Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

Veröffentlichungsnummer: **0 428 481 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **90810849.1**

51 Int. Cl.⁵: **C14C 3/22, C14C 3/02**

22 Anmeldetag: **06.11.90**

30 Priorität: **13.11.89 CH 4070/89**

71 Anmelder: **CIBA-GEIGY AG**
Klybeckstrasse 141
CH-4002 Basel(CH)

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
22.05.91 Patentblatt 91/21

72 Erfinder: **Lauton, Alain, Dr.**
Rue de Baerenfels 8
F-68300 Saint-Louis(FR)

84 Benannte Vertragsstaaten:
CH DE ES FR GB IT LI NL

54 **Mittel zur Behandlung von Leder und Pelzen.**

57 Es werden ein Mittel zur Behandlung von Leder und Pelzen, enthaltend (A) ein anionisches aromatisches Syntan und (B) ein Polymerisat und/oder Copolymerisat einer ungesättigten C₃-C₅-Mono-oder Dicarbonsäure und/oder deren Hydroxyverbindungen, ein Verfahren zur Herstellung von Wet-white-Leder und -Pelzen sowie die Verwendung des Mittels für besagte Herstellung beschrieben.

EP 0 428 481 A1

MITTEL ZUR BEHANDLUNG VON LEDER UND PELZEN

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Mittel zur Behandlung von Leder und Pelzen, ein Verfahren zur Behandlung dieser Materialien sowie die Verwendung der Mittel zur Herstellung von Wet-white Leder und Pelzen.

Bei der Herstellung von Leder fallen nach dem Chromgerben grosse Mengen Lederabfälle an, die aus dem Schneiden der nassen Wet-blue Leder herrühren. Diese Wet-blue Abfälle sind reich an Chromsalzen, deren Beseitigung ein grosses Problem darstellen. Die Herstellung von Wet-white Leder nimmt deshalb ständig an Bedeutung zu. Bei der Herstellung dieser Leder werden Aluminiumsalze eingesetzt, welche vor der Chromgerbung mittels einer sauren Behandlung zum grössten Teil noch entfernt werden müssen.

Es wurden nun Mittel gefunden, mit welchen diese saure Behandlung vermieden werden kann.

Das erfindungsgemässe Mittel ist dadurch gekennzeichnet, dass es

(A) ein anionisches aromatisches Syntan und
(B) ein Polymerisat und/oder Copolymerisat einer ungesättigten C₃-C₅-Mono- oder Dicarbonsäure und/oder deren Hydroxyverbindungen enthält.

Als anionische aromatische Syntane sind zu erwähnen, die Kondensationsprodukte aus sulfonierten Vorprodukten mit Formaldehyd oder Formaldehyd und Harnstoff sowie die nicht kondensierten sulfonierten Vorprodukte, wie z.B.

(I) Formaldehyd-Kondensationsprodukte von 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfonen mit (Hydroxy)arylsulfonsäuren,

(II) Umsetzungsprodukt aus Phenol und einem Sulfonierungsmittel, wobei das Molverhältnis (Phenol):(SO₃) (1):(1,1-2,2) beträgt

(III) Kondensationsprodukte aus 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon und sulfoniertem 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon mit Formaldehyd oder Formaldehyd und Harnstoff, und

(IV) Formaldehyd-Kondensationsprodukte aus Diarylethersulfonsäure und 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon.

Die Kondensationsprodukte der Typen (I), (III) und (IV) sind z.B. aus Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie Bd. 16, (4), 140 (1979) bekannt und können nach den in den dort angegebenen Referenzen beschriebenen Verfahren hergestellt werden. Die Herstellung kann auch unter einem Schutzgas, wie Stickstoff, Helium und Kohlendioxid ausgeführt werden.

Das Umsetzungsprodukt des Typs (II) und dessen Herstellung sind aus EP-A-0245205 bekannt

Bevorzugte anionische aromatische Syntane, als Komponente (A), sind jene der Gruppen (I) und

(IV), wobei als (Hydroxy)arylsulfonsäure, sulfoniertes (Hydroxy)-naphthalin und sulfoniertes Xylol (als technisches Gemisch), und als Diarylethersulfonsäure, sulfonierter Ditolylother bevorzugt sind.

