

Anspruch 1

Verfahren zur Herstellung sulfonierter Polykondensationsprodukte durch Umsetzung von polycyclischen aromatischen Sulfonsäuren mit gegebenenfalls durch C₁₋₄-Alkyl substituierten Hydrosyphonylsulfonen (c), Formaldehyd (d) und gegebenenfalls teilsulfoniertem Phenol, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Gemisch aromatischer polycyclischer Sulfonsäuren (a) und (b) einsetzt, in dem mindestens ein Bestandteil (a) von unkondensierten und mindestens ein weiterer Bestandteil (b) von kondensierten Polyphenylen ableiten.

Anspruch 2

Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Molverhältnisse der Reaktionspartner (a) : (b) : (c) : (d) : (e) 1 : (0,2 bis 2) : (0,3 bis 2) : (0,65 bis 5,5) : (0 bis 1) betragen.

Anspruch 3

Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge an (e) nicht größer ist als die halbe Menge an (b) und gleichzeitig (d) in einer Menge eingesetzt wird, daß das Molverhältnis (d) : (e) 1,25 = 1 beträgt.

Anspruch 4

Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß pro 1 Mol (a) weniger als 0,1 Mol (e) eingesetzt wird.

Anspruch 5

Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man das nach Kondensation resultierende Polykondensationsprodukt mit einem Gemisch von Formaldehyd (d') und Salzen der schwefligen Säure (f) umsetzt.

Anspruch 6

Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß Molverhältnis von (e) zu (f) weniger als 1:1 beträgt.

Anspruch 7

Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß Molverhältnis von (e) zu Formaldehyd (d') 1: (1 bis 2,5) beträgt.

Anspruch 8

Sulfonierte Polykondensationsprodukte, erhältlich durch ein Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7.

Anspruch 9

Verwendung sulfonierter Polykondensationsprodukte nach Anspruch 8 als Syntane zum Gerben von Tierhäuten oder zum Nachgerben von Leder.

Anspruch 10

Gerbmittel, umfassend eine homogene wäßrige Lösung wenigstens eines sulfonierten Polykondensationsproduktes nach Anspruch 8.

Anspruch 11

Gerbmittel nach Anspruch 10, ferner umfassend aliphatische und/oder aromatische Mono- oder Dicarbonsäuren und/oder Ammoniak oder Amine.

Anspruch 12

Verfahren zum Gerben von Tierhäuten, wobei man ein Gerbmittel nach Anspruch 10 oder 11 mit einem pH-Wert von 3 bis 6 verwendet.

Anspruch 13

Verfahren zum Nachgerben von Leder, wobei man ein Gerbmittel nach Anspruch 10 oder 11 mit einem pH-Wert von etwa 7 verwendet.

Die vorliegende Erfindung betrifft sulfonierte Polykondensationsprodukte; ein Verfahren, nach dem diese herstellbar sind; deren Verwendung als Syntane zum Gerben oder Nachgerben; Gerbmittel, die diese enthalten; und Gerbeverfahren. Synthetische Gerbstoffe werden oft als Syntane bezeichnet. Die Syntane, die bisher zum Gerben von Tierhäuten verwendet wurden, sind - was das Gerbverfahren und oft auch die damit bewirkten Ledereigenschaften betrifft - noch verbesserungsbedürftig. Wichtige Ledereigenschaften sind z. B. Weichheit, Fülle, Wasserbeständigkeit und Lichtechtheit. Zur Erzielung der gewünschten Eigenschaften werden in der Lederindustrie eine Reihe von Zusatzstoffen einzeln oder kombiniert verwendet, wie etwa Fette, Öle, Schmiermittel, Farben, Wachse und Lacke. Diese Behandlungen dienen bekanntlich dazu, Fäulnisbildung und Verwesen unter feuchten Bedingungen zu verhindern und bestimmte Eigenschaften des Leders herbeizuführen, zu verbessern oder gezielt zu steuern. Auf diese Weise lassen sich unterschiedliche Lederarten mit breitgefächerten Eigenschaften herstellen.

Die Häute erfahren die übliche Vorbehandlung, soweit für den jeweiligen Ursprung der Haut und das gewünschte Ledererzeugnis notwendig. Dann werden sie im Hinblick auf eine effiziente Verarbeitungsgeschwindigkeit und Qualität üblicherweise mit wässrigen Lösungen von Gerbstoffen unter sauren Bedingungen behandelt. Die Gerbstoffe wandeln die Proteine in den Häuten in vernetztes Ledermaterial um. Stabile wässrige Lösungen der Gerbstoffe sind die Voraussetzung für effizientes Gerben bzw. Nachgerben. Unter keinen Umständen darf es beim Verwenden dieser Lösungen zu Ausfällungen kommen, weil diese entweder auf oder in den Häuten entstehen und Unregelmäßigkeiten verursachen können und sich aus dem Leder nur sehr schwer entfernen lassen. Kurz: Ausfällungen mindern die Lederqualität.

Dokument I beschreibt, daß man

Verbindungen mit hervorragenden Gerbeeigenschaften erhält man durch Erwärmen von aromatischen Sulfonsäuren, Formaldehyd und Bis-(hydroxyphenyl)-sulfonen in saurer bis neutraler Lösung. Die schlecht löslichen Sulfone gehen im Laufe der Kondensationsreaktion in Lösung und ergeben Produkte, die in jedem beliebigen Verhältnis mit Wasser mischbar sind. Diese Produkte haben in schwach saurer Lösung gute Gerbeeigenschaften; das damit erhaltene Leder ist lichtecht und weist gute physikalische Eigenschaften auf.

Die Bis-(hydroxyphenyl)-sulfone erhält man durch Erhitzen einer überschüssigen Menge Phenol mit konzentrierter oder rauchender Schwefelsäure auf Temperaturen von 160 bis 190 °C. Die Sulfone können gereinigt werden, um Phenol und die als Nebenprodukt eventuell anfallende Hydroxyphenylsulfonsäure zu beseitigen, indem man das Phenol bei vermindertem Druck abdestilliert und, ihre geringe Löslichkeit ausnutzend, die Sulfone aus der konzentrierten wässrigen Reaktionsmischung auskristallisiert oder ausfällt.

Als aromatische Sulfonsäure wird Naphthalinsulfonsäure genannt, die man erhält, wenn man Naphthalin und konzentrierte Schwefelsäure so lange auf eine Temperatur von 130 bis 170 °C erhitzt, bis das Produkt vollständig wasserlöslich ist.

Die oben genannten Sulfone werden dann mit der gleichen Menge der oben genannten Sulfonsäure, geringen Mengen von Wasser und Formaldehyd ca. 1 bis 4 Stunden lang auf Temperaturen von 100 bis 130 °C erhitzt. Die dabei entstehenden Produkte sind leicht wasserlöslich und ergeben klare wässrige Lösungen. Ähnlich wie vegetabile Gerbstoffe werden sie mit Eisen(III)-chlorid stark ausgefällt und können so als Feststoff gewonnen werden.

Gemäß Dokument II lassen sich wasserlösliche Verbindungen herstellen, indem man Hydroxy-Gruppen enthaltende aromatische Verbindungen, wie z. B. Phenole, mit Formaldehyd oder mit einer Kombination aus Formaldehyd und Sulfit behandelt. Beim Erhitzen von Bis-(hydroxyaryl)-sulfonen mit einer Kombination aus Formaldehyd und Sulfit unter erhöhtem Druck ergaben sich ebenfalls wasserlösliche Verbindungen. Der Einfachheit halber wird diese Reaktion hier als "Formylsulfitierung" bezeichnet. Experimente, bei denen diese Formylsulfitierung auf die Kondensationsprodukte von Bis-(hydroxyaryl)-sulfonen und Formaldehyd oder auf die Kondensationsprodukte von Bis-(hydroxyaryl)-sulfonen und aromatischen Sulfonsäuren und Formaldehyd angewandt wird, führen im allgemeinen zu wasserunlöslichen Produkten.

Insbesonderen beschreibt DII, daß die besagten Kondensationsprodukte aus Bis-(hydroxyaryl)-sulfonen, Formaldehyd und gegebenenfalls einer aromatischen Sulfonsäure, die unter spezifischen Reaktionsbedingungen hergestellt wurden, einfacher mit Formaldehyd und Sulfit reagieren als die ursprünglichen Sulfonverbindungen und wasserlösliche Produkte ergeben, die sich als Gerbstoffe eignen.

In Anbetracht dessen schlägt DII ein Verfahren zur Herstellung wasserlöslicher Kondensationsprodukte durch Vorkondensieren von Bis-(hydroxyaryl)-sulfon mit Formaldehyd oder einem Gemisch aus Formaldehyd und einer aromatischen Sulfonsäure unter schwach alkalischen Bedingungen und anschließendes Umsetzen des auf diese Weise erhaltenen Kondensationszwischenprodukts mit einem Gemisch von Formaldehyd und Salzen der schwefligen Säure bei atmosphärischem Druck beim Siedepunkt des Gemischs, vor.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Produkt zu schaffen, das in keinem Stadium des normalen Gerbverfahrens aus seiner wäßrigen Lösung ausfällt, selbst wenn man Lösungen mit höherem Feststoffgehalt einsetzt, um die Gerbzeiten zu verkürzen.

Diese Aufgabe löst die vorliegende Erfindung, indem sie sulfonierte Polykondensationsprodukte nach Anspruch 8 bereitstellt, die nach einem Verfahren gemäß Anspruch 1 erhältlich.

Ähnlich wie andere bekannte Syntane sind unsere Mittel sulfonierte Polykondensationsprodukte, die aus Hydroxyarylsulfonen, aromatischen Sulfonsäuren und Formaldehyd erhalten werden. Vorhandensein und Stellung etwaiger niederer Alkylsubstituenten in den aromatischen Komponenten sind ohne Belang, solange die Produkte nicht vor oder während der Benutzung auskristallisieren oder aus ihrer wässrigen Lösung ausfallen.

Im folgenden sollen die allgemeinen Strukturen solcher Verbindungen kurz erläutern. In den entsprechenden Strukturformeln bezieht sich **Ar** jeweils auf eine nicht substituierte bzw. eine substituierte Arylgruppe.

Verbindungen des Typs **Ar-OH** werden als Hydroxyarylverbindungen oder Phenole bezeichnet, z. B. Phenol (Hydroxybenzol) selbst: C_6H_5OH . Aromatische Sulfonsäuren haben die allgemeine Strukturformel **Ar-SO₃H**, aromatische Sulfone sind Verbindungen mit der allgemeinen Strukturformel **Ar-SO₂-Ar**. Sulfate weisen das Anion mit der Formel SO_4^{2-} auf, das Sulfitanion hat die Formel SO_3^{2-} . Wenn wir von "teilweise sulfoniertem" oder "teilsulfoniertem Phenol" sprechen, meinen wir Gemische aus dem ursprünglich eingesetzten Phenol, das nicht abreagiert hat, und der Hydroxyphenylsulfonsäure (= Hydroxybenzolsulfonsäure), die durch Umsetzung des Phenols mit Schwefelsäure gebildet werden kann.

Bevor wir uns wieder unserer Erfindung zuwenden, seien hier für Sie noch einige zusätzliche Erläuterungen zu verschiedenen polycyclischen aromatischen Ringsystemen hinzugefügt: Polycyclische aromatische Verbindungen umfassen mindestens zwei aromatische (z. B. Benzol-) Ringe, die direkt miteinander verbunden sind. Die einfachste "unkondensierte" Verbindung dieser Art ist Biphenyl ($C_6H_5-C_6H_5$, ein C-Atom des ersten Rings ist an ein C-Atom des anderen gebunden). "Kondensierte" polycyclische aromatische Verbindungen umfassen mindestens zwei aromatische Ringe, die zwei benachbarte Kohlenstoffatome gemeinsam haben, z. B. Naphthalin ($C_{10}H_8$, zwei Sechsecke mit einer gemeinsamen Kante).

Die zur Herstellung unserer Syntane verwendeten Sulfone werden aus Hydroxyaryl-Verbindungen hergestellt, etwa aus Phenol sowie aus Phenolen, die mit niederem Alkyl substituiert sind. Typische Beispiele sind Bis-(hydroxyphenyl)-sulfone und Biskresolsulfone. Eine überschüssige Menge der Hydroxyaryl-Verbindung wird bei erhöhten Temperaturen mit konzentrierter Schwefelsäure umgesetzt. Je nach Molverhältnis von Phenol und Schwefelsäure kann als Nebenprodukt etwas sulfoniertes Phenol anfallen (in der Regel in Form von Hydroxyphenylsulfonsäure). Das Rohprodukt wird dann mehr oder weniger neutralisiert und kann gereinigt werden, um zu verhindern, daß bestimmte Mengen der restlichen Hydroxyarylverbindung und des Nebenprodukts überschritten werden. Diese Herstellung ist bereits bekannt.

Der zweite Ausgangsstoff sind aromatische Sulfonsäuren, insbesondere solche, die von polycyclischen aromatischen Verbindungen abgeleitet sind. Bevorzugt werden Mischungen dieser Verbindungen, in denen mindestens ein Bestandteil von unkondensierten und mindestens ein weiterer von kondensierten polycyclischen aromatischen Verbindungen abgeleitet sind. Typische Beispiele für die erste Art sind Biphenylsulfonsäuren, Terphenylsulfonsäuren und Quaterphenylsulfonsäuren, d. h. Phenylsulfonsäuren,

in denen das Phenyl einen oder mehrere Phenylsubstituenten hat. Beispiele für die zweite Art sind Sulfonsäuren, die sich von Naphthalin, Anthracen oder Phenanthren ableiten.

Es kann jede handelsübliche Form von Formaldehyd verwendet werden, die unter den Reaktionsbedingungen Formaldehyd (CH_2O) abgibt, z. B. auch Paraformaldehyd.

Im folgenden wird eine bevorzugte Ausführungsform des Verfahrens beschrieben. Die im folgenden genannten Bereiche der Molverhältnisse, Temperaturen und sonstigen Bedingungen gelten für alle Ausführungsformen unserer Erfindung. Um noch bessere Ergebnisse zu erzielen, muß man die Bedingungen natürlich für jede Kombination der Ausgangsverbindungen innerhalb der angegebenen Bereiche optimieren. Der Reaktionsverlauf läßt sich durch die Analyse von Proben verfolgen, die der Reaktionsmischung entnommen werden; so kann festgestellt werden, wann die Umwandlung abgeschlossen ist oder einen zufriedenstellenden Wert erreicht hat. All dies ist in der Fachwelt bekannt.

Nach einem bekannten Verfahren kann man zur Herstellung des Sulfons Phenol bei Temperaturen von 165 bis 200 °C in einem geschlossenen Reaktionsgefäß mit konzentrierter Schwefelsäure umsetzen. Im allgemeinen genügt eine Temperatur von 170 bis 175 °C. Die Reaktion wird gestoppt, wenn der Säuregehalt auf ca. 10 % der vorgelegten Menge gefallen ist, indem man z. B. restliches Phenol (bei vermindertem Druck) abdestilliert und abkühlen läßt. Die restliche Schwefelsäure wird neutralisiert, indem die Reaktionsmischung langsam in eine wässrige alkalische Lösung gegeben wird, bis ein pH-Wert von 4 bis 7 erreicht ist. Ein Teil des Wassers in der wässrigen Lösung verdunstet dabei. Nach dem Abkühlen ist das Rohprodukt eine dispergierte Mischung aus Bis-(hydroxyphenyl)-sulfon, etwas teilsulfonyliertem Phenol und anorganischem Sulfat. Das Sulfon läßt sich leicht aus der Reaktionsmischung gewinnen, da es der am wenigsten lösliche Bestandteil ist. Um das Sulfon, hauptsächlich Bis-(4-hydroxyphenyl)-sulfon, in einer befriedigenden Ausbeute zu erhalten, wird Phenol der Schwefelsäure in einem Molverhältnis von etwa (2 bis 2,5):1 zugegeben.

Die aromatische Sulfonsäurekomponente wird hergestellt, indem man eine Mischung aus Naphthalin und der schweren Fraktion industrieller Biphenylproduktion, die im wesentlichen aus Terphenyl besteht, bei Temperaturen von 130 bis 170 °C mit konzentrierter Schwefelsäure sulfoniert. Das Ende dieser Reaktion läßt sich durch Prüfung der Wasserlöslichkeit von Proben, die der Reaktionsmischung entnommen werden, problemlos ermitteln. Die Sulfonsäuren sind - im Gegensatz zu den aromatischen Ausgangsstoffen - vollständig wasserlöslich. Nach der Reaktion wird der pH-Wert der Reaktionsmischung mit einer basischen Verbindung auf 3 bis 6 eingestellt. Das Produkt kann isoliert werden.

Die so erhaltenen Sulfonsäure- und Sulfon-Komponenten werden in den unten genannten Mengen in ein Reaktionsgefäß gegeben. Dann wird unter Rühren eine wässrige Formaldehydlösung hinzugefügt, die in der Regel 20 bis 40% Formaldehyd enthält. Die Molmengen der Reaktionspartner pro 1 Mol der unkondensierten polycyclischen aromatischen Sulfonsäure (a) in der Reaktionsmischung sollten anfänglich wie folgt betragen:

- | | |
|---|--|
| b) die kondensierte polycyclische aromatische Sulfonsäure | 0,2 bis 2 (vorzugsweise 0,5 bis 1,6) |
| c) das Sulfon | 0,3 - 2 (vorzugsweise 0,5 bis 1,5) |
| d) Formaldehyd | 0,65 - 5,5 (vorzugsweise 0,7 bis 3,5) |
| e) Phenol und Hydroxyphenylsulfonsäure (als eine Menge ausgedrückt) | 0 bis 1, (vorzugsweise weniger als 0,1). |

Das Gemisch wird auf mindestens 60 °C, aber nicht bis zum Siedepunkt erhitzt, und zwar in der Regel für eine Dauer von 10 Minuten bis 3 Stunden. Vorzugsweise läßt man die Reaktion 30 Minuten bis 2 Stunden lang im Temperaturbereich von 80 °C bis knapp unterhalb des Siedepunkts des Gemischs ablaufen.

Bei Abwesenheit der kondensierten polycyclischen aromatischen Sulfonsäure (b), neigen die unkondensierte polycyclische aromatische Sulfonsäure (a) und das Sulfon (c) dazu, mit Formaldehyd (d) zu inhomogenen, teilweise wasserunlöslichen Produkten zu kondensieren. Wie oben angegeben, machen unlösliche Anteile das Produkt für unsere Zwecke ungeeignet. Unlösliches wird oft auch erhalten, wenn in der Reaktionsmischung teilweise sulfoniertes Phenol (e) vorhanden ist. Um dieses Risiko zu vermindern, sollte die Menge des teilweise sulfonierten Phenols (e), soweit vorhanden, nicht größer sein als die halbe Menge des kondensierten polycyclischen aromatischen Bestandteils (b), und gleichzeitig sollte Formaldehyd (d) in einer solchen Menge eingesetzt werden, daß das ursprüngliche Molverhältnis des Aldehyds zum teilsulfonierten Phenol (e) mindestens etwa 1,25:1 beträgt.

Die oben genannten Ausfällungen können beispielsweise durch Filtrieren wieder entfernt werden, aber nur mit unzumutbarem Aufwand. Ihre nachteiligen Wirkungen lassen sich aber abschwächen, indem man die Reaktionsmischung, die diese Feststoffe enthält, in einem zusätzlichen Schritt mit einer wässrigen Lösung eines Sulfit (f), wie etwa Natriumhydrogensulfit, und zusätzlichem Formaldehyd bei einer Temperatur von 80 bis 120 °C weitere 30 Minuten bis 5 Stunden lang bei einem pH-Wert von 4 bis 8 umsetzt. Das Molverhältnis des teilsulfonierten Phenols (e) zu Sulfit (f) sollte weniger als 1:1 betragen, vorzugsweise (0,4 bis 0,7):1. Das Molverhältnis von Phenol (e) zu Formaldehyd sollte bei diesem Reaktionsschritt 1:(1 bis 2,5) betragen. Diese zusätzliche Modifikation kann auch durchgeführt werden, wenn die Reaktionsmischung frei von teilsulfoniertem Phenol (e) ist. Die Löslichkeit des Syntans läßt sich auf diese Weise weiter erhöhen, so daß homogene Lösungen mit höherem Feststoffgehalt, eine weitere Gegenstand der vorliegenden Erfindung, erzielt werden können.

Wenn das Syntan homogene wässrige Lösungen mit einem Feststoffgehalt von bis zu 50 Gew.-% bildet, ist dies ein Zeichen für seine Stabilität gegen die Bildung von Ausfällungen. Das Produkt kann zu einem spröden Feststoff getrocknet werden, der sich leicht wieder lösen läßt. Das obige Verfahren ermöglicht eine ausgesprochen gute pH-Kontrolle, es kann in einem einzigen Reaktionsgefäß durchgeführt werden, und die Gefahr, daß man unlösliche, harzähnliche Produkte erhält, ist zumindest stark eingeschränkt.

Unser Ziel war in erster Linie ein Produkt, das in keinem Stadium des normalen Gerbverfahrens aus seiner wässrigen Lösung ausfällt. Das Produkt kann auch als Finishing-Mittel oder als Nachgerbstoff für mineralisch gegerbtes Leder verwendet werden; diese Verwendungen sind weitere Gegenstände der vorliegenden Erfindung. So dient es auch z. B. zum Aufhellen chromgegerbter Leder. Aus praktischer Sicht kann gesagt werden, daß Leder, die mit unseren Zusammensetzungen gegerbt oder nachgegerbt werden, und marktgängige Leder, die mit anderen Syntanen gegerbt oder nachgegerbt werden, gleichwertig sind. Die mit unseren Zusammensetzungen gegerbten oder nachgegerbten Leder zeichnen sich durch hervorragende Fülle und Weichheit sowie eine außerordentlich gute Lichtechtheit aus.

Die Tatsache, daß konzentrierte wässrige Lösungen unserer Syntane ohne Ausfällungen hergestellt werden können, erlaubt kürzere Gerbzeiten.

Wie üblich wird stets bei pH-Werten von 3 bis 6 gegerbt. Soll das Syntan als Finishing- (Nachgerb-) Mittel eingesetzt werden, ist ein pH-Wert um den neutralen Wert 7 zweckmäßig. Derartige Gerbverfahren bilden weitere Gegenstände der vorliegenden Erfindung.

Es liegt auf der Hand, daß sich das Produkt nicht oder kaum durch eine chemische Formel definieren läßt, weil die Reaktionen nicht streng stöchiometrisch sind. Das Syntan-Produkt ist ein komplexes Gemisch von Verbindungen. Zum Zwecke einer weitergehenden pH-Kontrolle können die Lösungen der Syntan-Produkte wahlweise zusammen mit aliphatischen und/oder aromatischen Mono- oder Dicarbonsäuren und/oder Ammoniak oder Aminen verwendet werden.

Die niederen Alkylgruppen gehen bis zu C₄-Alkyl. Die Prozentangaben in den folgenden Beispielen, die unsere Erfindung weiter erläutern sollen, beziehen sich - sofern nichts anderes angegeben ist - auf das Gewicht (die Masse).

Diese Erfindung betrifft besondere Syntane, die wirkungsvoll zum Gerben von Tierhäuten oder zur Modifizierung (d. h. zum Nachgerben) von Leder eingesetzt werden können, das beispielsweise bereits chromgegerbt wurde. Diese Syntane werden den oben genannten Erfordernissen gerecht. Darüber hinaus bieten sie den Vorteil, daß sie auf handelsüblichen Ausgangsverbindungen beruhen, die bereits zu diesem Zweck verwendet werden.

Zur nicht nichtbeschränkenden Erläuterung der Erfindung nun 4 Beispiele:

Beispiel 1

In einer geschlossenen Rührapparatur, die mit Rückflußkühler und Thermometer ausgestattet ist, wurden 230 g (1 Mol) Terphenyl mit 90 g (0,7 Mol) Naphthalin bei 120 °C geschmolzen. Dann ließ man 372 g Schwefelsäure-Monohydrat zulaufen und sulfonierte unter ständigem Rühren 3 Stunden bei 140 °C. Anschließend ließ man das Gemisch auf 110 °C abkühlen und langsam unter Außenkühlung in 300 g verdünnte wässrige Alkalihydroxidlösung einlaufen. Nach Zugabe zur wässrigen Lösung betrug der pH-Wert der Lösung 3,5 und die Temperatur 80 bis 90 °C. Bei dieser Temperatur wurden 250 g (1 Mol) Bis-(4-hydroxyphenyl)-sulfon und anschließend bei einer konstant gehaltenen Temperatur von 80 °C langsam 120 g einer wässrigen Formaldehydlösung (30%ig, 1,2 Mol) hinzugefügt. Unter ständigem Rühren lief die Kondensationsreaktion dann bei 90 °C ab. Während dieser Kondensation ging das Bis-(4-hydroxyphenyl)-sulfon vollständig in Lösung, und die Viskosität der Reaktionsmischung stieg mit zunehmendem Kondensationsgrad an. Nach ca. 3- bis 4-stündiger Kondensation war kein freies Formaldehyd mehr feststellbar, und die Reaktionsmischung wurde im Hinblick auf die Verwendung als Syntan mit 45%iger wässriger Natronlauge auf den gewünschten pH-Wert von 3,5 bis 4 eingestellt.

Beispiel 2

Da das Produkt auch zum Nachgerben von chromgegerbtem Leder verwendet werden kann, wurde ein weiterer Ansatz, der ansonsten mit dem in Beispiel 1 identisch war, mit wässriger Ammoniaklösung auf einen pH-Wert von 6,5 eingestellt.

Beispiel 3

Nach praxisüblichen Methoden vorbehandelte Kälberhäute wurden in einem Gerbfaß in 200 % Flotte mit einem Feststoffgehalt von 25 % des nach Beispiel 1 hergestellten Kondensationsprodukts behandelt, das bis pH 3,5 teilneutralisiert und durch Zugabe von Eisessig auf eine Säurezahl von 100 eingestellt worden war. Nach einer Gerbdauer von insgesamt 6 Stunden war der Gerbstoff vollständig aufgezo-gen. Nach praxisüblicher Fettung, Trocknung und mechanischer Bearbeitung erhielt man Leder von ausgezeichneter Qualität in bezug auf Fülle und Weichheit, das sich außerdem durch hervorragende Lichtehtheit auszeichnete.

Beispiel 4

Praxisüblich chromgegerbtes Rindsleder wurde nach gründlichem Spülen bis zu einem pH-Wert von 5,2 bis 6,8 im feuchten Leder neutralisiert. Anschließend ließ man die Flotte des Kondensationsprodukts aus Beispiel 2 in einem rotierenden Gerbfaß auf das Leder einwirken. Nach ca. 30 Minuten war das Syntan

vollständig vom Leder aufgenommen. Danach wurde praxisüblich gefärbt und gefettet. Nach praxisüblicher Trocknung und mechanischer Bearbeitung wurde sehr volles, sehr weiches Leder mit sehr gutem Aufhelleffekt, ausgezeichneter Egalität und guter Lichtechtheit erhalten.

Hinweis für den Prüfer:

Ich habe die Molverhältnisse der Reaktionskomponenten (a) bis (e) nicht in Anspruch 1 aufgenommen, da diese von einem Fachmann durch Vorversuche leicht ermittelt werden können (vgl. DII, Seite 28, Zeile 48 bis Zeile 53*). Der Anspruch ist daher klar (Artikel 84 EPÜ). Gegen die Ausführbarkeit bestehen so und so keine Bedenken, da die gesamte Offenbarung der Anmeldung zugrunde zu legen ist, also auch die Beschreibung, die die Molverhältnisse und weitere Reaktionsbedingungen nennt (Artikel 83).

* auch Mandantenbrief, Seite 14, dritter Absatz.

Die Reihenfolge Verfahrensansprüche und Erzeugnisansprüche erschien mir im vorliegenden Fall zweckdienlich wegen des Rückbezugs.

Trotz anderer Seitennumerierung folgen die Ansprüche natürlich auf die Beschreibung.