

(19)



(11)

EP 3 670 675 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
24.06.2020 Patentblatt 2020/26

(51) Int Cl.:
C14C 1/06 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **18215380.9**

(22) Anmeldetag: **21.12.2018**

(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
Benannte Validierungsstaaten:
KH MA MD TN

(71) Anmelder: **LANXESS Deutschland GmbH
50569 Köln (DE)**

(72) Erfinder: **Die Erfindernennung liegt noch nicht vor**

(54) **LEDERHILFSMITTEL FÜR DIE WASSERWERKSTATT**

(57) Auf Basis von Pseudoalkalimetall-, Alkalimetall-, und Erdalkalimetallsalzen der Zuckersäuren wurden neue Lederhilfsmittel für die Wasserwerkstatt bereitgestellt, welche ein ausbalanciertes Eigenschaftsprofil

aufweisen hinsichtlich der Schwellung und Festnarbigkeit des zu erzeugenden Leders einerseits und des Stickstoff- oder COD-Eintrags in das Abwasser auf der anderen Seite.

EP 3 670 675 A1

Beschreibung

[0001] Während der Lederherstellung wird aus einer Rohhaut in mehreren Prozessschritten Leder hergestellt. Die als Wasserwerkstatt zusammengefassten Prozessschritte stehen am Anfang dieses Verfahrens und bereitet die Rohhaut auf die Gerbung vor, d.h. findet vor der eigentlichen Gerbung statt. Die Wasserwerkstatt umfasst die typischerweise in dieser Reihenfolge vorgenommenen Arbeitsschritte Weiche, Äscher, Entkalkung, Beize und Pickel.

[0002] Der Äscher erfolgt in wässriger Flotte typischerweise in sogenannten Äscherfässern oder alternativ in Äscherhaspeln. Hierbei werden durch Zugabe von Prozesschemikalien und der Bewegungseinwirkung die Haare und andere Nicht-Leder gebende Hautbestandteile entfernt und ein Hautaufschluss ("opening up") durch die Separierung der Kollagenfasern erreicht. Hierbei werden für die Haarentfernung üblicherweise entweder reduzierende schwefelhaltige Produkte (z.B. Na_2S , NaHS, Mercaptoethanol, Thioglycolsäuren) oder starke Oxidationsmitteln (z.B. H_2O_2) zugegeben. Für den Hautaufschluss werden meist Kalk oder andere alkalische Stoffe hinzugegeben.

[0003] Durch Zugabe dieser Stoffe steigt der pH in der Flotte und in der Haut auf üblicherweise ca. 11,8 - 12,5. Dies führt zu einer deutlichen Alkalischwellung der Haut. Abhängig von Wassermenge, Produktzugabe, Bewegungseinwirkung und Hautstruktur ist diese Schwellung der Haut unterschiedlich stark ausgeprägt. Eine starke Alkalischwellung führt in Verbindung mit der Fass-/Haspelbewegung zu Qualitätseinbußen am fertigen Leder in Form ausgeprägter Mastriefen ("growth marks") oder Narbenzug ("lime draw") in lose strukturierten Hautpartien. Durch die Verwendung von Schwellungsregulatoren wird die Narbenswellung verringert, so dass ausgeprägte Mastriefen und Narbenzug vermieden werden können. Eine starke Schwellungsreduzierung bringt jedoch meist den Nachteil einer erhöhten Losnarbigkeit in den locker strukturierten Hautpartien mit sich, d.h. die Oberschicht der Haut haftet nicht mehr richtig am Corium. Dies manifestiert sich dann beim Biegen des Leders durch wulstartiges Aufwerfen des Narben, d.h. in schlechterer Festnarbigkeit.

[0004] Als Schwellungsregulatoren werden im Stand der Technik zumeist Ethanolamine und zum Teil auch Zucker (z.B. Melasse) verwendet, wobei letztere aber wegen geringer Effizienz in relativ großer Menge eingesetzt werden müssen.

[0005] Alle während der Wasserwerkstatt zugesetzten Produkte werden nicht permanent in der Haut gebunden, sondern verbleiben in der Äscherflotte, den Waschflotten oder den Flotten der Folgeprozesse (z.B. Entkalkung). Somit führen die Zugaben aller Prozesschemikalien endgültig zur Erhöhung der Schmutzfracht des Abwassers.