Als Komponente (B) sind solche Polymerisate und Copolymerisate der (Meth)acrylsäure, Maleinsäure, Itakonsäure und/oder deren Hydroxyverbindungen zu erwähnen, welche ein Molekulargewicht von 1000 bis 30000, besonders 2000 bis 15000 aufweisen. Diese Polymerverbindungen können nach an sich bekannter Weise hergestellt werden (vgl. z.B. E. Müller, Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band 14/I, 1961, 1010-1080 und Band 14/II, 1963, 631-633 und 705-713; Kirk-Othmer (3.) Band 20, 216-219 und FR-A-2 463 810).

Das Gewichtsverhältnis vom anionischen aromatischen Syntan zu Komponente (B) beträgt zweckmässigerweise 1:0,03 bis 2,2, vorzugsweise 1:0,05 bis 2,0.

Das erfindungsgemässe Mittel kann zusätzlich eine gesättigte Mono- oder Dicarbonsäure mit insgesamt 1 bis 8 C-Atomen, wie die Ameisen-, Essig-, Propion-, n-Butter-, Isobutter-, n-Valerian-, Trimethylessig-, Capron-, n-Heptyl-, Capryl-, Oxal-, Malon-, Bernstein-, Glutar-, Adipin-, Pimelin- und Korksäure enthalten. Das Gewichtsverhältnis der Komponente (A) zu dieser Säure [Komponente (C)] beträgt 1:0 bis 0,08, vorzugsweise 1:0 bis 0,05.

Das erfindungsgemässe Mittel kann noch als fakultative Komponente (D) ein Sequestrieremittel wie das Tetranatriumsalz der Ethylendiamintetraessigsäure und das neutrale oder saure Natriumpyrophosphat, in einem Gewichtsverhältnis Komponente (A) zu Komponente (D) von 1:0 bis 0,08, vorzugsweise 1:0 bis 0,05, enthalten. Die fakultative Komponente (D) wirkt als Komplexmierungsmittel und wird in der Zusammensetzung vorzugsweise bei einem eisenfreien Behandlungsmittel mitverwendet, sofern der Eisengehalt des bei der Herstellung der Komponente (A) eingesetzten Oleums relativ hoch ist.

Das erfindungsgemässe Mittel kann zum Vorgerben von Leder oder zum Gerben von Pelzen (Fellen) verwendet werden. Somit stellt ein Verfahren zur Herstellen von Wet-white-Leder und -Pelzen einen weiteren Erfindungsgegenstand dar.

Das Verfahren zur Herstellung von Wet-white-Leder und -Pelzen ist dadurch gekennzeichnet, dass man diese Materialien nach dem Pickeln in Gegenwart eines wasserlöslichen Chrom-, Aluminium-, Eisen- oder Zirkoniumsalzes oder eines Gemisches davon mit einem erfindungsgemässen Mittel behandelt.

Die einsetzbaren Salze sind gebrauchsfertige

Gerbesalze und sind in der einschlägigen Fachliteratur beschrieben. Als Beispiele solcher Salze sei basisches Chrom(III)-chlorid oder -sulfat, ein Chromalaun, gegebenenfalls basisches Aluminiumchlorid oder -sulfat, ein Alaun, Eisen(III)-chlorid oder -sulfat, Zirkonoxychlorid und Zirkoniumsulfat genannt. Auch Gemische der genannten Chrom- und Aluminiumsalze können gut eingesetzt werden. Bevorzugt sind indessen $[\text{CrCl}_2(\text{OH}_2)_4]\text{Cl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]\text{Cl}_3$, $\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$, $\text{Cr}_2(\text{OH})_4\text{SO}_4$, $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{SO}_4$, $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$, $\text{Al}(\text{OH})\text{Cl}_2$, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Zr}(\text{OH})_2\text{SO}_4$, $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

Im Vordergrund des Interesses stehen die Aluminiumsalze und besonders das Aluminiumsulfat $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$. Das Gewichtsverhältnis, erfindungsgemässes Mittel (als Trockensubstanz) zu Aluminiumsalz (als Al_2O_3), beträgt 1:0,08 bis 1,5, vorzugsweise 1:0,1 bis 1,0.

