



(11) **EP 2 487 264 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
15.08.2012 Patentblatt 2012/33

(51) Int Cl.:
C14C 3/06 (2006.01) C14C 9/00 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **11154100.9**

(22) Anmeldetag: **11.02.2011**

(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**
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA ME

(71) Anmelder: **TFL Ledertechnik GmbH
79576 Weil am Rhein (DE)**

(72) Erfinder:
• **Fennen Jens
79639 Grenzach-Wyhlen (DE)**

• **Renner Gabriele
79650 Schopfheim (DE)**

(74) Vertreter: **Pommerenke, Alexander et al
Solvias AG
Patents
WRO-1060.P46
Mattenstrasse 22
4002 Basel (CH)**

(54) **Verfahren zur Konservierung von Lederhalbzeugen**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Konservierung von Lederhalbzeugen umfassend die Schritte:

- a) Bereitstellung eines Lederhalbzeuges, das nicht mit einem Biozid behandelt wurde
b) Aufbringen einer Zusammensetzung enthaltend we-

nigstens ein Biozid auf wenigstens eine Seite eines Lederhalbzeuges mit einem Auftragsaggregat und optional
c) Trocknen des konservierten Lederhalbzeuges sowie ein konserviertes Lederhalbzeug, erhältlich nach dem vorgenannten Verfahren.

EP 2 487 264 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Konservierung von Lederhalbzeugen sowie ein entsprechend konserviertes Lederhalbzeug.

[0002] Rohhaut sowie Vor- und Zwischenstadien der Lederproduktion, also Lederhalbzeuge, wie wet-white oder wet-blue Material, sind Angriffen von Mikroorganismen ausgesetzt. Diese Angriffe können zur Zerstörung der Vorprodukte der Lederherstellung führen. Die konservierende Behandlung unter Verwendung von Bioziden ist eine Möglichkeit, das Wachstum von Mikroorganismen zu verhindern.

[0003] Unter Konservieren wird die Verbesserung der Haltbarkeit eines durch Mikroorganismen abbaubaren Stoffes, insbesondere von Lederhalbzeugen, verstanden.

[0004] Die feuchten Stadien während der Lederherstellung in der Gerberei sind durch Mikroorganismen gefährdet und machen daher eine konservierende Behandlung erforderlich. Diese Behandlung kann prinzipiell in jedem Stadium der Lederherstellung erfolgen. Der typische Gerbprozess umfasst unter anderem die Schritte des Pickelns, der Chrom-, vegetabil- oder wet-white Gerbung, des Abstumpfens, der Fettung, der Färbung, des Abwelkens und des Zurichtens. In all diesen Stadien können Biozide der entsprechenden Flotte zugegeben werden. Dies bedingt eine hohe Einsatzmenge an Biozid, da es nicht vollständig vom Lederhalbzeug aufgenommen wird. Ein grosser Teil an Biozid verbleibt in der Flotte und wird dem Abwasser zugeführt. Die Belastung des Abwassers mit Biozid ist ein grosser Nachteil dieses Verfahrens.

[0005] So beschreibt z.B. die US 2009/0326022 A1 eine das Biozid TCMTB (2-Thiocyanatemethylthiobenzothiazol) enthaltende Zusammensetzung zur Verwendung in der Lederherstellung (wet-blue). Hierbei wird die Biozidzusammensetzung in einem ersten Schritt nach der Chromgerbung und in einem zweiten Schritt nach dem Abstumpfen der jeweiligen Flotte zugesetzt.

[0006] Die US2001/0031775 A1 beschreibt, dass durch das Vorhandensein eines Diethanolamides die Wirksamkeit eines Biozides gesteigert werden kann. Eine derartige Zusammensetzung soll in allen Phasen der Gerbung der jeweiligen Flotte zugegeben werden können.

[0007] Der Artikel "The addition of fungicides in chrome tannage and their penetration, absorption and distribution in the wet blue", erschienen in "World Leather", May 1997, Seiten 75-82, beschreibt die entsprechenden Untersuchungsergebnisse, die mit verschiedenen Bioziden an wet-blue Material vorgenommen wurden. Die Zugabe der Konservierungsmittel zu der jeweiligen Flotte erfolgte dabei an verschiedenen Stellen der Gerbung (Pickel, nach Zusatz des Gerbstoffes und nach dem Abstumpfen).