[0006] Die Anforderungen zur Vermeidung von Abwässern und Reduzierung der Schmutzfrachten ist in den vergangenen Jahren stetig gestiegen und werden sich vermutlich weiter verschärfen. Gerade der zusätzliche Eintrag von Stickstoff führt neben hohem COD-Gehalten zu Kapazitätsengpässen der Kläranlagen. Daher ist die Reduzierung des Stickstoff- aber auch des COD-eintrags ein kontinuierlicher Entwicklungsschwerpunkt der Lederhilfsmittelindustrie. Allerdings kann derzeit aus Qualitätsgründen trotz der schlechteren Abwasserwerte auf diese Aminoethanol- bzw. melassehaltigen Produkte nicht verzichtet werden. Sie finden sich somit in fast allen Gerbereien der Welt.

[0007] Vor diesem Hintergrund bestand ein Bedarf an alternativen Schwellungsregulatoren, welche die Nachteile des Stands der Technik vermeiden und eine ausbalanciertes Eigenschaftsprofil aufweisen hinsichtlich der Schwellung und Festnarbigkeit des zu erzeugenden Leders einerseits und des Stickstoff- oder COD-Eintrags in das Abwasser andererseits.

[0008] Überraschend wurde nun gefunden, dass die erfindungsgemäße Aufgabe gelöst wird durch Verwendung von Pseudoalkalimetall-, Alkalimetall-, und/oder Erdalkalimetallsalzen der Zuckersäuren bei der Lederherstellung, insbesondere bei Verwendung dieser Substanzen als Schwellungsregulator im Äscher.

[0009] Bevorzugt werden bei der vorliegenden Erfindung Ammonium-, Natrium-, Kalium-, Calcium- und/oder Magnesiumsalze der Zuckersäuren verwendet.

[0010] Besonders bevorzugt werden Natrium- und/oder Kaliumsalze der Zuckersäuren verwendet, ganz besonders bevorzugt Natriumsalze der Zuckersäuren.

[0011] Unter Zuckersäuren versteht man Polyhydroxycarbonsäuren, die durch Oxidation aus einfachen Zuckern (Monosacchariden) entstehen. Hierzu gehören Aldonsäuren (z.B. D-Gluconsäure), Uronsäuren (z.B. D-Glucuronsäure), Aldarsäuren (z.B. D-Gluconsäure, D-Threarsäure, D-Mannozuckersäure) und Ketoaldonsäuren (z.B. D-2-Oxo-gluconsäure).

[0012] Bevorzugt werden bei der vorliegenden Erfindung Ammonium-, Natrium-, Kalium-, Calcium- und/oder Magnesiumsalze der Aldonsäuren, besonders bevorzugt der D-Gluconsäure eingesetzt.

[0013] In einer bevorzugten Ausführungsform werden Ammonium-, Natrium- und/oder Kaliumgluconat, bevorzugt Natrium- und/oder Kaliumgluconat und besonders bevorzugt Natriumgluconat eingesetzt.

[0014] Als Pseudoalkalimetallsalze sind Salze zu verstehen, deren Kationen keine Alkalimetalle sind, aber sich weitgehend wie solche verhalten. Der Begriff ist im Sinne der vorliegenden Erfindung verstehen als Ammonium- und/oder Tetraalkylammoniumsalze.

[0015] Die Wirkung der erfindungsgemäßen Salze der Zuckersäuren kann verbessert werden, in dem man diese zusammen mit Erdalkalimetallformiaten, vorzugsweise Magnesium- und/oder Calciumformiat, besonders bevorzugt mit

Calciumformiat verwendet.

[0016] Weiterhin kann die Wirkung der erfindungsgemäßen Salze der Zuckersäuren optimiert werden, in dem man diese zusammen mit Erdalkalimetallsalzen von C₁-C₃ Carbonsäuren, vorzugsweise Magnesium- und/oder Calciumsalzen der Ameisen-, Essig- oder Propionsäure, besonders bevorzugt Magnesium- und/oder Calciumsalzen der Ameisensäure und meist bevorzugt mit Calciumformiat verwendet.

