

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 808 908 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

26.11.1997 Patentblatt 1997/48

(51) Int. Cl.⁶: **C14C 3/08**

(21) Anmeldenummer: **97108292.0**

(22) Anmeldetag: **22.05.1997**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT DE ES FR GB IT NL PT SE

(30) Priorität: **25.05.1996 DE 19621219**

(71) Anmelder: **SÜDLEDER GmbH & Co.**

D-95111 Rehau (DE)

(72) Erfinder:

- **Sommer, Klaus, Prof. Dr.**
67098 Bad Dürkheim (DE)

• **Anders, Frank, Dr.**

01159 Dresden (DE)

• **Haner, Artur, Dipl.-Ing.**

95111 Rehau (DE)

• **Pöppel, Peter, Dipl.-Ing. (FH)**

95145 Oberkotzau (DE)

(74) Vertreter:

Matschkur, Götz, Lindner

Patent- und Rechtsanwälte

Dr.-Kurt-Schumacher-Strasse 23

90402 Nürnberg (DE)

(54) **Leder und dessen Herstellung**

(57) Weißes, lichtbeständiges Leder, welches zwei Arten von α -Aminoalkylbindungen zum Phosphoratom eines Phosphanoxyds, nämlich über die Aminogruppen des Collagens und zum anderen über die im Gerbprozeß eingebrachten Aminverbindungen, enthält und hohe Schrumpftemperaturen aufweist, und Verfahren zu seiner Herstellung.

EP 0 808 908 A1

Beschreibung

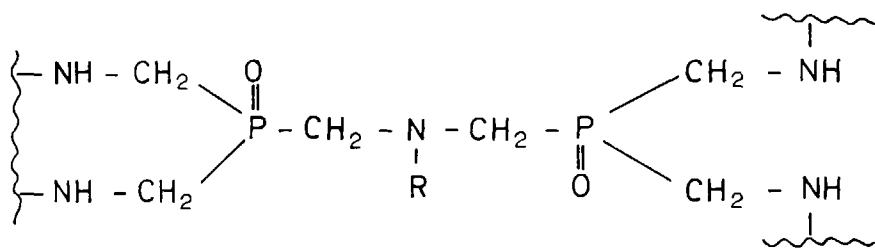
Der größte Teil des zur Zeit weltweit hergestellten Leders wird durch Chromgerbung erhalten, ein relativ kleiner Anteil wird vegetabil gegerbt. Chromgegerbtes Leder zeigt eine hellblaue bis blaugrüne Färbung, während vegetabil gegerbte Leder beige bis braun gefärbt sind. Reinweiße, lichtbeständige Leder werden in der Praxis vornehmlich durch Gerben mit synthetischen Weißgerbstoffen hergestellt, deren Gerbwirkung ähnlich den pflanzlichen Gerbstoffen auf phenolischen Hydroxylgruppen beruht. Diese Weißgerbstoffe werden als Nachgerbstoffe der Chromgerbung eingesetzt, so daß derartige Leder im Prinzip Chromleder sind. Andere Weißgerbstoffe, z.B. auf Zirkon- und Aluminium-Basis, besitzen in der Praxis nur geringe Bedeutung. Neuerdings werden Aluminiumgerbstoffe zur reversiblen Vorgerbung verwendet, um nach Dickenegalisierung und Beschneiden der Rohleder nur ausschließlich die spätere Fertigledersubstanz chromgerben zu müssen. Chromgegerbte Leder sind bekanntermaßen im Hinblick auf die Entsorgung in letzter Zeit in Mißkredit geraten. Die Schwermetalbelastung von Abwässern aus Chromlederfabriken stellt auch nach dem derzeitigen Stand der Technik ein ökologisches Problem dar.