[0008] Dem Stand der Technik ist gemeinsam, dass die konservierende Behandlung mit Bioziden stets durch Zugabe zu den jeweiligen Flotten einer oder mehrerer Behandlungsschritte der Gerbung erfolgt.

[0009] Die Zugabe zur Flotte hat den Nachteil, dass das Aufziehverhalten und die Verteilung der Wirkstoffe nicht sehr effizient ist. Biozide, oder zumindest Bausteine davon, sind sensitiv gegenüber Nucleophilen und können durch diese zersetzt werden. Das Vorhandensein von Nucleophilen in der Flotte lässt sich nicht vermeiden, da Nucleophile (z.B. Sulfide, Amine etc.) von Flotte zu Flotte übertragen werden. Dies bedingt eine hohe Konzentration an Biozid in der Flotte und eine entsprechende Belastung des Abwassers durch nicht aufgenommenes Biozid.

[0010] Ein weiteres Problem stellt das Vorhandensein von natürlichen Fetten dar, die die Wirkstoffe (Biozide) emulgieren und somit zu einem unerwünschten Verbleib der Wirkstoffe in der Flotte führen.

[0011] Die Verluste an wirksamem Biozid können daher zwischen 50 - 90% der eingesetzten Menge betragen, was nicht nur ein ökonomisches Problem darstellt, sondern auch ein potentiell toxikologisches Problem, da die Wirkstoffe in die Abwässer gelangen, die entsprechend aufbereitet werden müssen.

[0012] Es besteht daher ein Bedarf an einem verbesserten Verfahren zur Konservierung von Lederhalbzeugen, das eine vergleichbare oder verbesserte Konservierung bei geringeren Kosten, geringerer Abwasserbelastung und geringeren Konzentrationen an Bioziden ermöglicht.

[0013] Die technische Aufgabe der vorliegenden Erfindung wird durch ein Verfahren zur Konservierung von Lederhalbzeugen umfassend die Schritte:

- a) Bereitstellung eines Lederhalbzeuges, das nicht mit einem Biozid behandelt wurde;
- b) Aufbringen einer Zusammensetzung enthaltend wenigstens ein Biozid auf wenigstens einer Seite eines Lederhalbzeuges mit einem Auftragsaggregat und optional
- c) Trocknen des konservierten Lederhalbzeuges gelöst.

[0014] Das Lederhalbzeug, das in Schritt a) bereitgestellt wird, wurde in vorhergehenden Schritten und insbesondere in einer vorhergehenden Behandlung in der Flotte nicht mit einem Biozid behandelt. Erstmals wird in Schritt b) des vorliegenden Verfahrens wenigstens ein Biozid auf das Lederhalbzeug aufgebracht.

[0015] Überraschenderweise ist das Aufziehverhalten und die Verteilung der Biozide innerhalb des behandelten Lederhalbzeuges sehr gut und insbesondere effizienter als bei der Zugabe von Biozid in der Flotte, wie dies im Stand der

Technik vorgeschlagen wird. Die Behandlung ist ökonomischer. Dies wird sowohl durch eine grössere Effizienz, als auch durch eine verbesserte Kontrolle des Anteils an Biozid bewirkt. Zum Beispiel kann nicht aufgezo-
ge-
gezielt aufgefangen und wieder eingesetzt werden, was bei der Anwendung in der Flotte nicht möglich ist. Gleiches gilt
für einen sich anschliessenden Waschgang. Im Ergebnis können die bei Behandlung in der Flotte üblichen Verluste an
Biozid (50 - 90% der eingesetzten Menge) überraschenderweise reduziert werden. Ausserdem wird die Belastung des
Abwassers drastisch reduziert.

[0016] Vorzugsweise enthält die Zusammensetzung des Schrittes b) Mikrokapseln und das wenigstens eine Biozid
ist in diese Mikrokapseln eingekapselt und/oder das wenigstens eine Biozid ist immobilisiert. Das Biozid kann durch
Aufzug oder Bindung (Adsorption) an ein inertes Trägermaterial, wie z.B. Zeolithe, immobilisiert werden.

[0017] Unter Lederhalbzeug wird vorzugsweise die Blösse verstanden, die die Grundoperation Gerbung durchlaufen
hat. Es ist ein fertig gestelltes Zwischenprodukt und gleichzeitig Substrat des erfindungsgemässen Verfahrens. Leder-
halbzeuge (Substrate), die sich für diesen separaten Behandlungsschritt besonders eignen, sind bereits fertig hergestellte
Lederhalbzeuge oder Lederhalbfertigprodukte. Insbesondere handelt es sich um Häute oder Felle, die im nassen "free-
of-chrome" (wet-white) gegerbten, vorzugsweise im nassen, chrom-gegerbten (wet-blue) Zustand, vorliegen.

[0018] Vorzugsweise werden die Lederhalbzeuge in einem entwässerten Zustand eingesetzt.

[0019] Das Entwässern des Lederhalbzeuges kann mittels bekannter Methoden, z.B. durch Abwelken, geschehen.
Hierzu wird üblicherweise eine spezielle Abwelkmaschine (sammying machine) eingesetzt; dies kann aber auch z.B.
mittels einer Zentrifuge geschehen. Der Wassergehalt der Lederhalbzeuge, wie Häute und Felle, geht dabei von 60 -
70 Gew.-% auf 50 - 65 Gew.-% zurück. Vorzugsweise liegt der Wassergehalt des Lederhalbzeuges nach dem Abwelken
im entwässerten Zustand bei 50 - 60 Gew.-%. Weitere übliche mechanische Arbeiten, die am Lederhalbzeug vor der
Aufbringung der Zusammensetzung enthaltend wenigstens ein Biozid stattfinden können, sind das Spalten und Egalie-
sieren und das Ausrecken unmittelbar nach dem Abwelken.

[0020] Vorzugsweise wurde das Lederhalbzeug vor Aufbringung der Zusammensetzung in Schritt b) entwässert,
wobei der Wassergehalt des Lederhalbzeuges vorzugsweise 50 - 60 Gew.-% ist. Vorzugsweise ist das Lederhalbzeug
des Schrittes a) ein wet-blue oder wet-white Material.

[0021] Als Biozide können die für die Konservierung von Lederhalbzeugen üblichen Biozide eingesetzt werden. Be-
sonders bevorzugt sind die in der Zusammensetzung des Schrittes b) enthaltenen Biozide, ausgewählt aus der Gruppe
umfassend OIT (2-n-Octylisothiazolin-3-on), TCMTB (2-Thiocyanatomethyl-benzothiazol), OPP (ortho-Phenylphenol),
CMK (Chlor-3-methylphenol, p-Chlor-m-kresol), BCM (Benzimidazolylcarbaminsäuremethylester), MBT (Methylene-bis-
thiocyanate), p-[(Diiodmethyl)sulfonyl]toluol, Carbendazim (Methyl-1H-benzimidazol-2-ylcarbamat) oder Mischungen
derselben. Es können auch Gemische aus zwei oder mehr als zwei verschiedenen Bioziden verwendet werden.

[0022] Der Anteil an Biozid in der Zusammensetzung des Schrittes b) ist vorzugsweise 10 Gew.-% bis 0,001 Gew.-
%, bezogen auf die Gesamtmenge der Zusammensetzung. In einer weiter bevorzugten Ausführungsform ist der Anteil
an Biozid in der Zusammensetzung des Schrittes b) vorzugsweise 5 Gew.-% bis 0,001 Gew.-%, weiter bevorzugt 2
Gew.-% bis 0,001 Gew.-% und am meisten bevorzugt 1 Gew.-% bis 0,001 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der
Zusammensetzung. Als Lösungsmittel wird vorzugsweise Wasser in der Zusammensetzung eingesetzt.

[0023] Vorzugsweise werden in Schritt b) 1 bis 50 g der Zusammensetzung pro m² Lederhalbzeug aufgebracht.

[0024] Die zur Verwendung kommende Menge an Biozid liegt vorzugsweise innerhalb der von den jeweiligen Her-
stellern angegebenen niedrigsten und höchsten Menge. Da das erfindungsgemässe Verfahren überraschenderweise
ein sehr gutes Aufziehverhalten des Biozids zeigt und, verglichen mit dem Einsatz in der Flotte gemäss dem Stand der
Technik, zugleich eine sehr gute Verteilung des Biozids ermöglicht, stellt eine geringere Gesamtmenge an Biozid eine
ausreichende Konservierung der Lederhalbzeuge sicher. Als besonders bevorzugtes Biozid wird OIT (2-n-Octylisothia-
zolin-3-on) eingesetzt.

[0025] Die Zusammensetzung des Schrittes b) kann mit einem bei Raumtemperatur festen oder flüssigen Biozid oder
aus einer Formulierung enthaltend Biozid hergestellt werden. Die Zusammensetzung kann, neben dem wenigstens
einen Biozid, weitere übliche Inhaltsstoffe enthalten. Dies sind beispielsweise Verdickungsmittel, Entschäumer, Stoffe
zur Einstellung des pH-Werts, Duftstoffe, Dispergierhilfsmittel, färbende oder verfärbungsvermeidende Stoffe, Komple-
xierungsagenzien und Stabilisatoren. Handelsübliche Biozide enthalten das oder die jeweiligen Biozid(e) in emulgierter
oder dispergierter Form.

[0026] Vorzugsweise wird das Biozid in der handelsüblichen Form ohne weitere Zusatzstoffe verwendet. Es kann auf
die entsprechend notwendige Konzentration an Biozid in der Zusammensetzung des Schrittes b) verdünnt werden. Als
Verdünnungsmittel wird vorzugsweise Wasser verwendet.

[0027] Vorzugsweise enthält die Zusammensetzung des Schrittes b) Mikrokapseln und das wenigstens eine Biozid
ist in diese Mikrokapseln eingekapselt und/oder das wenigstens eine Biozid ist immobilisiert.

[0028] Die Verkapselung des wenigstens einen Biozids kann in üblicher und dem Fachmann bekannter Weise durch-
geführt werden, beispielsweise, wie in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th edition, 1999, Electronic
Release, "Microencapsulation", beschrieben. Geeignete Biozide in bereits immobilisierter oder auch enkapsulierter re-
spektive verkapselter Form sind kommerziell erhältlich. Eine Verkapselung hat die Vorteile, dass man nicht unmittelbar

mit den Bioziden in Kontakt kommen kann, wenn die Zusammensetzung des Schrittes a) hergestellt wird und die Biozide selbst wiederum vor einem möglichen Kontakt mit Nucleophilen geschützt sind. Ein weiterer Vorteil der Verkapselung ist die durch die Verkapselung bedingte, retardierende Freisetzung des oder der Biozide(s), die vorteilhaft für die Konservierung der Lederhalbzeuge ist.

[0029] Die Lederhalbzeuge werden vorzugsweise in entwässertem Zustand in Schritt b) eingesetzt, wie z.B. nach dem Abwelken und gegebenenfalls dem nachfolgenden Spalten und Egalisieren. Dies hat den Vorteil, dass die Lederhalbzeuge dann weitgehend entwässerte Oberflächen aufweisen. Die Aufnahme des Biozids in das Lederhalbzeug ist somit verbessert.

[0030] Das Aufbringen der Zusammensetzung in Schritt b) mit Hilfe eines Auftragsaggregates auf die vorzugsweise entwässerten Lederhalbzeuge kann mittels spezieller Beschichtungstechniken erfolgen. Bei der Beschichtung wird die Zusammensetzung auf das Lederhalbzeug aufgebracht und verbleibt nach der optionalen Trocknung auf diesem. Dies ist unabhängig davon, wie ausgeprägt die Affinität zwischen Substratoberfläche und Wirkstoff ist. Nach Schritt c), dem Trocknen, ist das nunmehr konservierte Lederhalbzeug lager- und transportfähig. Das Aufbringen der Zusammensetzung enthaltend Biozid in Schritt b) mit Hilfe eines Auftragsaggregates erfolgt vorzugsweise auf beiden Seiten des Lederhalbzeuges.

[0031] Das Aufbringen der Zusammensetzung auf das Lederhalbzeug in Schritt b), kann durch bekannte Techniken, wie mittels Sprüh-, Tauch- oder Walzenauftrag, erfolgen. Ein Tauchauftrag kann z.B. mechanisch in einer ersten bevorzugten Ausführungsform derart erfolgen, dass die Zusammensetzung mittels einer Durchlaufmaschine ("Through-feed") aufgebracht wird, bei der das Lederhalbzeug mittels Walzen zunächst entwässert und anschliessend durch ein Bad mit der Zusammensetzung enthaltend Biozid getaucht wird. Das Lederhalbzeug wird anschliessend nochmals mittels Rollen ausgepresst (abgequetscht), so dass die nicht applizierte Restmenge an Zusammensetzung aufgefangen und gegebenenfalls wieder verwendet werden kann. Dies ist bei den Verfahren des Standes der Technik nicht möglich.

[0032] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kann das Aufbringen in Schritt b) mechanisch derart erfolgen, dass die Zusammensetzung mittels einer Walzenauftragmaschine (reverse roll(er) coating machine) zunächst auf eine Seite des Lederhalbzeuges aufgebracht wird. Hierbei lässt sich vorzugsweise die Geschwindigkeit einer Stützwalze (support roller) und der Abstand zwischen Dosier- und Anwendungswalze (metering and application roller) so einstellen, dass ein besonders effektives Aufbringen der Zusammensetzung ermöglicht wird. Die Aufbringung der Zusammensetzung kann nach Wenden des Lederhalbzeuges auf der anderen Seite des Lederhalbzeuges wiederholt werden.

[0033] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein konserviertes Lederhalbzeug, das mit dem vorgenannten Verfahren erhältlich ist.

Beispiele

[0034] Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung näher. Die mikrobiologischen Eigenschaften wurden jeweils mittels der "TEGEWA"-Methode untersucht. Diese Methode ist z.B. im Zeitschriftenartikel "TEGEWA-Methode zur Prüfung der Schimmelpilzfestigkeit von Wet-blue", Das Leder, Heft 7/8 1996, Seiten 144-150, beschrieben.

A) Aufbringung der Zusammensetzung mittels Walzenauftragmaschine (reverse roll(er) coating machine)

[0035] Eine 1 %-ige Lösung der Biozidfomulierung Acticide® WB 909 der Firma Thor wurde in Wasser auf ein Lederhalbzeug aufgebracht, wobei die Handelsware einen Gehalt von 9% des Wirkstoffes OIT aufweist. Verschiedene Mengen wurden mittels einer Walzenauftragmaschine auf ein frisch hergestelltes wet-blue mit einer Dicke von 2,2 mm appliziert. Der Wassergehalt des Substrates betrug 60% nach Abwelken. Das Gewicht des entwässerten Materials betrug ca. 2200 g/m².

Tabelle 1

wet blue [Proben- nummer]	Wirkstoff- menge in [g/m ²] ¹⁾	Wirkstoff- menge in [g/m ²] ²⁾	OIT [ppm] (total) ³⁾	Mikrobiologischer logischer Test ⁴⁾ (Narbenseite)	Mikrobiologischer Test ⁴⁾ (Fleischseite)
1	0,046	0,056	22	- -	- -
2	0,088	0,111	42	+	-
3	0,140	0,180	66	+	+
4	0,186	0,228	92	+	+
5	0,238	0,277	115	+	+

EP 2 487 264 A1

(fortgesetzt)

wet blue [Proben-nummer]	Wirkstoff-menge in [g/m ²] ¹⁾	Wirkstoff-menge in [g/m ²] ²⁾	OIT [ppm] (total) ³⁾	Mikrobiologischer Test ⁴⁾ (Narbenseite)	Mikrobiologischer Test ⁴⁾ (Fleischseite)
6	0,288	0,316	136	+	+
¹⁾ 1 %-ige Lösung Acticide® WB 909, Auftrag auf der Narbenseite ²⁾ 1 %-ige Lösung Acticide® WB 909, Auftrag auf der Fleischseite ³⁾ Gehalt des Leders an OIT (mg OIT pro kg Leder) ⁴⁾ - - = Test nicht bestanden, + = Test bestanden. Test nach "TEGEWA"-Methode					

B) Konservierung in der Flotte im Fass (Vergleichsversuch)

[0036] Parallel zu den obigen Tests wurden Vergleichsversuche durchgeführt. Hierzu wurde das Biozid der im Fass befindlichen Flotte zugegeben. Als Substrat dienten gebeizte Häute, die gepickelt und einer Chromgerbung unterzogen wurden, um frisch hergestelltes wet-blue zu erzeugen.

[0037] 0,1, 0,2 und 0,3 Gew.-% einer Lösung der Biozidformulierung Acticide® WB 909 (9% Gehalt) wurden der Flotte nach Zugabe des Chromsalzes zugesetzt (basierend auf dem Blössengewicht: das Gewicht des Materials betrug ca. 8000 g / m²). Nach erfolgter Chromgerbung und dem sich anschliessenden Abwelken (das Gewicht des entwässerten wet-blue betrug ca. 4000 g/m²) wurde der OIT-Gehalt bestimmt:

Tabelle 2

wet blue [Proben-nummer]	Biozid (Gew.-%)	OIT [ppm] (total) ³⁾	Mikrobiologischer Test ⁴⁾ (Narbenseite)	Mikrobiologischer Test ⁴⁾ (Fleischseite)
7	0,009	40	- -	- -
8	0,018	93	- -	- -
9	0,027	128	+	+
³⁾ Gehalt des Leders an OIT (mg OIT pro kg Leder) ⁴⁾ - - = Test nicht bestanden, + = Test bestanden. Test nach "TEGEWA"-Methode.				

[0038] Die folgende Tabelle 3 zeigt die eingesetzten Wirkstoffmengen und den jeweiligen festgestellten Wirkstoffgehalt nach der Anwendung im Vergleich zwischen der erfindungsgemässen Anwendung mittels Walzenauftragmaschine (Tabelle 1, Probe 3) und mittels konventioneller Fassapplikation (Tabelle 2, Probe 8).

Tabelle 3

wet blue [Proben-nummer]	OIT [ppm] (total) ²⁾	OIT [ppm] (total) ³⁾	Mikrobiologischer Test ⁴⁾ (Narbenseite)	Mikrobiologischer Test ⁴⁾ (Fleischseite)
3	145	66	+	+
8	360	93	- -	- -
²⁾ Acticide® WB 909, eingesetzte Menge bezogen auf das jeweilige Substratgewicht (wet blue) ³⁾ Gehalt des Leders an OIT (mg OIT pro kg Leder) ⁴⁾ - - = Test nicht bestanden, + = Test bestanden. Test nach "TEGEWA"-Methode.				

[0039] Aus dem in Tabelle 3 aufgeführten Vergleich geht der Vorteil des erfindungsgemässen Verfahrens hervor. Beim erfindungsgemässen Walzenauftrag (Probe 3) verbleiben ca. 46% der eingesetzten Biozidmenge auf dem Substrat. Zudem wurde der mikrobiologische Test auf beiden Lederseiten bestanden. Bei der Fassapplikation (Probe 8) wurden hingegen nur ca. 25,8% der eingesetzten Biozidmenge als auf dem Substrat verbleibend festgestellt. Trotz der mehr als doppelten Einsatzmenge (360 ppm versus 150 ppm) wurde der biologische Test nicht bestanden. Das Aufziehverhalten und die Verteilung der Wirkstoffe ist im erfindungsgemässen Verfahren sehr gut, insbesondere effizienter als bei der üblichen Anwendung in der Flotte. Die Behandlung ist somit ökonomischer.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Konservierung von Lederhalbzeugen umfassend die Schritte:

- a) Bereitstellung eines Lederhalbzeuges, das nicht mit einem Biozid behandelt wurde
- b) Aufbringen einer Zusammensetzung enthaltend wenigstens ein Biozid auf wenigstens eine Seite eines Lederhalbzeuges mit einem Auftragsaggregat und optional
- c) Trocknen des konservierten Lederhalbzeuges.

2. Das Verfahren gemäss Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zusammensetzung des Schrittes b) fest oder flüssig ist.

3. Das Verfahren gemäss Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zusammensetzung des Schrittes b) Mikrokapseln enthält und dass wenigstens ein Biozid in diese Mikrokapseln eingekapselt ist und/oder dass wenigstens ein Biozid immobilisiert ist.

4. Das Verfahren gemäss wenigstens einem der Patentansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zusammensetzung des Schrittes b) auf beide Seiten des Lederhalbzeuges aufgebracht wird.

5. Das Verfahren gemäss wenigstens einem der Patentansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Biozid des Schrittes b) ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend OIT (2-n-Octylisothiazolin-3-on), TCMTB (2-Thiocyanatomethyl-benzothiazol), OPP (ortho-Phenylphenol), CMK (Chlor-3-methylphenol, p-Chlor-m-kresol), BCM (Benzimidazolylcarbaminsäuremethylester), MBT (Methylene-bis-thiocyanate), p-[(Diiod-methyl)sulfonyl]toluol, Carbendazim (Methyl-1H-benzimidazol-2-ylcarbamate) oder Mischungen derselben.

6. Das Verfahren gemäss wenigstens einem der Patentansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Auftragsaggregat des Schrittes b) eine Walzenauftragsmaschine ist.

7. Das Verfahren gemäss wenigstens einem der Patentansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Auftragsaggregat des Schrittes b) eine Durchlaufmaschine ist.

8. Das Verfahren gemäss wenigstens einem der Patentansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Lederhalbzeug vor Aufbringung der Zusammensetzung in Schritt b) entwässert wurde, wobei der Wassergehalt des Lederhalbzeuges vorzugsweise 50 - 60 Gew.-% ist.

9. Das Verfahren gemäss wenigstens einem der Patentansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Lederhalbzeug des Schrittes a) ein wet-blue oder wet-white Material ist.

10. Konserviertes Lederhalbzeug, erhältlich nach dem Verfahren gemäss wenigstens einem der Patentansprüche 1 bis 9.



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 11 15 4100

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	US 2007/251020 A1 (STOCKMAN GEORGE B [US] ET AL) 1. November 2007 (2007-11-01) * Absätze [0002] - [0005], [0013], [0025] - [0028], [0030] - [0034], [0039], [0315], [0316] * * Beispiel 2; Tabelle 2 *	1-10	INV. C14C3/06 C14C9/00
X,D	US 2009/326022 A1 (IZQUIERDO RAMIS AMARO [ES] ET AL) 31. Dezember 2009 (2009-12-31) * Absätze [0002] - [0004], [0008], [0011] - [0017], [0025], [0026] * * Beispiel 3 *	1-10	
X	----- DATABASE WPI Week 201004 Thomson Scientific, London, GB; AN 2009-S28842 XP002650271, & RU 2 375 510 C1 (TSNTB STOCK CO) 10. Dezember 2009 (2009-12-10) * Zusammenfassung *	1-10	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			C14C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 14. Juli 2011	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 : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, 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	

1
EPO FORM 1503 03.82 (P04.003)

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

EP 11 15 4100

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.

14-07-2011

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2007251020 A1	01-11-2007	KEINE	
US 2009326022 A1	31-12-2009	AR 061939 A1	01-10-2008
		AU 2006346929 A1	07-02-2008
		CL 21712007 A1	18-04-2008
		EP 2046125 A1	15-04-2009
		WO 2008014820 A1	07-02-2008
RU 2375510 C1	10-12-2009	KEINE	

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 20090326022 A1 [0005]
- US 20010031775 A1 [0006]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- The addition of fungicides in chrome tannage and their penetration, absorption and distribution in the wet blue. *World Leather*, Mai 1997, 75-82 [0007]
- Microencapsulation. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 1999 [0028]
- **DAS LEDER.** TEGEWA-Methode zur Prüfung der Schimmelpilzfestigkeit von Wet-blue, 1996, vol. 7/8, 144-150 [0034]