

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 648 846 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
23.12.1998 Patentblatt 1998/52

(51) Int Cl.⁶: **C14C 3/22**

(21) Anmeldenummer: **94115468.4**

(22) Anmeldetag: **30.09.1994**

(54) **Weichmachende und hydrophobierende Nachgerbstoffe**

Retans with softening and hydrophobic action

Matières de retannage adoucissantes et hydrophobes

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE ES FR GB IT NL

(30) Priorität: **13.10.1993 DE 4334796**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
19.04.1995 Patentblatt 1995/16

(73) Patentinhaber: **BAYER AG**
51368 Leverkusen (DE)

(72) Erfinder:

- **Sackmann, Günter, Dr.**
D-51379 Leverkusen (DE)
- **Bömer, Bruno, Dr.**
D-51467 Bergisch Gladbach (DE)
- **Kochta, Joachim, Dr.**
D-53119 Bonn (DE)
- **Slaats, Henricus**
D-51375 Leverkusen (DE)

(56) Entgegenhaltungen:

EP-A- 0 216 089

EP-A- 0 498 634

EP 0 648 846 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die Erfindung betrifft verbesserte Nachgerbstoffe zur Herstellung weicher hydrophober Leder.

Während die Gerbung zu einer Erhöhung der Schrumpftemperatur des Leders führt, hat die Nachgerbung darauf kaum Einfluß. Unter "Nachgerbung" versteht man die Nachbehandlung von vorgegerbtem (im allgemeinen chromgegerbtem) Leder, um Farbe, Egalität, Weichheit, Fülle sowie das Verhalten gegen Wasser (Hydrophobie) zu optimieren und Gerbstoffe zu fixieren.

Die heute wichtigsten Nachgerbstoffe sind neben der Gruppe der sogenannten Syntane Carboxylgruppen-haltige Polymerisate in Salzform (EP-A-118 023 und 372 746, DE-OS 39 31 039). Aber auch Polyurethane, die gegebenenfalls Polyethylenoxidgruppen, ionische Gruppen bzw. Methylolgruppen enthalten, sind schon zur Nachgerbung eingesetzt worden (DE-OS 25 04 081).

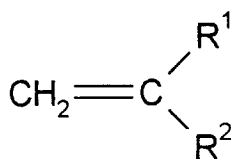
Die bislang bekannten Nachgerbstoffe erfüllen nicht alle an sie gestellten Erwartungen, weil sie entweder ungenügend hydrophobieren oder den Griff, die Färbbarkeit, die Festnarbigkeit oder die nachfolgende Zurichtung der Leder nachteilig beeinflussen. Die Vielzahl wünschenswerter Eigenschaften zwingt zu einem Kompromiß. Erwünscht sind Nachgerbstoffe, die dem Leder eine optimale Hydrophobie verleihen (also das Leder unter Erhalt der Wasserdampfdurchlässigkeit möglichst wasserundurchlässig machen), aber Griff, Färbbarkeit, Festnarbigkeit und die Applizierbarkeit der nachfolgenden Zurichtung nicht negativ beeinflussen.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß man durch Verwendung bestimmter Copolymerisate, die eingebaute Reste langkettiger Alkohole und neutralisierte (und gegebenenfalls freie) Carboxylgruppen enthalten, eine glückliche Kombination von Hydrophobie, Weichheit und Festnarbigkeit erhält.

Gegenstand der Erfindung ist also die Verwendung von Umsetzungsprodukten aus

(A) Terpolymerisat mit als Zahlenmittel bestimmten Molekulargewichten $\bar{M}_n$ von 5000 bis 60 000 aus

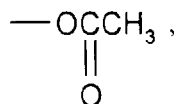
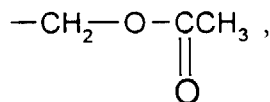
- a) Maleinsäureanhydrid,
- b) 80 bis 120 Mol-%, bezogen auf Komponente a), Diisobutylen und
- c) 1 bis 12 Mol-%, bezogen auf Komponente a), mindestens eines Monomeren der Formel



worin

R¹ Wasserstoff oder Methyl,

R² Wasserstoff, Methyl, Ethyl, -OR³,



gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenyl oder Hydroxymethyl und

R³ C₁-C₄-Alkyl bedeuten,

(B) aliphatischem und/oder cycloaliphatischem einwertigem C₆-C₂₄-Alkohol und

(C) Base,

wobei 20 bis 80, vorzugsweise 30 bis 75 % der den Anhydridgruppen des Terpolymerisats entsprechenden Carboxylgruppen mit Alkohol (B) verestert und mindestens 20 % der restlichen Carboxylgruppen mit Base (C) neutralisiert sind, als Nachgerbstoff für Leder.

Maleinsäureanhydrid (Monomer a) und Diisobutylen (Monomer b) polymerisieren in der Regel alternierend. Bei Anwesenheit eines dritten Comonomeren c) entstehen ebenfalls alternierende Copolymerisate, wobei das Molverhältnis von a:(b+c) im Copolymerisat etwa 1:1 beträgt.

Bevorzugte Monomere c) umfassen beispielsweise Styrol, α -Methylstyrol, p-Methylstyrol, Vinylacetat, Allylacetat, Isobutylvinylether, Allylalkohol und Methallylalkohol.

Terpolymerisate aus a), b) und c) sind bekannt; vgl. z.B. DE-OS 27 01 760. Sie können durch radikalisch initiierte Polymerisation hergestellt werden. Die Polymerisation erfolgt dabei in einem unter Polymerisationsbedingungen inerten organischen Lösungsmittel, insbesondere in einem aromatischen Lösungsmittel wie Toluol oder Xylol.

Geeignete Radikalbildner umfassen beispielsweise Diacylperoxide wie Diacetylperoxid, Dibenzoylperoxid, Di-p-chlorbenzoylperoxid, Peroxyester wie tert.-Butylperoxyacetat, tert.-Butylperoxybenzoat, Dicyclohexylperoxydicarbonat, Alkylperoxide wie Bis-(tert.-butylperoxybutan), Dicumylperoxid, tert.-Butylcumylperoxid, Hydroperoxide wie Cumolhydroperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Ketonperoxide wie Cyclohexanonhydroperoxid, Methyllethylketonhydroperoxid, Acetylacetonperoxid oder Azoisobutyrodinitril. Die üblichen Mengen betragen 0,01 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die Summe der zu polymerisierenden Monomeren a), b) und c).

Die Umsetzung der Terpolymerisate A mit den Alkoholen B kann entweder direkt in der Lösung der Terpolymerisate A oder nach Isolierung der festen Terpolymerisate A in Substanz, Lösung oder Suspension erfolgen. Die Reaktion kann bei Temperaturen von 60 bis 180, vorzugsweise 80 bis 140°C durchgeführt werden.

Primäre und sekundäre Alkohole B werden bevorzugt. Geeignete Vertreter umfassen beispielsweise n-Hexanol, Cyclohexanol, n-Octanol, 2-Ethylhexanol, n-Dodecanol, n-Tetradecanol, n-Hexadecanol, Stearylalkohol, Eicosanol und Behenylalkohol oder deren Gemische.

Die Umsetzung kann in Ab- oder Anwesenheit eines sauren Katalysators durchgeführt werden. Als solche eignen sich beispielsweise Mineralsäuren wie Schwefelsäure oder wasserfreier Chlorwasserstoff, aliphatische und aromatische Sulfonsäuren wie Methansulfonsäuren und p-Toluolsulfonsäure, fluoridierte aliphatische Carbonsäuren wie Perfluorbutan- oder -octansäure, und saure Ionenaustauscher. Wird in Gegenwart eines sauren Katalysators verestert, dann ist es zweckmäßig, zur Entfernung des Reaktionswassers in einem mit Wasser nicht mischbaren organischen Lösungsmittel, wie z.B. Toluol oder Xylol, zu arbeiten und das entstandene Reaktionswasser azeotrop abzutrennen. Bei Veresterung in Abwesenheit eines Katalysators erhält man aus den Anhydridgruppen hauptsächlich den Halbester, bei saurer katalysierter Veresterung Mischungen von Halb- und Diester der Dicarbonsäurereste.

Zur Überführung der erhaltenen Veresterungsprodukte in eine wasserlösliche oder -dispersierbare Form wird Base C zugegeben - vorzugsweise als wäßrige Lösung. Geeignete Basen C umfassen beispielsweise Alkalihydroxide und -alkoholate sowie Ammoniak und primäre, sekundäre und tertiäre aliphatische Amine mit bis zu 6 C-Atomen pro Molekül (die bis zu 1 Hydroxylgruppe pro Alkylrest tragen können), insbesondere Natrium- und Kaliumhydroxide sowie Ammoniak, Ethylamin, Propylamin, n-Butylamin, Diethanolamin, Dimethylamin und Triethylamin. Die Base C kann der Polymerschmelze oder -lösung bzw. -dispersion zugesetzt werden. Die Menge der Base C wird so bemessen, daß mindestens 20 % der nach der Veresterungsreaktion verbliebenen Carboxylgruppen umgesetzt werden. Eine Umsetzung aller verbliebenen Carboxylgruppen ist möglich; es kann aber auch vorteilhaft sein, nur 20 bis 80 % der verbliebenen Carboxylgruppen zu neutralisieren (In diesem Zusammenhang sollen in der Veresterungsreaktion nicht umgesetzte Anhydridgruppen formal als 2 Carboxylgruppen gezählt werden). Bei der Umsetzung restlicher Anhydridgruppen mit Alkalilauge entstehen die entsprechenden Carboxylate, während mit Ammoniak, primären und sekundären Aminen die Halbamid-/Halbammoniumsalze und mit tertiären aliphatischen Aminen in der Regel die Diammoniumsalze (jeweils bezogen auf 1 ursprüngliche Anhydridgruppe) erhalten werden. Durch die Umsetzung mit Base C entstehen wäßrige Lösungen bzw. Dispersionen, die noch organisches Lösungsmittel enthalten können. Sie können direkt als solche oder nach der Entfernung des Lösungsmittels zur Nachgerbung von Leder eingesetzt werden. Insbesondere eignen sie sich für alle den von Chromleder (Rind, Ziege, Schwein etc.).

Die erhaltenen wäßrigen Lösungen bzw. Dispersionen werden vorzugsweise auf neutralisiertem Wet-blue-Material eingesetzt, d.h. auf Chromleder, welches durch übliche Neutralisationsmittel (z.B. Natriumbicarbonat, -formiat usw.) oder Neutralisationsgerbstoffe auf einen pH-Wert von 4 bis 7, vorzugsweise 5,5 bis 6,5 eingestellt worden ist. Im allgemeinen kommen Mengen von 0,5 bis 8, vorzugsweise 1 bis 4, insbesondere 1 bis 2 Gew.-%, berechnet als Trokensubstanz und bezogen auf Wet-blue-Falzgewicht, zur Anwendung.

Im weiteren Fortgang der Nachgerbung kann das neutralisierte Wet-blue-Material evtl. mit handelsüblichen Nachgerbstoffen (Austausch-, Weiß-, Harz- und Polymergerbstoffen), Vegetabilgerbstoffen sowie Fettungsmitteln behandelt werden. Will man gefärbte Leder herstellen, wird mit Farbstoffen gefärbt. Darüber hinaus ist es auch möglich, die Lösungen bzw. Dispersionen auf rein vegetabil gegerbten Ledern zur Nachgerbung vor der Färbung und Fettung ein-

zusetzen.

Die erhaltenen wäßrigen Lösungen bzw. Dispersionen können auch in anderen Stadien der Nachgerbung, z.B. nach der Behandlung mit Austausch-, Weiß- oder Vegetabilgerbstoffen, eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäß nachgegerbten Leder zeichnen sich durch einen sehr weichen und vollen Griff sowie durch gute Narbenfestigkeit und Narbenglätte aus und weisen eine deutliche Pigmentierung auf. Wegen ihrer hohen Lichtechtheit und ihrer guten thermischen Vergilbungsresistenz eignen sie sich ausgezeichnet zur Herstellung heller Leder. Außerdem zeigen die mit den erfindungsgemäßen Dispersionen nachgegerbten Leder wasserabstoßende Eigenschaften.

Die nachfolgenden Beispiele zeigen die Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden wäßrigen Lösungen bzw. Dispersionen und ihre Anwendung in unterschiedlichen Rezepturen zur Nachgerbung verschiedener Ledertypen.

Die Prozentangaben der nachfolgenden Beispiele beziehen sich, sofern nicht anders angegeben, jeweils auf das Gewicht. Mischungs- und Verdünnungsverhältnisse beziehen sich, sofern nicht anders angegeben, ebenfalls auf das Gewicht.

Beispiele

A. Herstellung der Nachgerbstoffe

1. Nachgerbmittel I

In einem mit Rührer und Rückflußkühler ausgestatteten 1-l-Dreihalskolben legt man 105 g eines Terpolymerisats aus Maleinsäureanhydrid, 2,4,4-Trimethylpenten-1 und Styrol vor, das ein Molekulargewicht $\bar{M}_n$ von 15.000 aufweist, und gibt dazu 378 g Toluol sowie 57,0 g eines Fettalkoholgemisches, bestehend aus aliphatischen Monoalkoholen mit linearen Alkylketten mit einer Kettenlänge zwischen 12 und 18 C-Atomen. Unter Rühren und Überleiten von N_2 wird das Reaktionsgemisch auf 80°C erhitzt und 24 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Zu der entstandenen klaren Lösung gibt man unter weiterem Rühren eine Lösung von 30 g NaOH in 1200 ml Wasser, wobei sich eine relativ viskose Emulsion bildet. Aus dieser Emulsion wird unter vermindertem Druck bei 50 bis 60°C das Lösungsmittel abdestilliert. Zurück bleibt eine feinteilige Emulsion mit einem Feststoffgehalt von 12,7 Gew.-%.

2. Nachgerbmittel II

Die Herstellung des Nachgerbmittels II erfolgt auf ähnliche Weise wie in Beispiel 1 beschrieben mit dem Unterschied, daß als Fettalkohol 127,4 g eines C_{14} - C_{22} -Alkanol-Gemisches (Zusammensetzung: 2 % C_{14} , 51±4 % C_{16} , 28±4 % C_{18} , 14±4 % C_{20} , 3 % C_{22}) zur Veresterung des Terpolymerisats aus Maleinsäureanhydrid, 2,4,4-Trimethylpenten-(1) und Styrol ($\bar{M}_n = 15.000$) eingesetzt werden. Zur Herstellung der wäßrigen Emulsion gibt man zur Lösung des veresterten Polymeren eine Lösung von 20 g NaOH in 2300 g Wasser. Nach Abdestillieren von Toluol unter Vakuum erhält man eine feinteilige Emulsion des Nachgerbmittels II mit einem Feststoffgehalt von 9,5 Gew.-%.

3. Nachgerbmittel III

In einem 2-l-Dreihalskolben wird unter Rühren und Überleiten von N_2 folgendes Reaktionsgemisch vorgelegt:

178 g	Toluol
170 g	Diisobutylen (technisches Gemisch aus 75-80 Gew.-% 2,4,4-Trimethylpenten-1 und 20-25 Gew.-% 2,4,4-Trimethylpenten-2)
102 g	Maleinsäureanhydrid

Nach dem Aufheizen auf 75°C wird folgende Lösung über eine Dosierpumpe innerhalb von 4 Stunden in das Reaktionsgemisch eingepumpt:

4 g	Azoisobuttersäuredinitril
50 g	Toluol

Während des Zupumpens der Initiatorlösung wird die Reaktionstemperatur kontinuierlich von 75 auf 95°C gesteigert. 30 Minuten vor Dosierende werden 6 g Styrol zu der Polymerisationslösung auf einmal gegeben. Anschließend wird noch 6 Stunden bei 95°C nachgerührt ($\bar{M}_n = 20.000$).

Nach Abkühlen auf 80°C gibt man zu dieser Lösung 178 g eines C_{12} - C_{18} -Fettalkoholgemisches sowie 400 g Toluol und verestert 24 Stunden bei 80°C. Zu dieser Polymerlösung wird nun eine Lösung von 51,9 g NaOH in

1500 ml Wasser gegeben und aus der entstandenen Emulsion das Toluol unter vermindertem Druck bei 50-60°C abdestilliert. Die zurückbleibende wäßrige Emulsion des Nachgerbmittels III besitzt einen Feststoffgehalt von 15,7 Gew.-%.

4. Nachgerbmittel IV

Das Nachgerbmittel IV wird auf ähnliche Weise wie das Nachgerbmittel III hergestellt mit dem Unterschied, daß die Lösung des Terpolymerisats mit folgendem Gemisch zur Reaktion gebracht wird:

237 g	C ₁₂ -C ₁₈ -Fettalkoholgemisch
650 g	Toluol.

Nach 24-stündiger Veresterung bei 80°C gibt man zu dieser Lösung unter Rühren eine Lösung von 41,6 g NaOH in 2000 g Wasser, wobei eine Emulsion gebildet wird. Nach Abdestillieren des Toluols unter vermindertem Druck bei 50-60°C erhält man eine feinteilige Emulsion mit einem Feststoffgehalt von 20,7 Gew.-%.

B. Anwendung

Beispiel 1: Herstellung von weißen Möbellehern

Zur Herstellung von Möbellehern werden 50 kg in der üblichen Weise chromgegerbte und auf 1,2 bis 1,4 mm gefalzte wet-blues im Gerbfaß zunächst in 250 bis 350 % Wasser (bezogen auf Falzgewicht, wie alle folgenden %-Angaben) von 40°C sowie Zusatz von 0,3 bis 0,5 % Ameisensäure (85 %ig, 1:10 mit Wasser verdünnt) und 2,0 % eines lichteichten handelsüblichen Weißgerbstoffes 30 Minuten lang gewalkt. Der pH-Wert der Flotte liegt bei ca. 3,8. Die Flotte wird abgelassen und anschließend wird in 300 % Wasser von 40°C 10 Minuten gewaschen.

Nach dem Ablassen der Flotte wird in 150 % Wasser von 40°C mit 1 % eines handelsüblichen Chromgerbstoffes und 3 % eines handelsüblichen, selbstabstumpfenden Chrom-Synton-Mischgerbstoffes in 45 Minuten nachchromiert, mit 7 % eines handelsüblichen synthetischen Fettungsmittels in 30 Minuten gefettet und anschließend 1,5 % eines handelsüblichen, lichteichten Neutralisationsgerbstoffes, 4,0 % eines handelsüblichen Weißgerbstoffes sowie 3,0 % eines handelsüblichen Harzgerbstoffes zugegeben.

Nach 15 Minuten Laufzeit wird 1 %, bezogen auf Trockensubstanz, der erfindungsgemäßen Dispersion IV als 20,7 %ige Einstellung zugesetzt und weitere 45 Minuten laufen gelassen.

Der Flotten-pH-Wert liegt bei ca. 5,2.

1,5 % Natriumformiat und 0,5 % Natriumbicarbonat werden zugegeben (Flotten-pH-Wert: ca. 6,1) und die Flotte nach 40 Minuten abgelassen. Die Leder werden anschließend mit 300 % Wasser von 40°C 10 Minuten lang gewaschen, gefettet und betriebsüblich fertiggestellt (ausgereckt, naß gespannt und getrocknet, klimatisiert, gestollt, gemillt und gespannt).

Die resultierenden Leder sind von guter Fülle und Weichheit und zeichnen sich durch hervorragende Narbenglätte aus. Die Lichteichteit beträgt Stufe 5 bis 6 (Xeno-Test), und die Hitzevergilbung (24 Stunden, 120°C) liegt bei Stufe 3 bis 4 (Grauskala).

Beispiel 2: Herstellung von gefärbten Autopolsterledern

Zur Herstellung von Autopolsterledern werden 50 kg in der üblichen Weise chromgegerbte und auf 1,1 bis 1,3 mm gefalzte wet blues im Gerbfaß wie in Beispiel 1 beschrieben, gewaschen, mit Ameisensäure versetzt, mit einem Weißgerbstoff vorgegerbt, erneut gewaschen, chromnachgegerbt, gefettet und mit 1,5 % (bezogen auf Falzgewicht, wie alle folgenden %-Angaben) eines handelsüblichen Neutralisationsgerbstoffes, 4,0 % eines handelsüblichen Austauschgerbstoffes sowie 3 % eines handelsüblichen Harzgerbstoffes nachgegerbt.

Nach 15 Minuten Laufzeit wird 1,5 %, bezogen auf Trockensubstanz, der erfindungsgemäßen Dispersion III als 15,7 %ige Einstellung zugesetzt und weitere 45 Minuten laufen gelassen.

Der Flotten-pH-Wert liegt bei ca. 5,0. Der pH-Wert wird durch Zugabe von 1,5 % Natriumformiat und 0,4 % Natriumbicarbonat auf ca. 6,0 angehoben und die Flotte nach 40 Minuten abgelassen.

Nach 10-minütigem Waschen in 300 % Wasser von 40°C und Ablassen der Flotte wird in 30 % Wasser von 25°C unter Zusatz von 1,0 % eines handelsüblichen Färbereihilfsmittels mit 5,0 % einer Mischung von handelsüblichen Lederfarbstoffen in 30 Minuten durchgefärbt.

Nach Zugabe von 10 % eines synthetischen Fettungsmittels wird 30 Minuten gefettet. Anschließend werden 150 % Wasser von 70°C zugegeben und nach 5 Minuten der Farbstoff durch Zugabe von 2,5 % Ameisensäure (85 %ig, 1:10 mit Wasser verdünnt, Zugabe in 2 Raten) fixiert. Der Flotten-pH-Wert liegt bei ca. 4,0.

Nach dem Ablassen der Flotte wird mit 300 % Wasser von 40°C gewaschen, 10 Minuten bei 25°C gespült und anschließend die Leder betriebsüblich fertiggestellt.

Die resultierenden Leder sind von guter Fülle und Weichheit und zeichnen sich durch hervorragende glatte Narben mit feinem Millkorn aus.

Beispiel 3: Herstellung von Schuhoberleder

Zur Herstellung von Schuhoberleder werden 35 kg in der üblichen Weise chromgegerbte und auf 1,6 bis 1,7 mm gefalzte wet blues im Gerbfaß zunächst in 200 % Wasser (bezogen auf Falzgewicht, wie alle folgen %-Angaben), von 50°C sowie 0,4 % Ameisensäure (85 %ig, TAPE 2, 1:10 mit Wasser verdünnt) 15 Minuten gewaschen. Nach dem Ablassen der Flotte wird in 100 % Wasser von 40°C mit 2 % eines handelsüblichen Neutralisationsgerbstoffes und 0,8 % Natriumbicarbonat neutralisiert. Der Flotten-pH-Wert beträgt nach 45 Minuten Neutralisation ca. 5,2.

Anschließend wird 1,5 %, bezogen auf Trockensubstanz, der erfindungsgemäßen Dispersion I (siehe Herstellungsbeispiel 1) als 12,7 %ige Einstellung zugesetzt und 30 Minuten laufen gelassen. Der Flotten-pH-Wert liegt bei ca. 5,0.

3 % eines handelsüblichen Austauschgerbstoffes, 4 % Quebracho und 1,5 % Farbstoff werden zugegeben und nach 90 Minuten Laufzeit mit 0,5 % Ameisensäure (85 %ig, 1:10 mit Wasser verdünnt) auf einen pH-Wert von ca. 4,2 abgesäuert.

Nach dem Ablassen der Flotte wird in 100 % Wasser von 50°C gefettet, nochmals mit Ameisensäure auf einen pH-Wert von 3,9 angesäuert und die Flotte erneut abgelassen. Nach 10-minütigem Spülen in 25°C warmem Wasser werden die Leder betriebsüblich ausgereckt, vakuum- und hängegetrocknet, klimatisiert, gestollt und nochmals vakuumgetrocknet (1/2 Minute bei 70°C). Die resultierenden Leder zeichnen sich durch eine gleichmäßige Färbbarkeit mit vollem weichem Griff bei guter Festnarbigkeit aus.

Beispiel 4: Herstellung von Spaltleder

Zur Herstellung von Spaltleder werden 25 kg in der üblichen Weise hergestellte Chromspalte (Spaltstärke ca. 1,3 mm) in 200 % Wasser (bezogen auf Spaltgewicht wie alle folgenden Angaben) von 50°C 10 Minuten lang gewaschen.

Nach dem Ablassen der Flotte wird in 100 % Wasser von 40°C mit 2 % eines handelsüblichen Neutralisationsgerbstoffes und 1,5 % Natriumbicarbonat über 90 Minuten auf einen pH-Wert von ca. 5,8 neutralisiert.

Nach der Vorfettung mit 2 % eines synthetischen Fettungsmittels über 15 Minuten werden 1,2 %, bezogen auf Trockensubstanz, der erfindungsgemäßen Dispersion II nach Herstellungsbeispiel 2 als 9,5 %ige Einstellung zugesetzt und die Spaltleder 45 Minuten gewalkt.

Anschließend werden 6,0 % eines handelsüblichen Weißgerbstoffes zugegeben und nach 45 Minuten der pH-Wert von ca. 5,5 durch Zugabe von 0,5 % Ameisensäure (85 %ig, 1:10 mit Wasser verdünnt) über 15 Minuten auf ca. 4,5 gesenkt.

Nach dem Ablassen der Flotte werden die Leder in 200 % Wasser 10 Minuten bei 60°C gewaschen und in 100 % Wasser von 60°C mit 7,0 % einer handelsüblichen Fettmischung gefettet.

Der Flotten-pH-Wert liegt bei ca. 4,5.

Es ist nun möglich zur Erzielung einer größeren Fülle und Weichheit in die Fettung gegebenenfalls nochmals 0,5 %, bezogen auf Trockensubstanz, der obengenannten Dispersion zuzusetzen.

Abschließend werden die Leder durch Zusatz von 0,5 % Ameisensäure (85 %ig, 1:10 mit Wasser verdünnt) auf einen pH-Wert von ca. 4,0 abgesäuert. Die Leder werden betriebsüblich gespült (Wasser von 20°C, 5 Minuten), ausgereckt, vakuum- und hängegetrocknet, klimatisiert, gestollt, abgelüftet, nachgestollt und nochmals vakuumgetrocknet (1/2 Minute, 70°C).

Die resultierenden Spalte besitzen einen sehr hohen Weißgrad und zeichnen sich durch einen weichen vollen Griff aus, wobei die Velourseite einen weichen, gleichmäßigen Kurzschliff aufweist.

Beispiel 5: Herstellung von Bekleidungsnappe

Zur Herstellung von Bekleidungsnappe werden 20 kg Neuseeland-Schaf-wet blue in 200 % Wasser (bezogen auf Falzgewicht, wie alle folgenden Angaben) von 40°C und 0,5 % eines handelsüblichen Emulgators 20 Minuten gewaschen. Nach dem Ablassen der Flotte wird in 100 % Wasser von 40°C mit einem handelsüblichen selbstabstumpfenden Chrom-Syntan-Nachgerbstoff über 15 Minuten nachchromiert, 1 % eines handelsüblichen synthetischen Fettungsmittels zugegeben und nach 45 Minuten Laufzeit mit 3 % eines handelsüblichen Neutralisationsgerbstoffes und 0,3 % Natriumbicarbonat auf einen pH-Wert von 5,5 über 45 Minuten neutralisiert.

Nach Zugabe von 300 % Wasser von 40°C wird nach 10 Minuten die Flotte abgelassen.

Anschließend werden in 100 % Wasser von 40°C 1,5 %, bezogen auf Trockensubstanz, der erfindungsgemäßen

Dispersion III nach Herstellungsbeispiel 3 als 15,7 %ige Einstellung zugesetzt und 45 Minuten gewalkt.

Es werden 3 % eines handelsüblichen Austauschgerbstoffes zugegeben und nach 20 Minuten Laufzeit 3 % Farbstoff zugesetzt. Nach 40 Minuten wird mit 2 % Ameisensäure (85 %ig, 1:10 mit Wasser verdünnt) auf einen pH-Wert von ca. 3,8 über 30 Minuten abgesäuert.

Nach dem Ablassen der Flotte wird in 200 % Wasser von 50°C mit 1,5 % Farbstoff überfärbt und noch 20 Minuten mit 1,5 % Ameisensäure (85 %ig, 1:10 mit Wasser verdünnt) auf einen pH-Wert von 3,5 abgesäuert.

Die Leder werden kalt gespült und betriebsüblich fertiggestellt (getrocknet, gemillt, gestollt etc.).

Die Leder besitzen einen weichen vollen Griff und zeichnen sich durch einen feinen glatten Narben sowie durch eine gleichmäßige, brillante Färbung aus.

Beispiel 6: Herstellung von Vegetabilledern

Zur Herstellung von Vegetabil-Oberleder werden in der üblichen Weise vegetabil gegerbte Leder in 300 % Wasser (bezogen auf Falzgewicht, wie alle folgenden Angaben) von 30°C 10 Minuten gewaschen und nach Ablassen der Flotte in 100 % Wasser von 30°C mit 1 % eines handelsüblichen Bleichgerbstoffes über 20 Minuten gebleicht (pH-Wert der Flotte: ca. 3,3) und mit 300 % Wasser von 40°C gewaschen.

Nach dem Ablassen der Flotte wird in 100 % Wasser von 40°C mit 1,5 %, bezogen auf Trockensubstanz, der erfindungsgemäßen Dispersion IV nach Herstellungsbeispiel 4 als 20,7 %ige Einstellung über 20 Minuten behandelt. Der pH-Wert der Flotte liegt bei ca. 4,3.

Anschließend wird mit 1,3 % einer handelsüblichen Farbstoffmischung 20 Minuten lang gefärbt und mit ca. 9 % einer handelsüblichen Fettmischung aus synthetischen und natürlichen Fetten über 20 Minuten gefettet (pH-Wert: ca. 4,2).

Abschließend wird 0,5 % Ameisensäure (85 %ig, 1:10 mit Wasser verdünnt) zur Fixierung zugegeben (pH-Wert: ca. 3,4). Die Leder werden gewaschen (300 % Wasser von 20°C) und betriebsüblich fertiggestellt (ausgestoßen, vakuum- und hängegetrocknet, klimatisiert, gestollt und 1/2 Minute vakuumgetrocknet bei 60°C).

Die resultierenden Leder sind weich, von guter Fülle und besitzen einen angenehmen schmalzigen Griff.

Patentansprüche

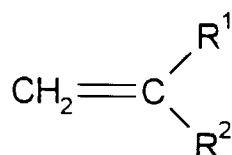
1. Verwendung von Umsetzungsprodukten aus

(A) Terpolymerisat mit als Zahlenmittel bestimmten Molekulargewichten $\bar{M}_n$ von 5000 bis 60 000 aus

a) Maleinsäureanhydrid,

b) 80 bis 120 Mol-%, bezogen auf Komponente a), Diisobutylen und

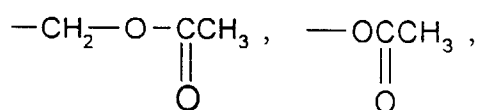
c) 1 bis 12 Mol-%, bezogen auf Komponente a), mindestens eines Monomeren der Formel



worin

R^1 Wasserstoff oder Methyl,

R^2 Wasserstoff, Methyl, Ethyl, $-\text{OR}^3$,



gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenyl oder Hydroxymethyl und

R³ C₁-C₄-Alkyl bedeuten,

(B) aliphatischem und/oder cycloaliphatischem einwertigem C₆-C₂₄-Alkohol und

(C) Base,

wobei 20 bis 80 % der den Anhydridgruppen des Terpolymerisats entsprechenden Carboxylgruppen mit Alkohol (B) verestert und mindestens 20 % der restlichen Carboxylgruppen mit Base (C) neutralisiert sind, als Nachgerbstoff für Leder.

2. Verwendung nach Anspruch 1, wonach das Monomer c) aus der Reihe Styrol, α-Methylstyrol, p-Methylstyrol, Vinylacetat, Allylacetat, Isobutylvinylether, Allylalkohol, Methallylalkohol und deren Mischungen ausgewählt ist.

3. Verwendung nach Anspruch 1, wonach 30 bis 75 % der den Anhydridgruppen des Terpolymerisats entsprechenden Carboxylgruppen mit Alkohol B verestert sind.

Claims

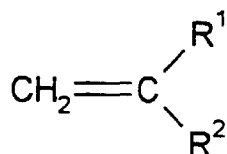
1. Use of reaction products obtained from

(A) a terpolymer having molecular weights $\bar{M}_n$, determined as number average, of 5000 to 60 000 made of

a) maleic anhydride,

b) 80 to 120 mol%, relative to component a), of diisobutylene, and

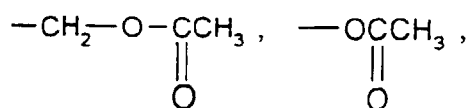
c) 1 to 12 mol% relative to component a), of at least one monomer of the formula



in which

R¹ denotes hydrogen or methyl,

R² denotes hydrogen, methyl, ethyl, -OR³,



unsubstituted or C₁-C₄-alkyl substituted phenyl or hydroxymethyl, and

R³ denotes C₁-C₄-alkyl,

(B) an aliphatic and/or cycloaliphatic monohydric C₆-C₂₄-alcohol, and

(C) a base,

20 to 80% of the carboxyl groups corresponding to the anhydride groups of the terpolymer being esterified with alcohol (B) and at least 20% of the remaining carboxyl groups being neutralized with base (C), as retanning agent for leather.

2. Use according to Claim 1, wherefor monomer c) is selected from the series consisting of styrene, α -methylstyrene, p-methylstyrene, vinyl acetate, allyl acetate, isobutyl vinyl ether, allyl alcohol, methyl alcohol and mixtures thereof.
3. Use according to Claim 1, wherefor 30 to 75% of the carboxyl groups corresponding to the anhydride groups of the terpolymer have been esterified with alcohol B.

Revendications

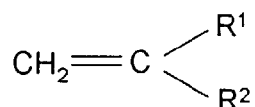
1. Utilisation de produits de réaction de

(A) un copolymère ternaire, au poids moléculaire moyen, moyenne en nombre, $\bar{M}_n$ de 5 000 à 60 000, de :

a) l'anhydride maléique,

b) 80 à 120 mol %, par rapport au composant a), de diisobutylène et

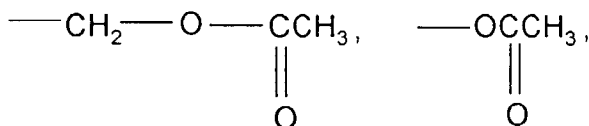
c) 1 à 12 mol %, par rapport au composant a), d'au moins un monomère de formule :



dans laquelle

R¹ représente l'hydrogène ou un groupe méthyle,

R² représente l'hydrogène, un groupe méthyle, éthyle, -OR³,



un groupe phényle éventuellement substitué par un groupe alkyle en C₁-C₄, ou un groupe hydroxyméthyle et

R³ représente un groupe alkyle en C₁-C₄,

(B) un alcool monovalent aliphatique et/ou cycloaliphatique en C₆-C₂₄ et

(C) une base,

20 à 80 % des groupes carboxyles correspondant aux groupes anhydrides du copolymère ternaire étant estérifiés par l'alcool (B) et au moins 20 % des groupes carboxyles restants neutralisés par la base (C),

en tant que matières de retannage pour le cuir.

2. Utilisation selon la revendication 1, selon laquelle le monomère c) est choisi parmi le styrène, l' α -méthylstyrène, le p-méthylstyrène, l'acétate de vinyle, l'acétate d'allyle, l'éther isobutylvinyle, l'alcool allylique, l'alcool méthallylique et leurs mélanges.

3. Utilisation selon la revendication 1, dans laquelle 30 à 75 % des groupes carboxyles correspondant aux groupes anhydrides du copolymère ternaire sont estérifiés par l'alcool B.