In der US-Patentschrift 2 992 879 wird ein Verfahren zur Herstellung von hellen Ledern durch Gerben mit Tetrakis-(hydroxymethyl) phosphonium-chlorid und Phenolen beschrieben. So hergestelltes Leder zeigt deutlichen Geruch nach Phosphan und den eingesetzten Phenolen, was auf recht labile Bindungsverhältnisse hintweist. Die US-Patentschrift 2 993 744 beschreibt ein Gerbverfahren zur Erzeugung weißen Leders, bei welchem Umsetzungsprodukte von Tetrakis-(hydroxymethyl) phosphonium-chlorid mit Amylaminen, Diethanolamin oder Melamin als Gerbmittel benutzt werden. Auch diese Leder weisen beachtliche Nachteile auf. Selbst nach mehrfachem Spülen ist deutlich Amingeruch wahrnehmbar. Außerdem können nach mehrfacher Extraktion mittels Wasser in diesem beträchtliche Mengen von Tris-(hydroxymethyl)-phosphanoxyd nachgewiesen werden. Versuche mit geringeren Aminmengen ergaben noch mehr Tris-(hydroxymethyl)phosphanoxyd (THPO) im Extrakt sowie schwächere Gerbeffekte. Dies ist zu erwarten, wenn man davon ausgeht, daß Alkalien höherer Basizität - und dazu gehören die obengenannten Amine - unter Chlorid- und Formaldehyd-Abspaltung zur Bildung von Tris-(hydroxymethyl)-phosphan-oxyd führen, das infolge seiner geringen Reaktivität nur schwaches Gerbvermögen zeigt. Beispielsweise wird in Can.J.Chem. 49, (1971) 3581 darauf hingewiesen, daß Tetrakis-(hydroxymethyl) phosphonium-chlorid von Triethylamin teilweise in das Hydroxyd umgewandelt wird, während zwei weitere phosphorhaltige Produkte entstehen, von denen eines sicher Tris-(hydroxymethyl)-phosphoniumoxyd ist. In ähnlicher Weise dürften die Amylamine und Diethanolamin wirken und das Phosphoniumchlorid in wenigergerbende Produkte umwandeln. Natronlauge führt nach J.Am.Chem. Soc. 85, (1963) 79 ebenfalls zur Spaltung des Phosphoniumchlorids unter Bildung von Tris(hydroxymethyl)-phosphan-oxyd neben Formaldehyd- und Wasserstoffentwicklung. Infolge der Zersetzung werden sich die erwünschten Bindungen mit Collagen nur in untergeordnetem Maße ausbilden und die eigentliche Gerbwirkung durch entstehenden Formaldehyd erzielt. Die Praxis beweist diesen Schluß, indem solche Leder flach, leer und blechern wirken. Eine Nacharbeit gemäß den Literaturstellen zeigt die typischen Eigenschaften der Formaldehydgerbung.

Es wurde nun gefunden, daß die geschilderten Nachteile dadurch behoben werden können, daß man die Haut mit neutralen bis sauren Mischungen - mit pH-Werten zwischen 1 und 5, vorzugsweise zwischen 2,5 und 3,5 - aus Hydroxyalkylphosphonium-Salzen und Stickstoffverbindungen imprägniert und nach entsprechender Einwirkungsdauer des Gerbmittels den pH durch Zugabe schwacher Basen wie z.B. Ammoniak, Aminen, Alkali-acetat, -hydrogencarbonat, -carbonat oder -carboxylaten bis etwa maximal pH = 8 anhebt. Dies hat zur Folge, daß sich zweierlei Arten von α -Aminoalkyl-Bindungen zu Phosphoraten ausbilden, nämlich einmal über die Aminogruppen des Collagens und zum anderen über die in den Gerbprozeß eingebrachten Aminverbindungen. Das dargestellte Verfahren führt zu Leder mit hohen Festigkeitseigenschaften.

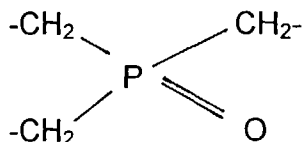
Gegenstand der Erfindung sind daher Gerbverfahren zur Erzeugung von hellem Leder, und so hergestelltes Leder, gekennzeichnet durch einen Gehalt von zwei Arten von α -Aminoalkylphosphan-Gruppen, die auf oben beschriebene Verfahrensweise erhalten werden.

