannten Gerbstoffe beruhen, besteht allerdings darin, dass die Gerbstoffe eine zu hohe Reaktivität gegenüber den Proteinen der zu gerbenden Haut aufweisen. Häufig kann es daher, insbesondere bei relativ dicken Häuten und/oder Fellen, zu einer unzureichenden Penetration der Gerbstoffe in tiefergelegene Hautschichten der zu gerbenden Haut und/oder des zu gerbenden Fells kommen. Dies kann zu einer inhomogenen Gerbung führen, was die Qualität des hergestellten Leders negativ beeinträchtigen kann.

20 **[0004]** Ein weiterer Nachteil vorbekannter Zusammensetzungen und Verfahren der eingangs erwähnten Art, die auf der Verwendung dieser Gerbstoffe basieren, besteht darin, dass aldehydische Gerbstoffe grundsätzlich eine sehr hohe Toxizität und einen stechenden Geruch aufweisen. Das Einatmen von aldehydischen Dämpfen und direkter Kontakt mit diesen aldehydischen Gerbstoffen sind bei vorbekannten Zusammensetzungen und darauf basierenden Verfahren allerdings häufig nicht vermeidbar, so dass für Personen, die diese zum Gerben von Häuten und/oder Fellen einsetzen, einer erhöhten Gesundheitsgefahr ausgesetzt sind. In diesem Zusammenhang besteht daher ein Bedarf, um die Arbeitssicherheit beim Gerben mit aldehydischen Gerbstoffen zu verbessern.

25 **[0005]** Es besteht also die Aufgabe, eine Zusammensetzung und/oder ein Verfahren der eingangs erwähnten Art zu schaffen, bei welcher/n/m die zuvor genannten Nachteile nicht auftreten.

[0006] Diese Aufgabe wird jeweils durch eine der Zusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1 bis 3 gelöst.

[0007] Insbesondere wird somit erfindungsgemäß zur Lösung der genannten Aufgabe eine Zusammensetzung vorgeschlagen, die zum Gerben von Häuten und/oder Fellen vorgesehen ist, umfassend:

30 5 Gew.-% bis 100 Gew.-% eines Acetals eines aldehydischen Gerbstoffes,
0 Gew.-% bis 5 Gew.-% einer pH-regulierenden Pufferkomponente und
0 Gew.-% bis 90 Gew.-% eines Lösungsmittels,

und/oder umfassend:

35 5 Gew.-% bis 95 Gew.-% eines Acetals eines aldehydischen Gerbstoffes, 0 Gew.-% bis 90 Gew.-% eines Lösungsmittels und
0,01 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-%, bis 5 Gew.-% einer pH-regulierenden Pufferkomponente,

40 und/oder umfassend:

5 Gew.-% bis 95 Gew.-% eines Acetals eines aldehydischen Gerbstoffes, 0 Gew.-% bis 5 Gew.-% einer pH-regulierenden Pufferkomponente und
4 Gew.-% bis 90 Gew.-% eines Lösungsmittels,

45 und/oder umfassend:

50 5 Gew.-% bis 95 Gew.-%, insbesondere 5 Gew.-% bis 50 Gew.-%, eines Acetals eines aldehydischen Gerbstoffes,
0,01 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-%, bis 5 Gew.-% einer pH-regulierenden Pufferkomponente und
4 Gew.-% bis 90 Gew.-% eines Lösungsmittels.

[0008] In Summe ergeben die oben genannten Komponenten maximal 100 Gew.-% oder weniger, falls die Zusammensetzung neben den zuvor genannten, weitere Komponenten aufweist, wobei die Gesamtsumme aller Komponenten der Zusammensetzung jeweils 100 Gew.-% ergibt.

55 **[0009]** Die erfindungsgemäße Zusammensetzung hat gegenüber vorbekannten Zusammensetzungen, welche auf aldehydischen Gerbstoffen basieren, den Vorteil, dass Acetale von aldehydischen Gerbstoffen gegenüber den Proteinen der zu gerbenden Haut und/oder Felle nicht oder kaum reaktiv sind. Derartige Acetale sind insbesondere im neutralen und alkalischen Medium stabil und reagieren aus diesem Grund nicht mit den genannten Proteinen, wenn die erfin-

dungsgemäße Zusammensetzung bei diesem pH-Wert auf die Haut und/oder das Fell aufgebracht wird. Darüber hinaus weisen Acetale von aldehydischen Gerbstoffen eine geringere Toxizität als der aldehydische Gerbstoff selbst, also das Aldehyd, auf. Ein weiterer bis dato vollkommen unbekannter, überraschender Effekt zeigt sich bei der erfindungsgemäßen Zusammensetzung dadurch, dass bei einer Verwendung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung zum Gerben eine verbesserte Penetration in tiefere Schichten der zu gerbenden Haut und/oder des zu gerbenden Fells erreichbar ist. Insbesondere bei relativ dicken Häuten und Fellen kann dadurch eine homogenere Gerbung verglichen mit vorbekannten Zusammensetzungen, die auf aldehydischen Gerbstoffen basieren, erreicht werden. Nachdem die erfindungsgemäße Zusammensetzung auf eine zu gerbende Haut und/oder ein Fell aufgetragen ist, kann nach einer Einwirkzeit der pH-Wert derart abgesenkt werden, dass der aldehydische Gerbstoff freigesetzt wird und dadurch reaktiv wird. Durch das Einwirken des Acetals auf die Haut und/oder das Fell kann es also in tiefere Schichten eindringen und dort anschließend der Gerbstoff freigesetzt werden. Nach einer vorgenommenen Gerbung kann durch Erhöhung des pH-Wertes der aldehydische Gerbstoff fixiert und die Gerbung beendet werden. Ferner wird die erfindungsgemäße Zusammensetzung in nicht reaktiver Form auf eine Haut und/oder ein Fell aufgetragen, welches beispielsweise in einem verschließbaren Behälter bereitstellbar ist/sind. Durch eine anschließende Ansäuerung, das heißt ein Absenken des pH-Wertes, kann der aldehydische Gerbstoff der Zusammensetzung aktiviert werden, wobei dies beispielsweise innerhalb des geschlossenen Gefäßes durch eine Zugabe einer Säure möglich ist. Dadurch kann ein Einatmen von Aldehyddämpfen und ein Kontakt mit der Zusammensetzung durch einen Benutzer besser vermieden werden, wodurch die Arbeitssicherheit beim Gerben signifikant erhöht wird. Alternativ oder ergänzend kann die erfindungsgemäße Zusammensetzung auch auf eine gebeizte Blöße angewandt werden.