[0017] Auch durch die Verwendung der erfindungsgemäßen Salze der Zuckersäuren zusammen mit Ethanolaminen (d.h. Monoethanolamin, Diethanolamin und/oder Triethanolamin) oder Harnstoff kann eine Wirkungssteigerung erzielt werden.

[0018] Nicht zuletzt kann die Wirkung der obigen Salze der Zuckersäuren durch die Verwendung einer Kombination von Erdalkalimetallsalzen von C₁-C₃ Carbonsäuren und Ethanolaminen oder Harnstoff gesteigert werden.

[0019] Alternativ ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Salze der Zuckersäuren in Kombination mit Alkalimetallsalzen der C₁-C₃ Carbonsäuren, insbesondere Natriumformiat, Natriumacetat, Natriumpropionat, Kaliumformiat, Kaliumacetat und/oder Kaliumpropionat möglich, welcher durchaus zusammen mit Erdalkalimetallsalzen von C₁-C₃ Carbonsäuren, Ethanolaminen oder Harnstoff erfolgen kann.

[0020] Die vorliegende Erfindung betrifft auch Verfahren zur Behandlung von tierischen Häuten im Äscher unter Verwendung von Pseudoalkalimetall-, Alkalimetall-, und/oder Erdalkalimetallsalzen der Zuckersäuren, wobei diese der Flotte zugegeben werden, in der die Behandlung der Häute erfolgt. Diese Behandlung umfasst auch Varianten, bei denen die Zugabe der Pseudoalkalimetall-, Alkalimetall-, und/oder Erdalkalimetallsalzen der Zuckersäuren zur Flotte bereits vor dem Äscher in der Weiche erfolgt.

[0021] In einer bevorzugten Ausführungsform werden der Flotte zusätzlich oben aufgeführte Verbindungen zugegeben, die die Wirkung der Schwellungsregler unterstützen, wie Erdalkalimetallformiate, Erdalkalimetallacetate, Erdalkalimetallpropionate, Ethanolamine und/oder Harnstoff.

[0022] Die Flotte in der die Behandlung der Häute im Äscher erfolgt enthält typischerweise noch weitere, dem Fachmann bekannte Verbindungen, wie reduzierende schwefelhaltige Produkte (z.B. Na₂S, NaHS, Mercaptoethanol, Thio- glycolsäuren), starke Oxidationsmittel (z.B. H₂O₂) und/oder stark alkalische Stoffe (z.B. Kalk).

[0023] Die vorliegende Erfindung betrifft auch Verfahren zur Herstellung von Leder beinhaltend die erfindungsgemäße Behandlung von tierischen Häuten. Besagte Verfahren können weiterhin dem Fachmann vertraute Schritte der Lederherstellung umfassen, wie z.B. Weiche, Entfleischen, Spalten, Entkalkung, Enzymatische Beize, Entfettung, Pickel, Gerbung, Entwässern, Falzen, Bleichen, Nachgerben, Färben, Fetten, Ausrecken, Trocknen, Anfeuchten, Weichmachen und Trockenzurichtung.

[0024] Die Gerbung erfolgt bevorzugt mit Mineralgerbstoffen wie Aluminiumsalzen, insbesondere Alaunen, dreiwertigen Chromsalzen, Zirkoniumsalzen, Eisen-, Zink- oder Titansalzen, mit Polyphosphaten, mit Aldehyden wie Formaldehyd und Glutardialdehyd, mit synthetischen Gerbstoffen auf Basis von Phenolderivaten (Syntanen) oder mit Polymergerbstoffen (Harzgerbstoffen) wie Acrylate und Polyurethane oder Vegetabilfarbstoffen. Besonders bevorzugt erfolgt die Gerbung mit dreiwertigen Chromsalzen oder Syntanen. Am meisten bevorzugt erfolgt die Gerbung mit dreiwertigen Chromsalzen.

[0025] In bevorzugten Ausführungsformen wird bei erfindungsgemäßen Verfahren bzw. bei der erfindungsgemäßen Verwendung von Salzen der Zuckersäuren auf Zugabe von Ethanolaminen und Harnstoff verzichtet, da dadurch der Eintrag von Stickstoff ins Abwasser reduziert werden kann.