Ziel aller Gerbverfahren ist die Vernetzung der Polymerketten des Collagens der Häute, um die Festigkeit zu erhöhen und das Quellvermögen zu erniedrigen. Bei pflanzlichen Gerbstoffen erfolgt die Vernetzung durch Reaktion der Aminogruppen mit den Phenolgruppen der Gerbstoffe. Bei Chrom-, Aluminium- und Zirkonium-Gerbstoffen entstehen - neben der Bildung von Komplexbindungen zwischen $-NH_2$ bzw. $-CO$ -Gruppen und den Metallen - Ionenbindungen zwischen Metallionen und Carboxylgruppen des Collagens. Die Patentanmeldung beschäftigt sich mit der Vernetzung der Proteine durch Ausbilden von Atombindungen bei der Reaktion von Hydroxyalkyl-phosphoniumsalzen mit den NH_2 -Gruppen des Collagens und zusätzlich eingebrachten Aminogruppen. Dies kann vereinfacht so dargestellt werden:



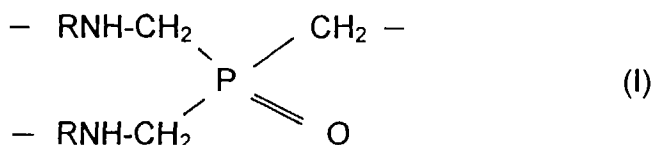
dabei ist z.B. $\text{R} = (-\text{H})$, und \sim repräsentiert ein Collagen
 $\text{R} = (-\text{CH}_3)$
 $\text{R} = (-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2)$.

Bei der Gerbereaktion, d.h. bei pH-Anhebung bildet sich aus dem Phosphoniumchlorid $(\text{HOCH}_2)_4 \text{PCl}$ eine Phosphanoxyd-Struktur

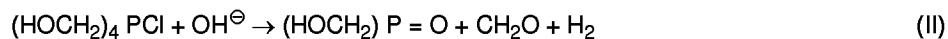


Damit die Bindung an das Collagen- NH_2 erfolgen kann, ist es notwendig, daß die Phosphoniumverbindung sich an dieser Stelle der gewünschten Reaktion befindet, wenn die pH Anhebung erfolgt.

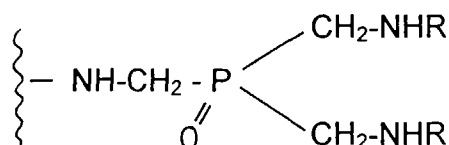
In der US-Anmeldung 2 993 744 erfolgt die Umsetzung mit Aminen außerhalb der Haut, es bildet sich unter dem Einfluß der Alkalität ebenfalls ein Phosphanoxyd (Spalte 3, 10 + 20 + 35)



Gleichzeitig laufen Nebenreaktionen ab, wie z.B.



Weder I noch II können, da die OH-Gruppen in diesen Verbindungen sehr reaktionsträge sind, mehr gerbend wirken. Das Phosphanoxyd gemäß (I) kann auch keine Vernetzungsreaktion mehr eingehen, sondern nur noch an einer Stelle an das Collagen addiert werden, ohne daß irgendwelche Verbrückungen entstehen.



z.B. R = C₅H₁₁-

Um die gewünschte Vernetzung mit Collagen zu erzielen, wird erfindungsgemäß erst bei niedrigem pH-Wert imprägniert, so daß die Hydroxyalkylphosphoniumverbindung unverändert zusammen mit den Aminsalzen in die Haut eindringen kann. Die pH-Anhebung bringt dann die Vernetzung zwischen Aminogruppen des Collagens und zusätzlich eingebrachten Aminogruppen über die Phosphorverbindung.