[0010] Acetale weisen zudem grundsätzlich eine verhältnismäßig schlechte Lagerfähigkeit auf. Überraschenderweise hat sich nun gezeigt, dass die Lagerfähigkeit der in der zuvor beschriebenen Zusammensetzung als Inhaltsstoff verwendeten Acetale durch die Mischung mit einer pH-regulierenden Pufferkomponente und/oder mit einem Lösungsmittel bereits gegenüber einem reinen Acetal signifikant verbessert wurde. Somit hat die erfindungsgemäße Zusammensetzung gegenüber reinen Acetalen den Vorteil, dass diese länger gelagert werden kann, ohne dass es zu unerwünschten Reaktionen kommt, durch welche Aldehyd freigesetzt wird.

[0011] Gemäß einer bevorzugten Weiterbildung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung ist das Acetal eines aldehydischen Gerbstoffes ein Acetal von Formaldehyd, Propionaldehyd, Glutaraldehyd und/oder Glyoxal. Insbesondere kann es vorgesehen sein, dass die Zusammensetzung zwei oder mehr der genannten Acetale enthält. Gemäß einer bevorzugten Ausgestaltung ist das Acetal von Glutaraldehyd. Die genannten Acetale aldehydischer Gerbstoffe weisen eine besonders gute Gerbwirkung auf.

[0012] Es kann weiter zweckmäßig sein, wenn eine Alkoholkomponente des Acetals eines aldehydischen Gerbstoffes Methanol, Ethanol, Diethylenglykol und/oder Triethylenglykol ist. Vorzugsweise ist die Alkoholkomponente des Acetals Methanol. Verfahren zur Herstellung von Acetalen eines aldehydischen Gerbstoffes sind bereits aus dem Stand der Technik bekannt. Beispielsweise sind in der US 2,885,443 und der US 4,448,977 Verfahren zur Herstellung eines Acetals, insbesondere von Glutaraldehyd, beschrieben. Das mit vorbekannten Verfahren hergestellte Acetal eines aldehydischen Gerbstoffes kann zudem durch die Anwendung weiterer vorbekannter Reinigungsverfahren, wie beispielsweise durch Säulenchromatographie, insbesondere durch Flash-Chromatographie, aufgereinigt werden, um ein noch reineres Acetal zu erhalten.

[0013] Um die Reaktivität eines durch Absenken des pH-Wertes freigesetzten aldehydischen Gerbstoffes während eines Gerbschrittes weiter reduzieren zu können, kann es zweckmäßig sein, wenn die erfindungsgemäße Zusammensetzung zumindest ein Saccharid, insbesondere ein reduzierendes Saccharid, aufweist. Alternativ oder ergänzend dazu kann es zweckmäßig sein, wenn die erfindungsgemäße Zusammensetzung zumindest ein Saccharid mit einem Dextroseäquivalent von 10 bis 100 enthält. Gemäß einer bevorzugten Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung kann es vorgesehen sein, dass der Anteil des zumindest einen Saccharids an der Zusammensetzung 0,1 Gew.-% bis 30 Gew.-%, insbesondere 2,5 Gew.-% bis 15 Gew.-%, beträgt. Damit lässt sich die Reaktivität des freigesetzten aldehydischen Gerbstoffes weiter verringern und somit eine langsamere und schonendere Gerbung aufgrund einer verbesserten Penetration (auch während der eigentlichen Gerbung) in tiefere Hautschichten erreichen.

[0014] Besonders zweckmäßig kann es dabei sein, wenn die Zusammensetzung zumindest ein oder das zumindest eine, bereits zuvor genannte Saccharid aufweist, welches aus der Gruppe aus Glucose, Sucrose oder einer Mischung aus Glucose und Sucrose ausgewählt ist. Hierbei handelt es sich um für die Gerbung besonders gut geeignete reduzierende Saccharide, die zu einer verbesserten Gerbung einer Haut und/oder eines Fells führen.

[0015] Gemäß einer vorteilhaften Weiterentwicklung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung kann es zweckmäßig sein, wenn die Zusammensetzung einen Anteil an Polyoxaalkylenglycol enthält. Insbesondere kann es erfindungsgemäß vorgesehen sein, dass der Anteil an Polyoxaalkylenglycol ausgewählt aus der Gruppe aus Polyoxaethylendiol, Polyoxa-1,2-propylendiol oder einer Mischung aus Polyoxaethylendiol und Polyoxa-1,2-propylendiol ist. Insbesondere kann es vorgesehen sein, dass die Zusammensetzung zwei oder mehr der genannten Polyoxaalkylenglycole enthält.

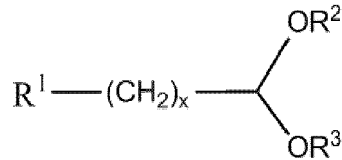
[0016] Um die Lederqualität weiter zu verbessern, kann es weiter besonders zweckmäßig sein, wenn ein oder der bereits zuvor genannte Anteil an Polyoxaalkylenglycol an der Zusammensetzung ein oder mehrere Polyoxaalkylenglycole

EP 3 561 081 A1

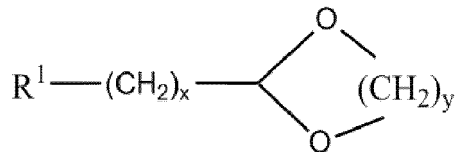
mit einer Molekülmasse M_R von 120 bis 1.000 enthält. Dabei kann es besonders zweckmäßig sein, wenn ein oder der bereits zuvor genannte Anteil an Polyoxaalkylenglycol/en an der Zusammensetzung 2,5 bis 15 Gew.-% beträgt.

[0017] Gemäß einer bevorzugten Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung und/oder des erfindungsgemäßen Verfahrens, wie hierin ebenfalls beschrieben und beansprucht, kann es vorgesehen sein, dass das Acetal eines aldehydischen Gerbstoffes das Acetal nach Formel A und/oder Formel B ist, wobei:

Formel A:

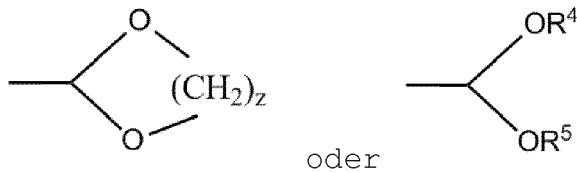


und
Formel B:



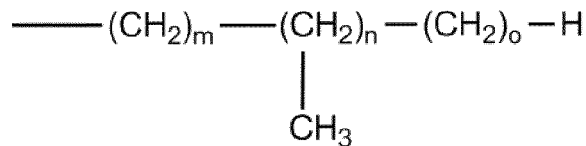
ist,
wobei

x = 0 bis 8,
y = 2 bis 6,
R¹ = -H, -CH₂, -CHO,



ist,
und
wobei

z = 2 bis 6 und
R², R³, R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander je eines ausgewählt aus



und wobei

m = 0 bis 8,
n = 0 bis 8,
o = 0 bis 8

ist/sind. Die Acetale gemäß Formel A und B liefern ein besonders gutes Ergebnis bei der Herstellung von Leder.

[0018] Es kann weiter zweckmäßig sein, wenn die erfindungsgemäße Zusammensetzung zusätzlich ein Aldehyd enthält, insbesondere wobei ein Anteil des Aldehyds an der Zusammensetzung 0,1 Gew.-% bis 50 Gew.-%, insbesondere 5 Gew.-% bis 50 Gew.-%, insbesondere 10 Gew.-% bis 40 Gew.-%, insbesondere 20 Gew.-% bis 30 Gew.-%, beträgt.

[0019] Das Lösungsmittel der erfindungsgemäßen Zusammensetzung kann eines ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasser, wasserlöslichen organischen Lösungsmitteln oder eine Mischung von Wasser und wasserlöslichen organischen Lösungsmitteln aufweisen. Als wasserlösliche organische Lösungsmittel können sich beispielsweise Glycerin und/oder ein monoveretheretes Polyoxaalkylenglycol eignen. Alternativ oder ergänzend dazu kann es auch vorgesehen sein, dass das wasserlösliche organische Lösungsmittel eine Molekülmasse M_R von größer oder gleich 100 und/oder von kleiner oder gleich 2.000 hat.

[0020] Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung kann durch die pH-regulierende Pufferkomponente ein pH-Wert der Zusammensetzung von 7,5 bis 10,5 eingestellt sein. In diesem pH-Bereich ist der aldehydische Gerbstoff stabil und daher nicht reaktiv mit den Proteinen der zu gerbenden Haut und/oder des zu gerbenden Fells. Dadurch kann eine besonders gute Penetration der Zusammensetzung in tiefere Schichten erreicht werden.

[0021] Geeignete pH-regulierende Pufferkomponenten können beispielsweise eine oder mehrere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Carbonatpuffer, Boratpuffer und/oder Phosphatpuffer sein. Ferner wird zur Lösung der oben genannten Aufgabe ein Verfahren gemäß den Merkmalen der beiden unabhängigen Verfahrensansprüche bereitgestellt.

[0022] Insbesondere wird zur Lösung der zuvor genannten Aufgabe ein Verfahren der eingangs erwähnten Art vorgeschlagen, welches die folgenden Schritte umfasst:

- Bereitstellen einer Haut und/oder eines Fells in einer Flotte mit einem pH-Wert zwischen 1 und 3,5,
- Zugabe eines Acetals eines aldehydischen Gerbstoffes und/oder einer Zusammensetzung, wie sie hierin beschrieben und beansprucht ist, auf die Haut und/oder das Fell in der Flotte,
- Einwirken des in die Flotte zugegebenen Acetals und/oder der Zusammensetzung auf die Haut und/oder das Fell in einem Gerbungsschritt,
- Einstellen des pH-Wertes der Flotte zwischen 3,8 und 5 zum Fixieren des aldehydischen Gerbstoffs in einem Fixierungsschritt,

oder welches die folgenden Schritte umfasst:

- Bereitstellen einer Haut und/oder eines Fells in einer Flotte mit einem pH-Wert zwischen 1 und 10, insbesondere von 6 bis 9, insbesondere von 7,5 bis 8,5,
- Zugabe eines Acetals eines aldehydischen Gerbstoffes und/oder einer Zusammensetzung, wie sie hierin beschrieben und beansprucht ist, auf die Haut und/oder das Fell in der Flotte,
- Einwirken des in die Flotte zugegebenen Acetals und/oder der in die Flotte zugegebenen Zusammensetzung auf die Haut und/oder das Fell in einem Penetrationsschritt,
- Einstellen des pH-Wertes der Flotte zwischen 1 und 3,6 in einem Aktivierungsschritt, wobei der aldehydische Gerbstoff freigesetzt wird,
- Einwirken des in der Flotte freigesetzten aldehydischen Gerbstoffs auf die Haut und/oder das Fell in einem Gerbungsschritt,
- Einstellen des pH-Wertes der Flotte zwischen 3,8 und 5 zum Fixieren des aldehydischen Gerbstoffs in einem Fixierungsschritt.

[0023] Beide Verfahren können mit den weiteren im Folgenden beschriebenen vorteilhaften Ausgestaltungen erweitert werden.