[0026] In bevorzugten Ausführungsformen werden bei erfindungsgemäßen Verfahren bzw. bei der erfindungsgemäßen Verwendung Alkalimetallsalze der Gluconsäuren, besonders bevorzugt Natriumgluconat eingesetzt.

[0027] In bevorzugten Ausführungsformen werden bei dem erfindungsgemäßen Verfahren bzw. bei der erfindungsgemäßen Verwendung bezogen auf das Salzgewicht der eingesetzten Rohhaut von 0,05 bis 5,0 Gew.-%, vorzugsweise von 0,1 bis 2,0 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,2 bis 1,0 Gew.-% Pseudoalkalimetall-, Alkalimetall-, und/oder Erdalkalimetallsalze der Zuckersäuren verwendet.

[0028] Unter dem Salzgewicht versteht der Gerber das Gewicht, dass die Haut nach der erfolgten Konservierung mit Salz besitzt. Dabei hat die konservierte Haut typischerweise einen Feuchtigkeitsgehalt von 35 Gew.-%.

[0029] Weitere bevorzugten Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens bzw. der der erfindungsgemäßen Verwendung betreffen die Kombination von Alkalimetallsalzen der Gluconsäuren mit Erdalkalimetallformiaten allein oder zusammen mit Erdalkalimetallacetaten, und/oder Erdalkalimetallpropionaten.

[0030] Weitere bevorzugten Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens bzw. der der erfindungsgemäßen Verwendung betreffen die Kombination von Natriumgluconat mit Magnesium- und/oder Calciumformiat.

[0031] Weitere bevorzugten Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens bzw. der der erfindungsgemäßen Verwendung betreffen die Kombination von Natriumgluconat mit Magnesium- und/oder Calciumformiat und Alkali- oder Erdalkalimetallacetaten und/oder Erdalkalimetallpropionaten.

[0032] Die vorliegende Erfindung umfasst auch Lederhilfsmittelzusammensetzungen enthaltend ein oder mehrere Pseudoalkalimetall-, Alkalimetall-, und/oder Erdalkalimetallsalze der Zuckersäuren, vorzugsweise Ammonium-, Natrium- und/oder Kaliumsalze der Zuckersäuren, besonders bevorzugt Natriumsalze der Zuckersäuren.

[0033] Vorteilhafterweise enthalten erfindungsgemäße Lederhilfsmittelzusammensetzungen ein oder mehrere Pseudoalkalimetall-, Alkalimetall-, und/oder Erdalkalimetallsalze der Gluconsäure, vorzugsweise Ammonium-, Natrium- und/oder Kaliumgluconat, besonders bevorzugt Natriumgluconat.

[0034] Weitere vorteilhafte Lederhilfsmittelzusammensetzungen enthalten zusätzlich ein oder mehrere Verbindungen aus der Gruppe enthaltend Erdalkalimetallsalze von C₁-C₃ Carbonsäuren, Monoethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin und Harnstoff, vorzugsweise Magnesium- und/oder Calciumsalze der Ameisen-, Essig- oder Propionsäure, Monoethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin und Harnstoff, besonders bevorzugt Magnesium- und/oder Calciumsalze der Ameisen- oder Essigsäure und meist bevorzugt Calciumformiat.

[0035] Weitere vorteilhafte Lederhilfsmittelzusammensetzungen enthalten Ammonium-, Natrium- und/oder Kaliumgluconat in Kombination mit Magnesiumformiat, Calciumformiat Magnesiumacetat und/oder Calciumacetat, bevorzugt Natrium- und/oder Kaliumgluconat in Kombination mit Magnesiumformiat und/oder Calciumformiat.

[0036] Bevorzugt enthält die Lederhilfsmittelzusammensetzung Natriumgluconat und ein oder mehrere Verbindungen aus der Gruppe enthaltend Calciumformiat und Magnesiumformiat, vorzugsweise Calciumformiat.