Als Phosphonium-Verbindung eignen sich alle Salze wie z.B. die Chloride, Sulfate, Phosphate, Formiate, Oxalate, und Acetate, wie man sie durch Umsetzen von Phosphan, Methyl-, Ethyl-, Phenyl-, Tolyphosphan sowie Diphosphinmethan, -ethan, -methylethan, -propan, -butane, -pentane und -hexane in bekannter Weise in Gegenwart der entsprechenden Säuren oder aus den jeweiligen Phosphoniumhydroxyden mit den gewünschten Säuren sowie deren Mischungen erhält. Für die Erzeugung der eingesetzten Phosphoniumverbindungen geeignete Aldehyde sind: Formaldehyd, Acetaldehyd, Benzaldehyd, Phthal-dialdehyd, Dialdehyd-Stärken und bevorzugt Glyoxal, Methylglyoxal, Succin-, Glutar- und Sebazin-dialdehyd sowie deren Mischungen. Besonders geeignet für die Erzeugung der beanspruchten Leder sind Hydroxyalkyl-phosphoniumverbindungen, die durch Reaktion von Dialdehyden oder Mischungen aus Dialdehyden und Formaldehyd mit den obengenannten Phosphanen in Gegenwart der jeweiligen Säure in herkömmlicher Weise erhalten werden. Als Stickstoffverbindungen eignen sich Harnstoff, seine Methyl- und Methylol-Derivate, Dicyandiämid, Methylol-Melamine und Methylol-Guanamine, Amino-carbonsäuren und neutrale Salze von primären Aminen wie z.B. die Chloride, Sulfate, Phosphate, Formiate, Acetate und Oxalate von Methylamin, Ethylamin, Äthylendiamin, Diäthylentriamin, Propylendiamin, Ethanolamin, Anilin, Toluylamin sowie Guanidin.

Die Phosphoniumverbindungen werden in Mengen von 0,5 - 15%, vorzugsweise 1 - 6%, die Stickstoffverbindungen in Mengen von 0,1 - 2% bezogen auf die Pickelblöße angewandt.

Das Gerbverfahren gliedert sich in zwei Stufen:

1. Die Imprägnier- bzw. Diffusionsphase, bei welcher die saure Lösung (pH vorzugsweise zwischen 2,5 und 3,5) der Phosphoniumverbindungen und der Stickstoffverbindungen über eine Zeit von 1 - 2 Stunden in die Haut, ggf. unter Bewegung, eindringen und

2. die Kondensationsstufe, in welcher mittels schwach basischer Agenzien (pH-Wert maximal 8) die Kondensation der Phosphoniumverbindung mit den Stickstoffkomponenten und dem Collagen erfolgt.

Das Gerbverfahren wird bei üblichen Temperaturen durchgeführt. Da bei der Diffusionsphase noch keinerlei Bindungen erfolgen, kann zur Diffusionsbeschleunigung die Prozeßtemperatur angehoben werden. Sinnvoll sind handhabbare Flottentemperaturen bis 35°C. Im Hinblick auf die Schrumpfungstemperatur der nativen Haut bei ca. 50°C sollte die Temperatur von 35°C nicht überschritten werden.

Im Verlauf der Kondensationsstufe kann die Flottentemperatur aufgrund der Lederbildung, d.h. mit Erhöhung der Schrumpfungstemperatur, angehoben werden, ist aber in Bezug auf die verwendeten Agenzien von Fall zu Fall auf Sinnhaftigkeit zu prüfen. So könnte eine Reaktion in den Außenschichten das Eindringen der Agenzien ins Hautinnere und damit der Reaktion hinderlich sein; Temperatur und Reaktion beinhalten diesbezüglich Abhängigkeiten. Anmeldegemäß gefertigte Leder besitzen Schrumpfungstemperaturen über 90°C.

Das erfindungsgemäße Gerbverfahren eignet sich auch für die Behandlung von Pelzen und Fellen, also für Häute, die noch keinem Äscher unterzogen worden sind, wobei die Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens dazu führt, daß vorzugsweise helle Haare und Wollen ohne Schädigung lichtechtes Weiß erhalten. Es erfolgt also kein Vergilben der Wolle, wie z.B. bei einer Glutarialdehydgerbung.

Schließlich liegt es auch noch im Rahmen der Erfindung, erfindungsgemäß gegerbte Häute wie auch Pelze und Felle abschließend mit minimiertem Chromangebot auszugeren.