Erfindungsgemässe Mittel, die kein der genannten Salze enthalten, können auch als Nachgerbestoffe mit gut füllenden und weichmachenden Eigenschaften verwendet werden.

Hierbei geht man nach konventionellen Methoden so vor, dass man gepickelte Blösse oder Pelze (Felle) mit einer wässrigen Lösung behandelt, welche das erfindungsgemässe Mittel enthält, und anschliessend das so erhaltene Wet-white-Material auf übliche Weise mit vegetabilen oder synthetischen Gerbstoffen oder Chromgerbstoffen gegerbt wird. In der Regel werden auf 100 Gewichtsteile Blösse bzw. Fell 100 bis 200, vorzugsweise 100 bis 150 Gewichtsteile Wasser und 3 bis 30 Gewichtsteile des wässrigen erfindungsgemässen Mittels eingesetzt. Man erhält Wet-white-Materialien mit einer Schrumpfungstemperatur von 60 bis 75 °C, einer guten Lichtechtheit und eine helle Eigenfarbe.

Da die erfindungsgemässen Mittel sich besonders gut zur Herstellung von Wet-white-Leder und -Pelzen eignen, stellt deren Verwendung zu diesem Zweck einen weiteren Erfindungsgegenstand dar.

Bei der Herstellung des erfindungsgemässen Mittels wird im allgemeinen so verfahren, dass man eine wässrige Lösung der Komponente (A) gegebenenfalls mit den Komponenten (C) und (D) und anschliessend mit der Komponente (B) vermischt.

Bevorzugt enthalten die erfindungsgemässen wässrigen Mittel 64 bis 76 Gew.% der Komponente (A), 18 bis 36 Gew.% der Komponente (B), 0 bis 7 Gew.% der Komponente (C), 0 bis 4 Gew.% der Komponente (D) und ad 100 Gew.% Wasser.

Die so erhaltenen Mittel sind flüssig und sind gut lagerstabil. Sie können aber gegebenenfalls getrocknet werden.

Die in den nachfolgenden Vorschriften und Beispielen angegebenen Prozente und Teile beziehen

sich auf das Gewicht.

Herstellungsvorschriften

5

Vorschrift A

10

100 Teile des Sulfonierungsgemisches, erhalten durch mehrstündiges Erhitzen von 520 Teilen Naphthalin und 560 Teilen konzentrierter Schwefelsäure auf 140 bis 160 °C bis zur Wasserlöslichkeit, werden mit 56 Teilen eines Dihydroxydiphenylsulfons, erhalten durch 3-stündiges Erhitzen von 540

15

20

15 Teilen Phenol und 180 Teilen 60 %igem Oleum auf 170 bis 180 °C und Abdestillieren des überschüssigen Phenols, und 50 Teilen Wasser und 29 Teilen Formaldehyd (37 %ig) 1 Stunde lang auf 105 bis 110 °C erhitzt. Das erhaltene Produkt wird anschliessend mit Ammoniak schwach sauer gestellt. Man erhält eine wasserlösliche klare Lösung die ein Trockengehalt von 51 % besitzt.

25

Vorschrift B

30

Man verfährt wie in Vorschrift A angegeben, setzt jedoch 31 Teile eines Dihydroxydiphenylsulfons ein. Man erhält eine klare wasserlösliche Lösung die ein Trockengehalt von 47 % besitzt.

35

Vorschrift C

40

100 Teile des Sulfonierungsgemisches, erhalten durch mehrstündiges Erhitzen von 160 Teilen Xylolgemisch und 240 Teilen konzentrierter Schwefelsäure auf 130 bis 135 °C bis zur Wasserlöslichkeit, werden mit 40 Teilen eines Dihydroxydiphenylsulfons, 32 Teilen Wasser und 35 Teilen Formaldehyd [37 %ig] 3 Stunden lang auf 100 bis 105 °C erhitzt. Das erhaltene Produkt wird anschliessend mit Ammoniak schwach sauer gestellt. Man erhält eine wasserlösliche klare Lösung die ein Trockengehalt von 60 % besitzt.