[0024] Für das erfindungsgemäße Verfahren, wie dies hierin beschrieben und beansprucht ist, gelten die gleichen Vorteile wie sie bereits zuvor für die erfindungsgemäße Zusammensetzung erläutert wurden. Ferner kann das erfindungsgemäße Verfahren, wie auch die erfindungsgemäße Zusammensetzung, zur Gerbung, Vorgerbung und/oder Nachgerbung einer Blöße eingesetzt werden. Als Blöße kann eine entfleischte und/oder enthaarte Haut nach dem Pickel und/oder der Beize definiert sein, die jedoch noch nicht gegerbt wurde.

[0025] Gemäß einer bevorzugten Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann als Acetal eines aldehydischen Gerbstoffes ein Acetal von Formaldehyd, Propionaldehyd, Glutaraldehyd, Glyoxal und/oder eines gemäß Formel A und/oder Formel B, verwendet werden. Insbesondere kann es zweckmäßig sein, wenn zwei oder mehr der zuvor genannten Acetale verwendet werden. Besonders zweckmäßig kann es sein, wenn zumindest ein Acetal von Glutaraldehyd verwendet wird.

[0026] Dabei kann es zweckmäßig sein, wenn als Flotte eine wässrige Flotte verwendet wird.

[0027] Eine besonders gute Gerbung kann dadurch erreicht werden, dass als eine Alkoholkomponente des Acetals Methanol, Ethanol, Diethylenglykol und/oder Triethylenglykol verwendet wird oder zwei oder mehr der genannten Alko-

holkomponenten. Gemäß einer besonders vorteilhaften Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann als eine Alkoholkomponente Methanol vorgesehen sein.

[0028] Es kann besonders zweckmäßig sein, wenn bei dem erfindungsgemäßen Verfahren das Acetal mit einer Zusammensetzung zugegeben wird, die weitere Komponenten umfasst. Alternativ oder ergänzend kann es besonders zweckmäßig sein, wenn das Acetal mit der erfindungsgemäßen Zusammensetzung, wie hierin beschrieben und beansprucht ist, zugegeben wird.

[0029] Eine besonders gute Gerbwirkung kann dadurch erreichbar sein, wenn ein Anteil des zugegebenen Acetals bezogen auf ein Gesamtgewicht des Felles und/oder der Haut 0,25 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 1,0 Gew.-% bis 6,0 Gew.-%, insbesondere 1,5 Gew.-% bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 2,0 Gew.-% oder 4,5 Gew.-%, beträgt.

[0030] Besonders zweckmäßig kann es sein, wenn bei dem erfindungsgemäßen Verfahren vor der Zugabe des Acetals der pH-Wert auf 6 bis 9, insbesondere auf 7,5 bis 8,5, eingestellt wird. Bei einem derartigen pH-Wert wird der aldehydische Gerbstoff nicht freigesetzt, so dass das Acetal stabil bleibt. Daher kann der aldehydische Gerbstoff (noch) nicht mit den Proteinen der Haut und/oder des Felles reagieren.

[0031] Es kann erfindungsgemäß vorgesehen sein, dass die Zugabe des Acetals nach einer Durchführung eines Beizverfahrens und/oder nach einer Durchführung eines Pickelschrittes vorgenommen wird. Während eines solchen Pickelschrittes kann die Haut und/oder das Fell mit einer Säure und/oder mit Kochsalz behandelt werden. Eine Vielzahl von Beizverfahren und Pickelschritte sind bereits aus dem Stand der Technik vorbekannt.

[0032] Zur Freisetzung des aldehydischen Gerbstoffes kann es vorgesehen sein, dass nach der Zugabe des Acetals in die Flotte der pH-Wert der Flotte auf 1 bis 2,5, insbesondere auf 1,8 bis 2,5, eingestellt wird. Nach Freisetzung des aldehydischen Gerbstoffes kann dieser mit den Proteinen der zu gerbenden Haut und/oder des zu gerbenden Felles reagieren.

[0033] Gemäß einer bevorzugten Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann es zweckmäßig sein, wenn eine Temperatur der Flotte zumindest während des Gerbungsschrittes, das heißt nach Aktivierung des aldehydischen Gerbstoffes, zwischen 10°C und 50°C, insbesondere zwischen 20°C und 30°, insbesondere 25°C, beträgt. Bei den genannten Temperaturen ist eine besonders gute Gerbung erreichbar.

[0034] Weiter ist es denkbar, dass die zur Gerbung vorgesehenen Acetale bei der erfindungsgemäßen Zusammensetzung und/oder dem erfindungsgemäßen Verfahren in Kombination mit anderen Gerbstoffen vorgesehen ist. Geeignete weitere Gerbstoffe hierfür sind nachfolgend in den Beispielen genannt.

[0035] Ferner betrifft die Erfindung auch ein Leder, welches nach dem erfindungsgemäßen Verfahren, wie hierin beschrieben und beansprucht und/oder durch die Verwendung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung, wie hierin beschrieben und beansprucht ist, hergestellt ist. Insbesondere kann es sich bei dem erfindungsgemäßen Leder um ein vorgegerbtes Leder handeln.

[0036] Des Weiteren betrifft die Erfindung auch die Verwendung des zuvor genannten erfindungsgemäßen Leders zur Herstellung eines geschliffenen und/oder vollnarbigen Crust-Leders durch einen oder mehrere Schritte ausgewählt aus der Gruppe aus Nachgerbung, Fettung, Füllung und/oder Färbung.

[0037] Daher betrifft die Erfindung also auch ein Crust-Leder, insbesondere eines geschliffenes und/oder vollnarbiges Crust-Leders, hergestellt durch die erfindungsgemäße Behandlung des Leders, wie zuvor genannt, durch einen oder mehrere der Schritte ausgewählt aus der Gruppe aus Nachgerbung, Fettung, Füllung und/oder Färbung.

[0038] Die Erfindung betrifft außerdem die Verwendung des erfindungsgemäßen Leders, wie hierin beschrieben und beansprucht und/oder des erfindungsgemäßen Crust-Leders, wie hierin beschrieben und beansprucht, zur Herstellung zugerichteter Leder, insbesondere zur Herstellung eines Automobil-, Möbel-, Bekleidungs-, Handschuh-, Lederwaren-, Flugzeug-, Futter- und/oder Schuhoberleder-Artikels.

[0039] Die Erfindung betrifft also eine Zusammensetzung enthaltend ein Acetal eines aldehydischen Gerbstoffs zum Gerben von Häuten und/oder Fellen sowie ein Verfahren zur Gerbung von Häuten und/oder Fellen zur Herstellung von Leder, wobei ein Acetal eines aldehydischen Gerbstoffes verwendet wird. Durch Absenken des pH-Wertes kann der aldehydische Gerbstoff freigesetzt werden, wodurch ein Gerbungsschritt eingeleitet wird. Die erfindungsgemäße Zusammensetzung und das erfindungsgemäße Verfahren zeichnen sich durch eine geringere Toxizität gegenüber konventionellen Zusammensetzungen und Gerbungsverfahren aus, die auf aldehydischen Gerbstoffen beruhen. Ferner ist eine verbesserte Penetration der Gerbstoffe in tiefere Schichten der Haut und/oder des Felles möglich, so dass eine besonders homogene Gerbung erreicht wird.

Beispiele

[0040] Acetale von aldehydischen Gerbstoffen können, wie hierin beschrieben und beansprucht, zur Vorgerbung und/oder Nachgerbung von Häuten, insbesondere von Tierhäuten, und/oder Fellen verwendet werden, wobei diese beispielsweise von einem Tier aus der Gruppe aus Rind, Schwein, Ziege, Reh, Schaf und/oder Hirsch stammen können.

[0041] Die genannten Acetale von aldehydischen Gerbstoffen und deren Verwendung, wie hierin beschrieben und beansprucht, können auch zur Vorgerbung und/oder Nachgerbung von Häuten, insbesondere von Tierhäuten, und/oder

EP 3 561 081 A1

Fellen eingesetzt werden, die durch vorbekannte, konventionelle Verfahren vorbehandelt sind. Geeignete Verfahren zur Vorbehandlung können dabei beispielsweise Äschern (engl. liming), Entkalkung (engl. deliming), Beizen (engl. bating), Pickel (engl. pickling) und/oder eine mechanische Behandlung sein.

5 **[0042]** Das erfindungsgemäße Verfahren zur Vorgerbung, (Haupt)Gerbung und/oder Nachgerbung von Häuten, insbesondere von Tierhäuten, und/oder Fellen, wie hierin beschrieben und beansprucht, kann in einem wässrigen Milieu, insbesondere in einer wässrigen Flotte, durchgeführt werden. Der pH-Wert kann dabei auf Werte von 1 bis 10 eingestellt werden.

[0043] Eine geeignete Temperatur zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann zwischen 10°C und 50°C liegen. Bevorzugt liegt die Temperatur bei einem Wert zwischen 15°C und 35°C, insbesondere bei 25°C.

10 **[0044]** Eine geeignete Dauer des eigentlichen Gerbungsschrittes, das heißt eine Inkubationszeit der Häute und/oder der Felle mit dem freigesetzten Aldehyd (entspricht dem aldehydischen Gerbstoff) kann von 10 Minuten bis zu 12 Stunden sein.

15 **[0045]** Das erfindungsgemäße Verfahren, wie hierin beschrieben und beansprucht, eignet sich hervorragend dazu, um in bestehenden Gerbereien durchgeführt zu werden. Insbesondere kann eine zu gerbende Haut und/oder ein zu gerbendes Fell in einem üblichen Gerbungsgefäß bereitgestellt werden. Alle weiteren Schritte des erfindungsgemäßen Verfahrens können anschließend beispielsweise in diesem Gefäß und/oder einer Trommel durchgeführt werden.

20 **[0046]** Des Weiteren ist es möglich, dass das erfindungsgemäße Verfahren, wie hierin beschrieben und beansprucht, neben dem Acetal von Aldehyden und/oder Aldehyden in Kombination mit weiteren Gerbstoffen zur Vorgerbung und/oder Nachgerbung von Häuten, insbesondere von Tierhäuten, und/oder Fellen eingesetzt wird. Beispiele für geeignete weitere Gerbstoffe können mineralische Gerbstoffe, wie Chrom-, Aluminium-, Zirkon-, Titan- und Eisensalze, synthetische Gerbstoffe (Syntane), Polymer-Gerbstoffe und/oder vegetabile Gerbstoffe (Pflanzen-Gerbstoffe) sein.

[0047] Die Gew.-%-Angaben in den nachfolgenden spezifischen Beispielen beziehen sich auf ein Gesamtgewicht der zu gerbenden Haut und/oder des zu gerbenden Fells.

25 Beispiel 1

[0048] Die zu gerbende Haut und/oder das zu gerbende Fell werden in 3000 mL Wasser (im Folgenden als wässrige Flotte bezeichnet) mit einem eingestellten pH-Wert von 7,5 bis 8,5 und einer Temperatur von 25°C in einem geeigneten Gefäß bereitgestellt.

30 **[0049]** Zu der wässrigen Flotte werden dann 4,5 Gew.-% eines Acetals eines aldehydischen Gerbstoffes, beispielsweise Acetal von Glutaraldehyd, zugegeben. Das Acetal wurde hierbei, wie es in US 2,885,443 und/oder US 4,448,977 beschrieben ist, hergestellt.

35 **[0050]** In einem Penetrationsschritt lässt man die Flotte mit dem Acetal auf die Haut und/oder das Fell beispielsweise in einer dafür vorgesehenen drehbaren Trommel einwirken. Eine Einwirkzeit kann beispielsweise je nach Dicke der Haut und/oder des Fells frei gewählt werden. Je dicker eine Haut und/oder ein Fell ist, desto länger sollte die Einwirkzeit gewählt werden, um eine adäquate Penetration des Acetals in tiefere Hautschichten zu erreichen. Beispielsweise kann die Einwirkzeit zwischen 2 Stunden und 7 Stunden betragen. Eine bevorzugte Einwirkzeit beträgt hier 5 Stunden.

40 **[0051]** Nach dem Ende des Penetrationsschrittes werden 2 Gew.-% Ameisensäure zugegeben und der pH-Wert auf 1,8 bis 2,5 eingestellt. Durch das Absenken des pH-Wertes wird der aldehydische Gerbstoff, beispielsweise in Form von Glutaraldehyd, freigesetzt. Der freigesetzte aldehydische Gerbstoff kann dann mit den Proteinen der Haut und/oder des Fells, insbesondere mit Kollagen, reagieren. Dadurch wird die eigentliche Gerbung eingeleitet. Anschließend lässt man das freigesetzte Aldehyd auf die Haut und/oder das Fell in einem Gerbungsschritt beispielsweise in der drehbaren Trommel einwirken. Eine geeignete Einwirkzeit kann hier zwischen 1,5 Stunden und 5 Stunden, vorzugsweise 3 Stunden, betragen.

45 **[0052]** Nach dem Ende der Einwirkzeit des Gerbungsschrittes werden 2 Gew.-% Natriumhydrogencarbonat zugegeben. Anschließend lässt man die wässrige Flotte auf die vorgegerbte Haut und/oder das vorgegerbte Fell einwirken, um das Aldehyd möglichst vollständig zu fixieren. Eine Einwirkzeit kann beispielsweise zwischen 1,5 und 4,5 Stunden, insbesondere 3 Stunden betragen. Der pH-Wert wird dann auf 4,0 bis 4,2 eingestellt.

50 **[0053]** Nach der Fixierung der vorgegerbten Haut und/oder des vorgegerbten Fells wird die Flotte verworfen und die vorgegerbte Haut und/oder das vorgegerbte Fell mit Wasser, insbesondere mit ca. 3000 mL Wasser, gewaschen.

[0054] Anschließend kann die vorgegerbte Haut und/oder das vorgegerbte Fell getrocknet und beispielsweise auf eine Dicke von 1,1 bis 1,3 mm gebracht werden.

55 Beispiel 2

[0055] Die zu gerbende Haut und/oder das zu gerbende Fell werden in 3000 mL Wasser (im Folgenden als wässrige Flotte bezeichnet) mit einem eingestellten pH-Wert von 3,0 bis 3,2 und einer Temperatur von 25°C in einem geeigneten Gefäß bereitgestellt. Bei dem Verfahren nach Beispiel 2 ist im Gegensatz zu Beispiel 1 kein Penetrationsschritt vorge-

EP 3 561 081 A1

sehen, in welchem der aldehydische Gerbstoff in Form des Acetals zunächst auf die Haut und/oder das Fell einwirkt, ohne dabei mit Proteinen zu reagieren.

[0056] Zu der wässrigen Flotte werden dann 2,1 Gew.-% eines Acetals eines aldehydischen Gerbstoffes, beispielsweise Acetal von Glutaraldehyd, zugegeben. Durch den niedrigen pH-Wert der Flotte wird das Aldehyd, beispielsweise in Form von Glutaraldehyd, direkt freigesetzt und kann mit den Proteinen der Haut und/oder des Fells reagieren. Dieser Schritt entspricht daher dem eigentlichen Gerbungsschritt. Anschließend lässt man das freigesetzte Aldehyd auf die Haut und/oder das Fell beispielsweise in der drehbaren Trommel einwirken. Eine geeignete Einwirkzeit kann hier zwischen 3 Stunden und 7 Stunden, vorzugsweise 5 Stunden, betragen.

[0057] Nach dem Ende der Einwirkzeit des Gerbungsschritts wird 1 Gew.-% einer Mischung, insbesondere einer 1:1 Mischung, aus Natriumformiat und Natriumhydrogencarbonat zugegeben. Anschließend wird der pH-Wert auf 4,0 bis 4,2 eingestellt. Man lässt die Flotte dann für 1,5 Stunden bis 4,5 Stunden, insbesondere für 3 Stunden, einwirken. Anschließend werden 2 Gew.-% Natriumhydrogencarbonat zugegeben, wobei man die Flotte erneut für 2 Stunden bis 6 Stunden, insbesondere für 4 Stunden, einwirken lässt. Anschließend wird der pH-Wert erneut auf 4,0 bis 4,2 eingestellt. Durch diese Schritte wird das Aldehyd fixiert.

[0058] Nach der Fixierung der vorgegerbten Haut und/oder des vorgegerbten Fells wird die Flotte verworfen und die vorgegerbte Haut und/oder das vorgegerbte Fell mit Wasser, insbesondere mit ca. 3000 mL Wasser, gewaschen.

[0059] Anschließend kann die vorgegerbte Haut und/oder das vorgegerbte Fell getrocknet und beispielsweise auf eine Dicke von 1,1 bis 1,3 mm gebracht werden.

Vergleichsversuche

[0060] Um die Qualität des hergestellten Leders im Vergleich zu Leder zu testen, das mittels einer konventionellen Methode mit dem Gerbstoff Glutaraldehyd (GA) hergestellt wurde, wurden Vergleichsversuche angestellt.

[0061] Die Verfahren wurden dabei analog zu den Beispielen 1 und 2 durchgeführt, mit der Ausnahme, dass das Acetal durch 4,5 Gew.-% Glutaraldehyd durch Zugabe einer wässrigen 20%igen GA-Lösung ersetzt wurde. Anschließend wurde die Farbe, Schrumpftemperatur und Spaltbarkeit (engl. shavability) nach ISO ermittelt.

Ergebnisse

[0062]

	Spaltbarkeit	Schrumpf temperatur	Farbe
Beispiel 1	2	78	2
Beispiel 2	3	76	2
GA Referenzprobe	3	75	2

(dabei bedeutet: 1 = sehr gut, 2 = gut, 3 = befriedigend, 4 = ausreichend)

[0063] Alle drei hergestellten Lederproben wurden zusammen mit einer Mischung aus folgenden Bestandteilen in einer drehbaren Trommel behandelt (Gew.-% bezogen auf Gewicht der Lederproben):

100 Gew.-% Wasser, 28 Gew.-% Sulfon Gerbstoff SELLATAN MBS gran und 12 Gew.-% Sulfon Gerbstoff SELLATAN HAT liq., 3 Gew.-% des Harzgebstoffes MAGNOPAL DP und jeweils 2 Gew.-% der Fettungs-Komponenten CORIPOL ALF und 2 Gew.-% CORIPOL ESA wurden hinzugegeben und in der Trommel inkubiert. Nach 3 Stunden wurde der pH auf 4,6 eingestellt. 2 Gew.-% des Farbstoffes SELLA FAST Orange 2GC wurde hinzugegeben und für 8 Stunden inkubiert. Anschließend wurde der pH-Wert durch Zugabe von Ameisensäure auf 4,0 eingestellt. Die Flüssigkeit wurde dann verworfen und das Leder einmal mit 300 Gew.-% Wasser gewaschen.

100 Gew.-% Wasser wurden auf eine Temperatur von 45°C eingestellt und 4 Gew.-% CORIPOL ALF und 8 Gew.-% CORIPOL ESA als Fettungs-Komponenten hinzugegeben.

[0064] Nach 60 Minuten Einwirkzeit wurde der pH-Wert auf 3,5 durch Zugabe von Ameisensäure eingestellt. Anschließend wurde das Leder zweimal mit 100 Gew.-% Wasser gewaschen und feucht über Nacht gelagert. Danach wurde das Leder vakuumgetrocknet. Nachdem das Leder dann gespannt wurde, wurde es wie nachfolgend aufgelistet bewertet:

EP 3 561 081 A1

	GA Referenzprobe	Beispiel 1	Beispiel 2
Fülle	0	0	0
Fülle im Bauchbereich	0	0	0
Weichheit	0	-0,5	-0,5
Millkorn	0	0	0
Farbe des crust	0	+0,5	+0,5
Gleichmäßigkeit	0	0	0
Griff	seidig	seidig	trocken

(dabei bedeutet: +2/-2 = signifikante Abweichung, +1/-1 = Abweichung, 0 = keine Abweichung)

Patentansprüche

1. Zusammensetzung zum Gerben von Häuten und/oder Fellen umfassend:

5 Gew.-% bis 95 Gew.-% eines Acetals eines aldehydischen Gerbstoffes,
0 Gew.-% bis 90 Gew.-% eines Lösungsmittels und
0,01 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-%, bis 5 Gew.-% einer pH-regulierenden Pufferkomponente.

2. Zusammensetzung zum Gerben von Häuten und/oder Fellen umfassend:

5 Gew.-% bis 95 Gew.-% eines Acetals eines aldehydischen Gerbstoffes,
0 Gew.-% bis 5 Gew.-% einer pH-regulierenden Pufferkomponente und
4 Gew.-% bis 90 Gew.-% eines Lösungsmittels.

3. Zusammensetzung zum Gerben von Häuten und/oder Fellen umfassend:

5 Gew.-% bis 95 Gew.-% eines Acetals eines aldehydischen Gerbstoffes,
0,01 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-%, bis 5 Gew.-% einer pH-regulierenden Pufferkomponente und
4 Gew.-% bis 90 Gew.-% eines Lösungsmittels.

4. Zusammensetzung nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Acetal eines aldehydischen Gerbstoffes ein Acetal von Formaldehyd, Propionaldehyd, Glutaraldehyd und/oder Glyoxal, insbesondere von Glutaraldehyd, ist.

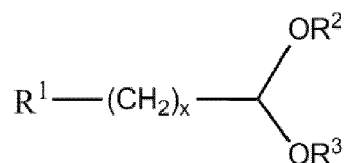
5. Zusammensetzung nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** eine Alkoholkomponente des Acetals eines aldehydischen Gerbstoffes Methanol, Ethanol, Diethylenglykol und/oder Triethylglykol ist, vorzugsweise Methanol ist.

6. Zusammensetzung nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zusammensetzung einen Anteil an Polyoxaalkylenglycol enthält, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe aus Polyoxaethylendiol, Polyoxa-1,2-propylendiol oder einer Mischung aus Polyoxaethylendiol und Polyoxa-1,2-propylendiol.

7. Zusammensetzung nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Acetal eines aldehydischen Gerbstoffes das Acetal nach Formel A und/oder Formel B ist, wobei:

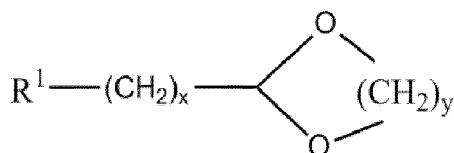
Formel A:

5



und
Formel B:

10



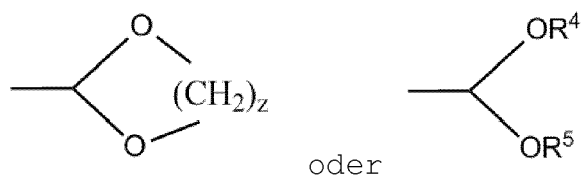
15

ist,
wobei

20

x = 0 bis 8,
y = 2 bis 6,
R¹ = -H, -CH₂, -CHO,

25



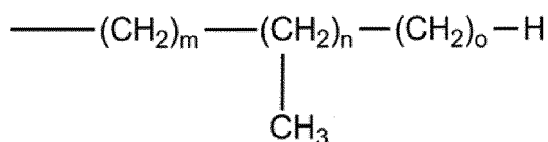
30

ist,
und
wobei

35

z = 2 bis 6 und
R², R³, R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander jeweils eines ausgewählt aus

40



und wobei

45

m = 0 bis 8,
n = 0 bis 8,
o = 0 bis 8 ist/sind.

50

8. Zusammensetzung nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Lösungsmittel eines ausgewählt aus der Gruppe aus Wasser, wasserlöslichen organischen Lösungsmitteln oder einer Mischung von Wasser und wasserlöslichen organischen Lösungsmitteln ist, insbesondere wobei das wasserlösliche organische Lösungsmittel Glycerin und/oder ein monoverethertes Polyoxaalkylenglycol, vorzugsweise mit einer Molekülmasse M_R von größer oder gleich 100 und/oder von kleiner oder gleich 2000, ist.

55

9. Zusammensetzung nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die pH-regulierende Pufferkomponente eine oder mehrere ausgewählt aus der Gruppe aus Carbonatpuffer, Boratpuffer und/oder Phosphatpuffer ist.

EP 3 561 081 A1

10. Verfahren zur Vorgerbung und/oder Nachgerbung von Häuten und/oder von Fellen, insbesondere von Blößen, in einer Flotte, umfassend die Schritte:

- Bereitstellen einer Haut und/oder eines Fells in einer Flotte mit einem pH-Wert zwischen 1 und 3,5,
- Zugabe einer Zusammensetzung nach einem der vorstehenden Ansprüche auf die Haut und/oder das Fell in der Flotte,
- Einwirken der in die Flotte zugegebenen Zusammensetzung auf die Haut und/oder das Fell in einem Gerbungsschritt,
- Einstellen des pH-Wertes der Flotte zwischen 3,8 und 5 zum Fixieren des aldehydischen Gerbstoffs in einem Fixierungsschritt.

11. Verfahren zur Vorgerbung und/oder Nachgerbung von Häuten und/oder von Fellen, insbesondere von Blößen, in einer Flotte, umfassend die Schritte:

- Bereitstellen einer Haut und/oder eines Fells in einer Flotte mit einem pH-Wert zwischen 1 und 10, insbesondere zwischen 5 und 10,
- Zugabe eines Acetals eines aldehydischen Gerbstoffes und/oder einer Zusammensetzung nach einem der vorstehenden Ansprüche auf die Haut und/oder das Fell in der Flotte,
- Einwirken des in die Flotte zugegebenen Acetals und/oder der in die Flotte zugegebenen Zusammensetzung auf die Haut und/oder das Fell in einem Penetrationsschritt,
- Einstellen des pH-Wertes der Flotte zwischen 1 und 3,6 in einem Aktivierungsschritt, wobei der aldehydische Gerbstoff freigesetzt wird,
- Einwirken des in der Flotte freigesetzten aldehydischen Gerbstoffs auf die Haut und/oder das Fell in einem Gerbungsschritt,
- Einstellen des pH-Wertes der Flotte zwischen 3,8 und 5 zum Fixieren des aldehydischen Gerbstoffs in einem Fixierungsschritt.

12. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Acetal eines aldehydischen Gerbstoffes ein Acetal von Formaldehyd, Propionaldehyd, Glutaraldehyd, Glyoxal und/oder eines gemäß Formel A und/oder Formel B, insbesondere von Glutaraldehyd, verwendet wird und/oder dass als Flotte eine wässrige Flotte verwendet wird.

13. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** als eine Alkoholkomponente des Acetals Methanol, Ethanol, Diethylenglykol und/oder Triethylglykol, vorzugsweise Methanol verwendet wird.

14. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein Anteil des zugegebenen Acetals bezogen auf ein Gesamtgewicht des Felles und/oder der Haut 0,25 Gew.-% bis 10 Gew.-% beträgt.

15. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** nach der Zugabe des Acetals der pH-Wert der Flotte auf 1 bis 2,5 eingestellt wird.

16. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** eine Temperatur der Flotte während der Gerbung zwischen 10°C und 50°C, insbesondere zwischen 20°C und 30°C, insbesondere 25°C, beträgt.

17. Leder, insbesondere vorgegerbtes Leder, hergestellt nach einem Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 16 und/oder durch Verwendung der Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 9.

18. Crust-Leder, insbesondere ein geschliffenes und/oder vollnarbiges Crust-Leders, hergestellt durch die Behandlung des Leders nach Anspruch 17 durch einen oder mehrere der Schritte ausgewählt aus der Gruppe aus Nachgerbung, Fettung, Füllung und/oder Färbung.

19. Verwendung des Leders nach Anspruch 17 und/oder des Crust-Leders nach Anspruch 18 zur Herstellung zugerichteter Leder, insbesondere zur Herstellung eines Automobil-, Möbel-, Bekleidungs-, Handschuh-, Lederwaren-, Flugzeug-, Futter- und/oder Schuhoberleder-Artikels.



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 19 16 7730

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	DE 38 11 267 C1 (SCHILL & SEILACHER GMBH & CO) 18. Mai 1989 (1989-05-18) * Seite 1, Zeilen 3-5 * * Seite 2, Zeile 1 - Seite 3, Zeile 68 * * Ansprüche 1-3; Beispiele 1,2 * -----	1-19	INV. C14C3/16
X	DE 22 27 598 A1 (BASF AG) 3. Januar 1974 (1974-01-03) * Seite 1, Absatz 2 - Seite 3, Absatz 1 * * Beispiel 1 * -----	1-19	
X	US 2 941 859 A (FEIN MARTIN L ET AL) 21. Juni 1960 (1960-06-21) * Spalte 2, Zeile 37 - Spalte 3, Zeile 24 * * Beispiel 28 * -----	1-19	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			C14C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 17. September 2019	Prüfer Neugebauer, Ute
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 19 16 7730

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

17-09-2019

10	Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
15	DE 3811267	C1	18-05-1989	AR 240481 A1	30-04-1990
				BR 8901557 A	21-11-1989
				DE 3811267 C1	18-05-1989
				ES 2012697 A6	01-04-1990
				FR 2629471 A1	06-10-1989
				GB 2217731 A	01-11-1989
				IT 1231549 B	17-12-1991
				JP 2848841 B2	20-01-1999
20				JP H01292100 A	24-11-1989
				KR 890016185 A	28-11-1989
				US RE34986 E	04-07-1995
				US 5011499 A	30-04-1991
25				DE 2227598	A1
	US 2941859	A	21-06-1960	KEINE	
30					
35					
40					
45					
50					
55					

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- US 2885443 A [0012] [0049]
- US 4448977 A [0012] [0049]