Beispiel 1

Ausgangsmaterial für das beschriebene Gerbverfahren ist Rindpickelblöße, die nach bekannten Technologieschriften hergestellt wurde. Die Einsatzmengen werden auf die Masse der abgetropften Pickelblöße berechnet. Durchlaufende Verfahren beziehen die Einsatzmenge auf die Blößenmasse. Die Imprägnierflotte wird aus 100% Pickelflotte und 100% Wasser gemischt. In diese Flotte werden 4,3% THP-Chlorid oder 4,8% THPSulfat, als 50%ige Lösungen,

10% Natriumsulfat und 1% Ammoniumchlorid gelöst. In dieser Flotte wird die Blöße bearbeitet. Die Flottentemperatur wird bei Prozeßbeginn auf 26°C angehoben. Nach 90 Minuten wird der pH-Wert ermittelt, der bei pH 4,7 liegen sollte. Bei tieferem pH wird er durch Natriumacetat-Zugabe auf 4,7 angehoben. Der Imprägnierung der Blöße mit der Phosphoniumverbindung schließt sich die Konditionierung an. Diese erfolgt durch eine Behandlung der Blöße in 10% des Blößengewichts Wasser, dem 1% des Blößengewichts Ammoniak zugesetzt werden. Dadurch wird er pH-Wert der Flotte samt Blöße angehoben. Er sollte dann 6,5 betragen, also noch sauer sein. Die Prozeßtemperatur wird weiterhin bei 26°C gehalten. Nach einer Laufzeit von 90 Min. erfolgt die anzustrebende Ausgerbung mit nochmals 10% Wasser und 1% Ammoniak. Der pH-Wert wird dadurch weiter angehoben und sollte nach 90 Minuten 7,7 und nach weiteren 120 Minuten 8,2 betragen. Nach der Gesamtlaufzeit von 3,5 Stunden bei 26°C ist eine Ruhephase bis 24 Stunden im Gefäßsystem möglich, ohne daß dabei Falten festgerben. Nach entsprechender pH-Regulierung kann die Naßzurichtung in der bei Wet-Blue-Prozessen üblichen Weise erfolgen. Die Schrumpfungstemperatur des so erhaltenen Materials lag bei 91°C.

Beispiel 2

Es wurde in gleicher Weise verfahren wie in Beispiel 1. Als Phosphoniumverbindung wurden jedoch das Reaktionsprodukt, das aus Glutardialdehyd, Formaldehyd und Phosphan im Molverhältnis 1:2:1 und Gegenwart von Salzsäure erhalten worden war, in einer Menge von 2,5% zusammen mit 0,8% Ammoniumsulfat eingesetzt. Das erhaltene Leder zeigte eine Schrumpfungstemperatur von 94°C.

Beispiel 3

Bei gleicher Verfahrensweise wie in Beispiel 1 mit Tetrakis(hydroxymethyl)phosphonium-chlorid oder -sulfat wurde anstelle des Ammoniumsulfats 2% Diaminoethan-sulfat und zur pH-Anhebung im weiteren Verlauf des Gerbeprozesses Natriumcarbonat als 2%ige Lösung benutzt.

Beispiel 4

Es wurde in gleicher Weise verfahren wie in Beispiel 2. Als Phosphoniumverbindung wurde das Reaktionsprodukt aus Glyoxal, Formaldehyd und Phosphan im Molverhältnis 1:2:1 in Gegenwart von Salzsäure verwendet. Als Stickstoffkomponente diente eine Lösung von 2% Glycin und 5% Natriumsulfat. Zur pH-Anhebung wurde eine 2%ige Kaliumcarbonatlösung verwendet.

Beispiel 5

Bei gleicher Verfahrensweise wie in Beispiel 1 wurde als Phosphoniumverbindung das Chlorid der Reaktion von Diphosphinomethan und Glutardialdehyd im Molverhältnis 1:2 in einer Menge von 2,5% verwendet. Das erhaltene Leder zeigte eine Schrumpfungstemperatur von 92°C.