45

Herstellungsbeispiele

50

Beispiel 1:

55

Zu einer Lösung aus 200 Teilen des gemäss Vorschrift A hergestellten phenolischen Gerbstoffes werden 10 Teile Glutarsäure, 5 Teile Tetranatriumsalz der Ethylendiamintetraessigsäure und 100 Teile einer 30 %igen wässrigen Polymethacrylsäure mit einem Molekulargewicht von 9000 zugegeben. Man erhält 315 Teile einer dickflüssi-

gen, hellbraunen, gut fließbaren Lösung, die nach 3-monatiger Lagerung homogen ist, d.h. keinerlei Trübungen oder Ausflockungen aufweist.

Beispiel 2:

Zu einer Lösung aus 200 Teilen des gemäss Vorschrift B hergestellten phenolischen Gerbstoffes werden 9 Teile 85 %iger Ameisensäure und 200 Teile 30 %iger wässriger Polymethacrylsäure mit einem Molekulargewicht von 5000 zugegeben. Man erhält 409 Teile einer dickflüssigen, braunen, gut fließbaren Lösung, die nach 3-monatiger Lagerung homogen ist.

Beispiel 3:

Zu einer Lösung aus 200 Teilen des gemäss Vorschrift B hergestellten phenolischen Gerbstoffes werden 100 Teile einer aus einem Monomeranteil von 70 % Methacrylsäure und 30 % Acrylsäure hergestellten 35 %igen Polymethacrylsäure vom Molekulargewicht 10000 gegeben. Man erhält 300 Teile einer dickflüssigen, braunen Lösung, die nach 3-monatiger Lagerung homogen ist.

Beispiel 4:

Zu einer Lösung aus 200 Teilen des gemäss Vorschrift C hergestellten phenolischen Gerbstoffes werden 10 Teile einer 85 %igen Ameisensäure und 60 Teile einer 50 %igen wässrigen Polyacrylsäure vom Molekulargewicht 5000 gegeben. Man erhält 270 Teile einer dickflüssigen, braunen, gut fließbaren Lösung, die nach 3-monatiger Lagerung homogen ist.

Beispiel 5

Zu 200 Teilen eines Dihydroxydiphenylsulfons, erhalten durch 3-stündiges Erhitzen von 540 Teilen Phenol und 180 Teilen 60%igem Oleum auf 170 bis 180 °C und Abdestillieren des überschüssigen Phenols, werden 200 Teile einer 30%igen wässrigen Lösung des Natriumsalzes einer Polymethacrylsäure vom Molekulargewicht 9200 gegeben. Nach der Trocknung des erhaltenen Produkts erhält man 260 Teile eines braunen Pulvers.

Anwendungsbeispiele

Beispiel 1:

100 Teile einer gepickelten Kalbsblösse [pH der Flotte 3,5] werden mit 100 Teilen Wasser und 6 Teilen des gemäss Herstellungsbeispiel 2 hergestellten Mittels während 3 bis 4 Stunden bei 20 °C in rollendem Fass behandelt. Anschliessend werden noch 2 Teile einer 65 %igen basischen Aluminiumsulfatlösung (22 % Al₂O₃) zugegeben und weitere 6 Stunden behandelt. Man erhält ein Wet-white-Leder, das gelagert, abgewelkt und gewalzt werden kann. Seine Schrumpfungstemperatur liegt bei ca. 70 °C. In gleicher Weise hergestellte Wet-white-Leder können wahlweise mit vegetabilen und synthetischen Gerbstoffen oder mit Chromgerbstoffen nachgegerbt werden.

Beispiel 2:

Man vertährt wie in Beispiel 1 beschrieben, verwendet jedoch 6 Teile des gemäss Herstellungsbeispiel 4 angefertigten Mittels anstatt 6 Teilen des Mittels gemäss Herstellungsbeispiel 2. Man erhält ein Wet-white-Leder mit guter Lichtechtheit und einer Schrumpfungstemperatur von ca. 70 °C.