[0037] In besonders vorteilhaften Ausführungsformen beträgt das Verhältnis der Pseudoalkalimetall-, Alkalimetall-, und/oder Erdalkalimetallsalze der Zuckersäuren zu den Verbindungen aus der Gruppe enthaltend Erdalkalimetallformiate, Erdalkalimetallacetate, Erdalkalimetallpropionate, Monoethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin und Harnstoff in der Lederhilfsmittelzusammensetzung von 10:90 bis 90:10, vorzugsweise von 20:80 bis 80:20 und besonders bevorzugt von 30:70 bis 70:30 beträgt. Das Verhältnis bestimmt sich dabei als Quotient aus der Gesamtmasse der eingesetzten Verbindungen der obigen Salze der Zuckersäuren zu der Gesamtmasse der eingesetzten Verbindungen der obigen Formiate, Acetate und Propionate.

[0038] Typischerweise sind die erfindungsgemäßen Lederhilfsmittelzusammensetzungen Schwellungsregulatoren, insbesondere Schwellungsregulatoren für die Wasserwerkstatt.

[0039] Die erfindungsgemäßen Lederhilfsmittelzusammensetzungen können in flüssiger oder in fester Form vorliegen. In einer bevorzugten Ausführungsform liegt die erfindungsgemäße Lederhilfsmittelzusammensetzung bei 25°C als Feststoff vor, idealerweise in partikulärer Form, wie zum Beispiel als Pulver, Granulat oder Pellets.

Beispiele

Probenvorbereitung:

[0040] Die Screening-Versuche wurden auf Rohhautproben DIN A4 ausgeführt. Diese wurden aus dem Kernbereich einer gesalzenen Rohhaut geschnitten, so dass alle Proben eine ähnliche Faserstruktur aufwiesen. Die Proben einer Reihe wurden von der selben Haut entnommen da sich die Faserstruktur der Haut von Tier zu Tier unterscheidet. Die Probenkörper wurden einzeln gewogen. Auf dieses Gewicht (der Rohhaut-Salzgewicht) beziehen sich alle Prozentangaben der Prozess-Rezeptur.

[0041] Das Prüfverfahren umfasste die Prozessschritte "Weiche" und "Äscher". Die Mengen der in dem Prozess verwendeten Chemikalien und Produkte sowie die Wassermenge sind in Gewichtsprozent auf das Rohhaut-Salzgewicht der einzelnen Proben bezogen. Die Mengen wurden auf einer Waage mit der Genauigkeit von 0,5g abgewogen.

[0042] Die Versuche wurden in kleinen Versuchs-Gerbfässern, Durchmesser 300mm mit Temperaturregulierung (Hersteller Fa. Dose), durchgeführt. Die Prozesstemperatur wurde konstant auf 28°C +/- 1°C gehalten.

Weiche:

[0043] Der Probenkörper wurde einzeln in das Musterfass gegeben und 200% Wasser (bezogen auf das Salzgewicht) mit einer Temperatur von 28°C, und 0,3% Weichhilfsmittel Peltec BH (Mischung Tensid und Bakterizid der Fa. LANXESS Deutschland GmbH) zugegeben. Das Versuchsfass wurde 300 Minuten mit 10RPM rotiert. Danach wurde die Flotte (Prozess-Wasser) abgelassen. Der Probenkörper wird nun abgetupft, gewogen und die durchschnittliche Dicke an vier Messpunkten ermittelt.

Äscher:

[0044] Der Probenkörper wurde wieder in das Versuchsfass gegeben und 200% Wasser mit einer Temperatur von 28°C hinzugefügt und 15 min. rotiert. Danach wurde der restliche Salzgehalt der Flotte ermitteln. Dieser soll 3,5°Bé nicht übersteigen. Bei zu hohem Salzgehalt ist die Flotte einmal zu wechseln.

[0045] Der Schwellungsregulator wurde in die Flotte geben und das Versuchsfass 60 min. rotiert. Danach wurde gewogen und durchschnittliche Dicke bestimmt. Der Probenkörper wurde zurück in die Flotte gegeben, 3% Kalk (Ca(OH)₂) und 2,5% Na₂S zugeben und für 4 Std. rotieren gelassen. Danach erfolgten 15Std. Fassrotation im Intervallbetrieb (10min. rotieren/ 50 min. Pause). Anschließend wurde der pH-Wert der Flotte gemessen (pH 12-12,5), der

EP 3 670 675 A1

Probenkörper entnommen, wieder gewogen und die durchschnittliche Dicke gemessen. Aus der Dickenzunahme wurde die Schwellung bestimmt.

[0046] Die Probenkörper wurden anschließend gewaschen und mit einer Standard Chromgerbung (wie beispielsweise beschrieben in E.Heidemann, Fundamentals of Leather Manufacturing, S. 295 - 340, E. Roether Verlag, Darmstadt, 1993) gegerbt und danach die Festnarbigkeit durch Biegen des Leders geprüft. Wenn die Oberfläche in der Biegefalte glatt war, sich nicht aufwarf und nicht wellte, wurde eine positive Festnarbigkeit beschieden.

[0047] Die Ergebnisse der Schwellungsmessung und der Beurteilung der Festnarbigkeit sind in Tabelle 1 aufgeführt.

[0048] Die Ergebnisse belegen, dass die erfindungsgemäße Verwendung von Salzen der Zuckersäuren es erlaubt, auf die Verwendung von stickstoffhaltiger Verbindungen wie Harnstoff oder Ethanolaminen zu verzichten, wodurch der Stickstoff-Eintrag in das Abwasser wesentlich reduziert werden kann, aber gleichzeitig die Festnarbigkeit beibehalten oder verbessert werden kann. Zudem geht aus den Ergebnissen hervor, dass bei der erfindungsgemäßen Verwendung von Salzen der Zuckersäuren zusammen mit stickstoffhaltigen Verbindungen wie Harnstoff oder Ethanolaminen, d.h. bei gleichbleibendem Stickstoff-Eintrag in das Abwasser, eine wesentliche Verbesserung der Festnarbigkeit erzielt werden kann.

Tabelle 1

Nr.	Additiv %	Additiv	Dicke vorher (mm)	Dicke nachher (mm)	Schwellung (mm)	Schwellung (%)	Festnarbigkeit (Crust)
1	0	ohne	3,1	5,8	2,7	87%	○
2	0,5	Harnstoff	2,7	5,0	2,3	85%	○
3	0,5	Natriumsulfat	3,3	5,7	2,4	73%	○
4	0,5	Natriumacetat	3	5,8	2,8	93%	○
5	0,5	Magnesiumacetat	3,6	6,0	2,4	67%	○
6	1	24% Ethanolamine	3,3	5,5	2,2	67%	+
7	2	24% Ethanolamine	4	6,2	2,2	55%	+
8	0,5	Calciumformiat	3,4	5,4	2	59%	○
9	1	Calciumformiat	3,4	5,0	1,6	47%	○
10	0,5	Magnesiumformiat	5,2	7,5	2,3	44%	○
11	0,8	Natriumgluconat	4	6,5	2,5	63%	+
12	0,8	10% Magnesiumacetat 20% Natriumgluconat 70% Calciumformiat	3,3	5,1	1,8	55%	+
13	0,8	33% Magnesiumacetat 33% Natriumgluconat 33% Calciumformiat	4	6,0	2	50%	+
14	0,8	30% Natriumgluconat 70% Calciumformiat	3,4	4,9	1,5	44%	+++

(fortgesetzt)

Nr.	Additiv %	Additiv	Dicke vorher (mm)	Dicke nachher (mm)	Schwellung (mm)	Schwellung (%)	Festnarbigkeit (Crust)
15	0,5	30% Natriumgluconat 70% Harnstoff	5	8	3	60%	+
16	0,5	10% Magnesiumacetat 20% Natriumgluconat 70% Calciumformiat	3,2	5,2	2	63%	+
17	0,5	70% Natriumgluconat 30% Magnesiumformiat	5,2	7,7	2,5	48%	+
18	0,5	30% Natriumgluconat 70% Magnesiumformiat	5,3	7,7	2,4	45%	++
19	0,5	70% Natriumgluconat 30% Calciumformiat	4,9	7	2,1	43%	+++
20	0,5	30% Natriumgluconat 70% Calciumformiat	5	7	2	40%	++
21	1	20% Ethanolamine 20% Natriumgluconat	5,3	7,2	1,9	36%	++
22	1	30% Natriumgluconat 70% Calciumformiat	5,1	6,9	1,8	35%	+++

Patentansprüche

- Verwendung von Pseudoalkalimetall-, Alkalimetall-, und/oder Erdalkalimetallsalzen der Zuckersäuren bei der Lederherstellung.
- Verwendung gemäß Anspruch 1, wobei Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe Ammonium-, Natrium-, Kalium-, Calcium- und Magnesiumsalze der Zuckersäuren, bevorzugt Natrium- und Kaliumsalze der Zuckersäuren, besonders bevorzugt Natriumsalze der Zuckersäuren eingesetzt werden.
- Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 und 2, wobei Salze der Aldonsäuren, Uronsäuren, Aldarsäuren oder Ketoaldonsäuren, bevorzugt der Aldonsäuren und besonders bevorzugt der Gluconsäure eingesetzt werden.

EP 3 670 675 A1

4. Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, wobei Ammonium-, Natrium- und/oder Kaliumgluconat, bevorzugt Natrium- und/oder Kaliumgluconat und besonders bevorzugt Natriumgluconat eingesetzt wird.
5. Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 in der Wasserwerkstatt, insbesondere als Schwel-
lungsregulator im Äscher.
6. Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, wobei die Verwendung zusammen mit Erdalka-
limetallsalzen von C₁-C₃ Carbonsäuren, vorzugsweise Magnesium- und/oder Calciumsalzen der Ameisen-, Essig-
oder Propionsäure, besonders bevorzugt Magnesium- und/oder Calciumsalzen der Ameisensäure und meist be-
vorzugt mit Calciumformiat erfolgt.
7. Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, wobei die Verwendung zusammen mit Monoethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin oder Harnstoff erfolgt.
8. Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, wobei bezogen auf das Salzgewicht der einge-
setzten Rohhaut von 0,05 bis 5,0 Gew.-%, vorzugsweise von 0,1 bis 2,0 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,2
bis 1,0 Gew.-% Pseudoalkalimetall-, Alkalimetall-, und/oder Erdalkalimetallsalze der Zuckersäuren verwendet wer-
den.
9. Verfahren zur Behandlung von tierischen Häuten im Äscher unter Verwendung von Pseudoalkalimetall-, Alkalime-
tall-, und/oder Erdalkalimetallsalzen der Zuckersäuren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, wobei
die Pseudoalkalimetall-, Alkalimetall-, und/oder Erdalkalimetallsalze der Zuckersäuren der Flotte zugegeben werden,
in der die Behandlung der Häute erfolgt.
10. Verfahren zur Herstellung von Leder umfassend die Behandlung gemäß Anspruch 9.
11. Lederhilfsmittelzusammensetzung enthaltend ein oder mehrere Pseudoalkalimetall-, Alkalimetall-, und/oder Erdal-
kalimetallsalze der Zuckersäuren, vorzugsweise Ammonium-, Natrium- und/oder Kaliumsalze der Zuckersäuren,
besonders bevorzugt Natriumsalze der Zuckersäuren.
12. Lederhilfsmittelzusammensetzung gemäß Anspruch 11 enthaltend ein oder mehrere mehrere Pseudoalkalimetall-,
Alkalimetall-, und/oder Erdalkalimetallsalze der Gluconsäure, vorzugsweise Ammonium-, Natrium- und/oder Kali-
umgluconat, besonders bevorzugt Natriumgluconat.
13. Lederhilfsmittelzusammensetzung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 11 und 12 enthaltend zusätzlich
ein oder mehrere Verbindungen aus der Gruppe enthaltend Erdalkalimetallsalze von C₁-C₃ Carbonsäuren, Mono-
ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin und Harnstoff, vorzugsweise Magnesium- und/oder Calciumsalze der
Ameisen-, Essig- oder Propionsäure, Monoethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin und Harnstoff, besonders
bevorzugt Magnesium- und/oder Calciumsalze der Ameisen- oder Essigsäure und meist bevorzugt Calciumformiat.
14. Lederhilfsmittelzusammensetzung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 11 bis 13, enthaltend Natriumglu-
conat und ein oder mehrere Verbindungen aus der Gruppe enthaltend Calciumformiat und Magnesiumformiat,
vorzugsweise Calciumformiat.
15. Lederhilfsmittelzusammensetzung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 13 bis 15, wobei das Verhältnis
der Pseudoalkalimetall-, Alkalimetall-, und/oder Erdalkalimetallsalze der Zuckersäuren zu den Verbindungen aus
der Gruppe enthaltend Erdalkalimetallformiate, Erdalkalimetallacetate, Erdalkalimetallpropionate, Monoethanola-
min, Diethanolamin, Triethanolamin und Harnstoff von 10:90 bis 90:10, vorzugsweise von 20:80 bis 80:20 und
besonders bevorzugt von 30:70 bis 70:30 beträgt.



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 18 21 5380

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	Yuhang Zeng ET AL: "A Cleaner Deliming Process Using Sodium Gluconate for Reduction in Nitrogen Pollution in Leather Manufacture", 31. Januar 2018 (2018-01-31), XP055596148, Gefunden im Internet: URL:https://www.researchgate.net/publication/322820622_A_Cleaner_Deliming_Process_Using_Sodium_Gluconate_for_Reduction_in_Nitrogen_Pollution_in_Leather_Manufacture/download [gefunden am 2019-06-13] * das ganze Dokument *	1	INV. C14C1/06
X	CH 647 259 A5 (SANDOZ AG) 15. Januar 1985 (1985-01-15) * Seite 2, Zeilen 23-64 * * Beispiel 3 *	1-4,8, 11,12 5-7,9, 10,13-15	
A	DE 39 03 499 A1 (TIOXIDE GROUP PLC [GB]) 17. August 1989 (1989-08-17) * Spalte 1, Zeile 3 - Spalte 2, Zeile 53 * * Beispiel 1 *	1-4,8, 11,12 5-7,9, 10,13-15	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) C14C
A	US 2015/376726 A1 (BERTKAU WALTER [DE] ET AL) 31. Dezember 2015 (2015-12-31) * Absätze [0023] - [0046] * * Beispiele 1.1-1.6 *	1-15	
----- -/--			
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 14. Juni 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)



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 18 21 5380

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	DATABASE WPI Week 201818 Thomson Scientific, London, GB; AN 2018-11467T XP002791595, & CN 107 653 350 A (XUZHOU SHUANGCHEN CLOTHING CO LTD) 2. Februar 2018 (2018-02-02) * Zusammenfassung *	1-4,8, 11,12	
A	-----	5-7,9, 10,13-15	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 14. Juni 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 18 21 5380

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.

14-06-2019

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
CH 647259 A5	15-01-1985	CH 647259 A5	15-01-1985
		DE 3114768 A1	25-02-1982
		FR 2481319 A1	30-10-1981
		GB 2075051 A	11-11-1981
		IN 158336 B	25-10-1986
		IT 1170927 B	03-06-1987

DE 3903499 A1	17-08-1989	AR 240479 A1	30-04-1990
		AU 2876689 A	10-08-1989
		BR 8900473 A	03-10-1989
		CA 1321685 C	31-08-1993
		DE 3903499 A1	17-08-1989
		ES 2018103 A6	16-03-1991
		FR 2626891 A1	11-08-1989
		IT 1230433 B	22-10-1991
		NZ 227856 A	26-04-1990
		US 4963156 A	16-10-1990
		ZA 8900589 B	25-10-1989

US 2015376726 A1	31-12-2015	AR 094785 A1	26-08-2015
		AU 2014218021 A1	03-09-2015
		BR 112015019537 A2	18-07-2017
		CN 104981549 A	14-10-2015
		EP 2607499 A2	26-06-2013
		EP 2956558 A1	23-12-2015
		ES 2616043 T3	09-06-2017
		KR 20150119203 A	23-10-2015
		TW 201441374 A	01-11-2014
		US 2015376726 A1	31-12-2015
		WO 2014124951 A1	21-08-2014
		ZA 201506725 B	27-09-2017

CN 107653350 A	02-02-2018	KEINE	

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 Nicht-Patentliteratur

- **E.HEIDEMANN.** Fundamentals of Leather Manufacturing. E. Roether Verlag, 1993, 295-340 **[0046]**