Beispiel 6

Bei analoger Verfahrensweise wie in Beispiel 1 beschrieben, wurde die Imprägnierflotte mit 3,5% Tris-(hydroxymethyl)-methyl-phosphoniumchlorid und 1% Ammoniumsulfat hergestellt. Das erhaltene Leder zeigte eine Schrumpfungstemperatur von 91°C.

Beispiel 7

Bei gleicher Verfahrensweise wie in Beispiel 1 wurde mit 4% einer Phosphoniumchloridlösung aus Succindialdehyd, Formaldehyd und Phosphan im Molverhältnis 1:2:1 und 2% Guanidinphosphat imprägniert. Die pH-Regulierung erfolgte mittels 1%iger Guanidincarbonatlösung. Die Schrumpfungstemperatur des erhaltenen Leders betrug 90°C.

Beispiel 8

Mit der bisherigen Verfahrensweise wurde Rindsblöße mit dem Phosphoniumchlorid aus 1,2-Diphosphino-ethan und Formaldehyd in 3%iger Lösung sowie 1,2% Methylaminhydrochlorid imprägniert. Die pH-Anhebung erfolgte mittels einer 2%igen Methylaminlösung. Die Schrumpfungstemperatur des erhaltenen Leders lag bei 92°C.

Beispiel 9

Rindpickelblöße wurde wie in Beispiel 1 beschrieben mit 3,5% 1,5,7,11-Tetrahydroxy-6-phosphoniaspiro[5.5]-undecan-chlorid und einer 1%igen Ammoniumsulfatlösung imprägniert. Die pH-Einstellung erfolgte mittels Ammoniak-
 5 lösung. Das erhaltene Leder zeigte eine Schrumpfungstemperatur von 94°C.

Beispiel 10

Gepickelte, dichtwollige Schaffellblöße (Wollfaserlänge ca. 60 mm) wurde wie im Beispiel 1 beschrieben in einem
 10 Flottengemisch aus 100% Pickelflotte und 100% Wasser mit 4,3% THP-Chlorid als 50%ige Lösung, 10% Natriumsulfat und 1% Ammoniumchlorid behandelt. Die Flottentemperatur ist über eine Behandlung von 10 Min. (Wollvlies!) auf 25°C einzustellen. Die Konditionierung erfolgte in 20% Wasser, dem 1,5% Ammoniak zugesetzt wurde und in dieser Form in Abständen von jeweils 120 Min. 3 mal. Das gegerbte Fell ist sorgfältig zu spülen.

Beispiel 11

Verfahren gemäß Beispiel 1, jedoch mit auf 2,5% THP-Chlorid oder 3,0% THP-Sulfat aus 50%igen Lösungen, 7% Natriumsulfat und 0,8% Ammoniumchlorid minimierten Imprägnieranteilen. Das Halbleder wird abgewelkt und dicken-
 20 egalisiert. In seiner transparenten Form ist eine Fehlererkennung problemlos. Anschließend wird mit minimiertem Chromangebot von 0,5 - 1,5% Cr₂O₃ ausgegerbt.

Beispiel 12

Verfahren bei gleicher Weise wie im Beispiel 2. Durch Nachgerbung mit 10% (R.G.) Mimosa-Extrakt in 300% Was-
 25 ser bei 30°C im Faß über 3 Stunden und anschließendem Spülen bei 30°C wird insbesondere die Prägbarkeit verbessert.

Patentansprüche

- 30 1. Weißes, lichtbeständiges Leder, dadurch gekennzeichnet, daß es zwei Arten von α -Aminoalkylbindungen zum Phosphoratom eines Phosphanoxyds, nämlich über die Aminogruppen des Collagens und zum anderen über die im Gerbprozeß eingebrachten Aminverbindungen, enthält und hohe Schrumpftemperaturen aufweist.
- 35 2. Verfahren zur Herstellung von Leder nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man in einer Imprägnier- bzw. Diffusionsphase neutrale bis saure Lösungen von Hydroxyalkylphosphoniumsalzen und Stickstoffverbindungen in die Haut eindringen läßt und in einer Kondensationsstufe mittels schwach basischer Agenzien it dem Colla- gen kondensiert.
- 40 3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung in der Imprägnier- bzw. Diffusionsphase einen pH-Wert von 1 - 5, vorzugsweise 2,5 - 3,5, aufweist.
4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß nach der Imprägnier- bzw. Diffusionsphase die Lösung abgetrennt und die Häute mit den basischen Agenzien versetzt werden.
- 45 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Phosphoniumverbindungen in Mengen von 0,5-15%, vorzugsweise 1-6%, und die Stickstoffverbindungen in Mengen von 0,1-2%, bezogen auf die Pickelblöße, angewandt werden.
- 50 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Diffusionsphase bei Temperaturen bis 35°C, die Kondensationsstufe bei Temperaturen bis 50°C durchgeführt wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Hydroxyalkyl-phosphoniumsalze Chloride, Sulfate, Phosphate, Formiate, Oxalate, und Acetate, wie man sie durch Umsetzen von Phosphan, Methyl-, Ethyl, Phenyl-, Tolylphosphan sowie Diphosphino-methan, - ethan, -methyl, -ethan, -propan, -butene, -pentane
 55 und -hexane in bekannter Weise in Gegenwart der entsprechenden Säuren oder aus den jeweiligen Phosphoniumhydroxyden mit den gewünschten Säuren oder aus den jeweiligen Phosphoniumhydroxyden mit den gewünschten Säuren sowie deren Mischungen erhält, eingesetzt werden.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß zur Erzeugung der Phosphoniumve-

bindungen Aldehyde wie Formaldehyd, Acetaldehyd, Glyoxal, Methylglyoxal, Succin-, Glutar- und Sebazindialdehyd, Benzaldehyd, Phthaldialdehyd, Dialdehyd-Stärken sowie deren Mischungen, insbesondere aber die genannten Dialdehyde sowie Mischungen aus den Dialdehyden und Formaldehyd verwendet werden.

- 5 **9.** Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß als Stickstoffverbindungen Harnstoff, seine Methyl- und Methylol-Derivate, Dicyandiamid, Methylol-Melamine und Methylol-Guanamine, Amino-carbonsäuren und neutrale Salze von primären Aminen wie z.B. die Chloride, Sulfate, Phosphate, Formiate, Acetate und Oxalate von Methylamin, Ethylamin, Ethylen-diamin, Diethylen-triamin, Propylen-diamin, Ethanolamin, Anilin, Toluylamin sowie Guanidin, Anwendung finden.
- 10 **10.** Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die zu behandelnden Häute keinem Äscher unterzogen werden (Pelze, Felle) und die vorzugsweise hellen Haare und Wollen ohne Schädigung lichtechtes Weiß erhalten.
- 15 **11.** Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 10, dadurch gekennzeichnet daß mittels Vor-, Nach- und Kombinationsgerbungen mit allen gerbenden Substanzen gezielt Ledereigenschaften manipuliert werden können. Dazu sind z.B. auch Gerbstoffanteilminimierungen oder vorübergehende Leder-Naßtransparenz zur Fehlererkennung zu zählen.

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 97 10 8292

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
D,Y	US 2 993 744 A (PICKLESIMER, L. G.) * Spalte 2, Zeile 13-26 * ---	1-3,7,9	C14C3/08
D,Y	US 2 992 879 A (MEADOWBROOK, W. W. ET AL.) * Spalte 2, Zeile 18-36; Ansprüche 1,2 * ---	1-3,7,9	
A	US 3 248 457 A (D'ALELIO, G. F.) * Spalte 8, Zeile 34-38; Anspruch 1 * ---	1	
A	US 3 210 350 A (D'ALELIO, G. F.) * Spalte 1, Zeile 44-51; Ansprüche 1,2 * -----	1,2	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			C14C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 13. August 1997	Prüfer Beyss, E
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 andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPO FORM 1503 03-82 (Pw/C03)