Beispiel 3:

100 Teile eines gepickelten Wollschaffelles werden in einer Flotte aus 1000 Teilen Wasser, von 20-35 °C und 5° Bé, und 5 bis 10 Teilen eines elektrolytstabilen Fettungsmittels 1 Stunde lang behandelt und dann mit 20 Teilen des gemäss Herstellungsbeispiel 2 angefertigten Mittels und 2 Teilen einer 65 %igen basischen Aluminiumsulfatlösung (22 % Al₂O₃) über Nacht in der Flotte behandelt. Danach wird der pH-Wert mit Soda auf 3,5-3,8 eingestellt. Nach 2 Stunden wird gespült, getrocknet und wie üblich fertiggestellt. Das so behandelte Wollschaffell besitzt eine Schrumpfungstemperatur von ca. 65 °C, ist weich und hat eine weisse, natürliche Eigenfarbe.

Beispiel 4

100 Teile einer gepickelten Kalbsblösse [pH der Flotte 3,5] werden mit 100 Teilen Wasser, 6 Teilen 85%iger Ameisensäure und 7 Teilen des gemäss Herstellungsbeispiel 5 hergestellten Mittels während 6 Stunden bei 30 °C in rollendem Fass behandelt. Man erhält ein Wet - White Leder, das gelagert, abgewelkt und gewalzt werden kann. Seine Schrumpfungstemperatur liegt bei ca. 69 °C.

Ansprüche

1. Mittel zur Behandlung von Leder und Pelzen, dadurch gekennzeichnet, dass es (A) ein anionisches aromatisches Syntan und (B) ein Polymerisat und/oder Copolymerisat einer ungesättigten C₃-C₅-Mono- oder Dicarbonsäure und/oder deren Hydroxyverbindungen enthält.

2. Mittel gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es als Komponente (A) Formaldehyd-Kondensationsprodukte von 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfonen mit (Hydroxy)-arylsulfonsäuren oder Formaldehyd-Kondensationsprodukte aus Diarylethersulfonsäuren und 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon enthält.

3. Mittel gemäss einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass es als Komponente (B) ein Polymerisat und/oder Copolymerisat der (Meth)acrylsäure, Maleinsäure, Itakonsäure und/oder deren Hydroxyverbindungen enthält.

4. Mittel gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3, worin die Komponente (B) ein Molekulargewicht von 1000 bis 30000 aufweist.

5. Mittel gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich eine Mono- oder Dicarbonsäure mit insgesamt 1 bis 8 C-Atomen enthält.

6. Mittel gemäss einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich ein Sequestriermittel enthält.

7. Mittel gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es die Komponenten (A) und (B) in einem Gewichtsverhältnis (A):(B) von 1:0,03 bis 2,2 enthält.

8. Mittel gemäss einem der Ansprüche 1 bis 7, worin die Komponente (A) ein Kondensationsprodukt aus Naphthalinsulfonsäure, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon und Formaldehyd ist.

9. Mittel gemäss einem der Ansprüche 1 bis 7, worin die Komponente (A) ein Kondensationsprodukt aus einem sulfonierten technischen Xylolgemisch, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon und Formaldehyd ist.

10. Mittel gemäss einem der Ansprüche 1 bis 7, worin die Komponente (A) ein Kondensationsprodukt aus einem sulfonierten Ditolylother, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon und Formaldehyd ist.

11. Verfahren zur Herstellung von Wet-white-Leder und -Pelzen, dadurch gekennzeichnet, dass man diese Materialien nach dem Pickeln in Gegenwart eines wasserlöslichen Chrom-, Aluminium-, Eisen- oder Zirkoniumsalzes oder eines Gemisches davon mit einem Mittel gemäss Anspruch 1 behandelt.

12. Verfahren gemäss Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Behandlung in Gegenwart eines Aluminiumsalzes erfolgt.

13. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 11 und 12, worin das Mittel gemäss Anspruch 1 und das Aluminiumsalz (als Al₂O₃) in einem Gewichts-

verhältnis Mittel:Salz von 1:0,08 bis 1,5 verwendet werden.

14. Verwendung des Mittels gemäss einem der Ansprüche 1 bis 10 zur Herstellung von Wet-white-Leder und -Pelzen.

15. Die nach dem Verfahren gemäss Anspruch 11 hergestellten Wet-white-Leder und -Pelze.

Patentanspruch für folgenden Vertragsstaat: ES,

1. Verfahren zur Herstellung von Wet-white-Leder und -Pelzen, dadurch gekennzeichnet, dass man diese Materialien nach dem Pickeln in Gegenwart eines wasserlöslichen Chrom-, Aluminium-, Eisen- oder Zirkoniumsalzes oder eines Gemisches davon mit einem Mittel behandelt, das

(A) ein anionisches aromatisches Syntan und (B) ein Polymerisat und/oder Copolymerisat einer ungesättigten C₃-C₅-Mono- oder Dicarbonsäure und/oder deren Hydroxyverbindungen enthält.

2. Verfahren gemäss Anspruch 1, worin als Komponente (A) Formaldehyd-Kondensationsprodukte von 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfonen mit (Hydroxy)-arylsulfonsäuren oder Formaldehyd-Kondensationsprodukte aus Diarylethersulfonsäuren und 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon verwendet wird.

3. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 und 2, worin als Komponente (B) ein Polymerisat und/oder Copolymerisat der (Meth)acrylsäure, Maleinsäure, Itakonsäure und/oder deren Hydroxyverbindungen verwendet wird.

4. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3, worin die Komponente (B) ein Molekulargewicht von 1000 bis 30000 aufweist.

5. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4, worin zusätzlich eine Mono- oder Dicarbonsäure mit insgesamt 1 bis 8 C-Atomen verwendet wird.

6. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 5, worin zusätzlich ein Sequestriermittel verwendet wird.

7. Verfahren gemäss Anspruch 1, worin die Komponenten (A) und (B) in einem Gewichtsverhältnis (A):(B) von 1:0,03 bis 2,2 verwendet werden.

8. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 7, worin als Komponente (A) ein Kondensationsprodukt aus Naphthalinsulfonsäure, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon und Formaldehyd verwendet wird.

9. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 7, worin als Komponente (A) ein Kondensationsprodukt aus einem sulfonierten technischen Xylolgemisch, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon und Formaldehyd verwendet wird.

10. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 7, worin als Komponente (A) ein Kondensationsprodukt aus einem sulfonierten Ditolylother, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon und Formaldehyd verwendet wird.

11. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Behandlung in Gegenwart eines Aluminiumsalzes erfolgt.

12. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 11, worin das Mittel gemäss Anspruch 1 und das Aluminiumsalz (als Al_2O_3) in einem Gewichtsverhältnis Mittel:Salz von 1:0,08 bis 1,5 verwendet werden.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

6

EP 90810849.1

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			EP 90810849.1
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.')
D, A	ULLMANNS ENCYKLOPÄDIE DER TECHNISCHEN CHEMIE, Band 16, Verlag Chemie-Weinheim-New York * Seiten 137-141 * --	1	C 14 C 3/22 C 14 C 3/02
D, A	METHODEN DER ORGANISCHEN CHEMIE (HOUBEN-WEYL), Band XIV/2", 1963, Georg Thieme Verlag, Stuttgart * Seiten 631-635, 705-713 * --	1	
D, A	<u>EP - A2/A3 - 0 245 205</u> (CIBA-GEIGY AG) * Zusammenfassung * --	1, 11	
A	<u>EP - A - 0 077 495</u> (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) * Seite 1 * -----	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.')
			C 14 C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort WIEN		Abschlußdatum der Recherche 01-02-1991	Prüfer HEIN
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN		E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet		D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie		L : aus andern Gründen angeführtes Dokument	
A : technologischer Hintergrund			
O : mündliche Offenbarung			
P : Zwischenliteratur		& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze			