PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 5 : C14C 9/02 — A2

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 91/12344

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 22. August 1991 (22.08.91)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP91/00206

(22) Internationales Anmeldedatum: 4. Februar 1991 (04.02.91)

(30) Prioritätsdaten:
P 40 04 293.6 13. Februar 1990 (13.02.90) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US):* HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US) :* PIEPER, Friedrich [DE/DE]; Zehntenweg 10, D-4018 Langenfeld (DE). FRIESE, Hans-Herbert [DE/DE]; Schießhecke 53, D-4019 Monheim (DE). FABRY, Bernd [DE/DE]; Danziger Straße 31, D-4052 Korschenbroich (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN; TFP-Patentabteilung, Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), BR, CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US.

Veröffentlicht
Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.
Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: SALTS OF SULPHONATED PHOSPHORIC ACID ESTERS FOR USE AS LEATHER-OILING AGENTS

(54) Bezeichnung: SALZE SULFONIERTER PHOSPHORSÄUREESTER ALS LEDERFETTUNGSMITTEL

(57) Abstract

The invention concerns leather-oiling agents, a process for producing leathers with good water-resistance characteristics and the use of sulphonated phosphoric acid ester salts for producing leathers with good water-resistance characteristics.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft Lederfettungsmittel, ein Verfahren zur Herstellung von Ledern mit güngstigem Wasserverhalten sowie die Verwendung von sulfonierten Phosphorsäureestersalzen zur Herstellung von Ledern mit günstigem Wasserverhalten.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	**ES**	Spanien	**ML**	Mali
AU	Australien	**FI**	Finnland	**MN**	Mongolei
BB	Barbados	**FR**	Frankreich	**MR**	Mauritanien
BE	Belgien	**GA**	Gabon	**MW**	Malawi
BF	Burkina Faso	**GB**	Vereinigtes Königreich	**NL**	Niederlande
BG	Bulgarien	**GN**	Guinea	**NO**	Norwegen
BJ	Benin	**GR**	Griechenland	**PL**	Polen
BR	Brasilien	**HU**	Ungarn	**RO**	Rumänien
CA	Kanada	**IT**	Italien	**SD**	Sudan
CF	Zentrale Afrikanische Republik	**JP**	Japan	**SE**	Schweden
CG	Kongo	**KP**	Demokratische Volksrepublik Korea	**SN**	Senegal
CH	Schweiz	**KR**	Republik Korea	**SU**	Soviet Union
CI	Côte d'Ivoire	**LI**	Liechtenstein	**TD**	Tschad
CM	Kamerun	**LK**	Sri Lanka	**TG**	Togo
CS	Tschechoslowakei	**LU**	Luxemburg	**US**	Vereinigte Staaten von Amerika
DE	Deutschland	**MC**	Monaco		
DK	Dänemark	**MG**	Madagaskar		

"Salze sulfonierter Phosphorsäureester als Lederfettungsmittel"

Die Erfindung betrifft Fettungsmittel für Leder, ein Verfahren zur Herstellung von Ledern mit günstigem Wasserverhalten sowie die Verwendung von sulfonierten Phosphorsäureestersalzen zur Herstellung von Ledern mit günstigem Wasserverhalten.

Es ist bekannt, zur Herstellung wasserdichter Leder diese im Anschluß an die Nachgerbung und gegebenenfalls Färbung mit Phosphorsäurealkylestern in Form ihrer Alkali- oder Ammoniumsalze zu fetten ("Leder- und Häutemarkt" 38, 5 (1986)). Um eine möglichst vollständige Flottenauszehrung zu erzielen, wird die Flotte gegen Ende der Fettung mit Säuren, beispielsweise Ameisensäure, auf einen pH-Wert zwischen 3,8 und 4,0 eingestellt. Anschließend wird mit Chrom- und/oder Aluminiumgerbstoffen fixiert, d.h., die Phosphorsäurealkylestersalze werden in die entsprechenden Chrom- und/oder Aluminiumseifen überführt.

Der hydrophobierenden Wirkung der Phosphorsäurealkylester steht jedoch deren schlechte Emulgierbarkeit und deren geringe

...

Emulsionsbeständigkeit gegenüber. Um diese Nachteile aufzuheben, werden in der Praxis häufig Alkylphosphate und/oder Alkylpolyoxyalkylenphosphate mit 12 bis 14 C-Atomen in den Alkylresten eingesetzt, die im Vergleich zu den entsprechenden Phosphorsäureestern mit 16 und mehr C-Atomen in den Alkylresten leichter zu emulgieren sind. Zur Verbesserung der geringen Emulsionsbeständigkeit, insbesondere bei niedrigen pH-Werten, besteht ferner die Möglichkeit, die Fettung bei pH-Werten größer 5 durchzuführen. Keine dieser Maßnahmen zur Verbesserung der Emulgierbarkeit sowie der Emulsionsbeständigkeit führt jedoch zu befriedigenden Gebrauchseigenschaften der Leder. Bedingt durch die zu geringen Emulsionsbeständigkeiten wird das Leder nur ungenügend durchfettet, und es resultiert ein harter Griff.

Kombinationen der Phosphorsäureester mit anderen Fettungsmitteln, beispielsweise sulfierten Paraffinen, sulfierten Fetten und/oder sulfierten Ölen, ergeben zwar einen verbesserten Griff, führen jedoch zu einer Reduzierung des Hydrophobierungseffektes.

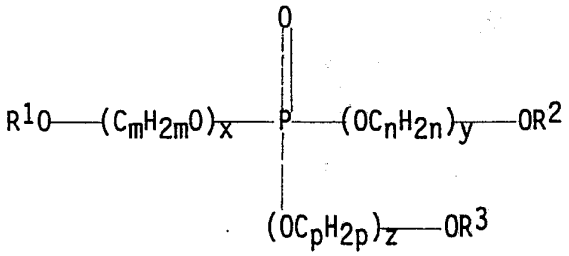
Die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe, bestand daher in der Entwicklung von Fettungsmitteln für Leder, die Ledern ein günstiges Wasserverhalten kombiniert mit guten Gebrauchseigenschaften, wie Griff, Narbenfestigkeit und/oder Fülle, verleihen. Des weiteren sollen die zu entwickelnden Fettungsmittel ein gutes Emulgiervermögen sowie eine hohe Emulsionsbeständigkeit besitzen.

Es wurde nun gefunden, daß die an Fettungsmittel gestellten hohen Anforderungen von sulfonierten Phosphorsäureestersalzen erfüllt werden.

Gegenstand der Erfindung sind dementsprechend Fettungsmittel für Leder, enthaltend Alkali-, Amin- und/oder Ammoniumsalze von

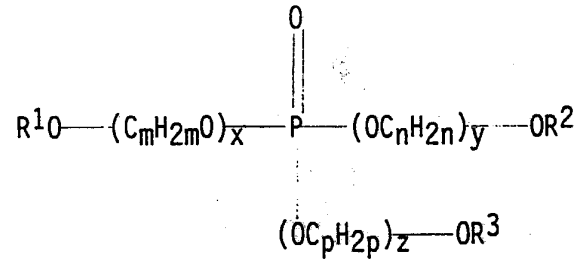
...

sulfonierten Phosphorsäureestern, erhältlich durch Umsetzung von Phosphorsäureestern der allgemeinen Formel I



in der die Reste R^1 eine Alkyl- oder Alkenylgruppe mit 8 bis 22 C-Atomen und R^2 und R^3 gleich oder verschieden sind und jeweils H oder eine Alkyl- oder Alkenylgruppe mit 8 bis 22 C-Atomen bedeuten, die Indices m, n und p gleich oder verschieden sind und jeweils eine Zahl zwischen 2 und 4 darstellen und die Indices x, y und z gleich oder verschieden sind und jeweils eine Zahl zwischen 0 und 30 bedeuten, mit Sulfonierungsmitteln und anschließende Hydrolyse der erhaltenen Produkte mit Alkalihydroxiden, Ammoniumhydroxid und/oder Aminen.

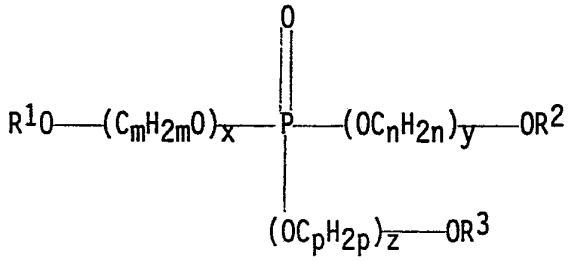
Weiterer Erfindungsgegenstand ist ein Verfahren zur Herstellung von Ledern mit günstigem Wasserverhalten, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man Leder im Anschluß an die Gerbung, Nachgerbung oder Färbung mit Alkali-, Amin- und/oder Ammoniumsalzen von sulfonierten Phosphorsäureestern, erhältlich durch Umsetzung von Phosphorsäureestern der allgemeinen Formel I



...

in der die Reste R^1 eine Alkyl- oder Alkenylgruppe mit 8 bis 22 C-Atomen und R^2 und R^3 gleich oder verschieden sind und jeweils Wasserstoff oder eine Alkyl- oder Alkenylgruppe mit 8 bis 22 C-Atomen bedeuten, die Indices m, n und p gleich oder verschieden sind und jeweils eine Zahl zwischen 2 und 4 darstellen und die Indices x, y und z gleich oder verschieden sind und jeweils eine Zahl von 0 bis 30 bedeuten, mit Sulfonierungsmitteln und anschließende Hydrolyse der erhaltenen Produkte mit Alkalihydroxiden, Ammoniumhydroxid und/oder Aminen,
fettet, anschließend in an sich bekannter Weise die die Fettungsmittel enthaltende Behandlungsflotte mit Säuren auf einen pH-Wert zwischen 3,5 und 4,1 einstellt und durch Zugabe von Chrom- und/oder Aluminiumgerbstoffen die sulfonierten Phosphorsäureestersalze am und im Leder fixiert.

Ferner ist Erfindungsgegenstand die Verwendung von Alkali-, Amin- und/oder Ammoniumsalzen sulfonierter Phosphorsäureester, erhältlich durch Umsetzung von Phosphorsäureestern der allgemeinen Formel I



in der die Reste R^1 eine Alkyl- oder Alkenylgruppe mit 8 bis 22 C-Atomen und R^2 und R^3 gleich oder verschieden sind und jeweils H oder eine Alkyl- oder Alkenylgruppe mit 8 bis 22 C-Atomen bedeuten, die Indices m, n und p gleich oder verschieden sind und jeweils eine Zahl zwischen 2 und 4 darstellen und die Indices x, y und z gleich oder verschieden sind und jeweils eine Zahl von 0 bis 30 bedeuten, mit Sulfonierungsmitteln und anschließende Hydrolyse der

...

erhaltenen Produkte mit Alkalihydroxiden, Ammoniumhydroxid und/oder Aminen,
zur Herstellung von Ledern mit günstigem Wasserverhalten.

Unter Ledern mit günstigem Wasserverhalten werden Leder verstanden, bei denen der Wasserdurchtritt durch den Lederquerschnitt unter dynamischen Bedingungen deutlich verzögert ist und die in einer bestimmten Zeiteinheit nur geringe Wassermengen aufnehmen (Penetrometerprüfung nach DIN 53 338).

Die erfindungsgemäßen Fettungsmittel enthalten bevorzugt Alkalisalze von sulfonierten Phosphorsäureestern und besonders bevorzugt Alkalisalze von sulfonierten Phosphorsäureestern, die durch Umsetzung von solchen Phosphorsäureestern der allgemeinen Formel I zugänglich sind, in der die Reste R^1 eine Alkyl- oder Alkenylgruppe mit 12 bis 18 C-Atomen und R^2 und R^3 gleich oder verschieden sind und jeweils H oder eine Alkyl- oder Alkenylgruppe mit 12 bis 18 C-Atomen bedeuten, die Indices m, n und p für die Zahl 2 stehen und die Indices x, y und z gleich oder verschieden sind und jeweils eine Zahl zwischen 0 und 10 bedeuten.

Die Sulfonierung der Phosphorsäureester der allgemeinen Formel I werden analog den in DE-OS 38 02 815 und DE-OS 38 12 718 beschriebenen Verfahren, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 20 und 120 °C, besonders bevorzugt bei Temperaturen zwischen 30 und 100 °C, beispielsweise mit Schwefelsäure, Oleum, Chlorsulfonsäure oder SO_3-haltigen Gasgemischen durchgeführt. Gasgemische aus SO_3 und Luft oder Inertgasen, beispielsweise Stickstoff, in denen der SO_3-Gehalt zwischen 1 und 10 Vol.-% liegt, werden als Sulfonierungsmittel besonders bevorzugt. Das molare Verhältnis der im Edukt enthaltenen Doppelbindungsäquivalente zu einzusetzendem

...

SO_3 liegt vorzugsweise zwischen 20 und 0,5, besonders bevorzugt zwischen 10 und 0,6.

Die Sulfonierungen werden in üblichen, für die Sulfatierung von Fettalkoholen oder die Sulfonierung von Fettsäureestern, Alkylbenzolen oder Olefinen geeigneten und gebräuchlichen Reaktoren, beispielsweise vom Typ des Fallfilmreaktors, kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt (Kirk-Othmer: "Encyclopedia of Chemical Technology" 22, 28 ff (1983)).

Nach beendeter Sulfonierung kann es zweckmäßig sein, das Reaktionsgemisch einem Alterungsprozeß zu unterwerfen. Zu diesem Zweck wird das Reaktionsgemisch in größer 0 bis 240 Minuten, besonders bevorzugt innerhalb von 1 bis 30 Minuten, vorzugsweise bei 10 bis 120 °C, besonders bevorzugt bei 60 bis 100 °C, stehen gelassen oder gerührt. Anschließend wird mit einer wäßrigen Lösung aus Alkalihydroxiden, Ammoniumhydroxid und/oder Aminen oder mit wasserfreien Aminen hydrolysiert, in dem das Reaktionsgemisch zu der wäßrigen Lösung oder den wasserfreien Aminen gegeben wird oder die wäßrige Lösung oder die wasserfreien Amine zu dem Reaktionsgemisch. Vorzugsweise wird das gegebenenfalls gealterte Sulfonierungsprodukt zu einer wäßrigen Lösung aus Alkalihydroxiden, Ammoniumhydroxid und/oder Aminen gegeben, wobei pro Mol angelagertem Schwefeltrioxid 1 bis 1,5 Mol Hydroxide und/oder Amine eingesetzt werden. Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Ammoniumhydroxid, Diethanolamin, Triethanolamin und/oder Pyridin werden bevorzugt zur Neutralisation eingesetzt. Besonders bevorzugt wird mit wäßrigen Lösungen von Natrium- und/oder Kaliumhydroxid hydrolysiert. Die Konzentration der Hydroxide und/oder Amine in den wäßrigen Lösungen wird vorzugsweise so gewählt, daß das Endprodukt eine noch fließfähige oder pumpbare wäßrige Lösung bildet.

...

Alkali-, Amin- und/oder Ammoniumsalze von sulfonierten Phosphorsäureestern liegen in Form dunkler bis hellgelber Lösungen vor. Gewünschtenfalls können diese Lösungen mit Wasserstoffperoxidlösung oder Alkalihypochloritlösung (Chlorlauge) in an sich bekannter Weise bei 40 bis 55 °C gebleicht werden.

Die zur Herstellung sulfonierter Phosphorsäureestersalze benötigten Phosphorsäureester der allgemeinen Formel I sind nach literaturbekannten Verfahren zugänglich. Ihre Herstellung geht von Alkyl- und/oder Alkenylalkoholen mit 8 bis 22 C-Atomen, beispielsweise Octyl-, Decyl-, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl-, Palmitoleyl-, Stearyl-, Oleyl- und/oder Behenylalkohol, aus. Vorzugsweise werden Alkyl- und/oder Alkenylalkohole mit 12 bis 18 C-Atomen eingesetzt.

Die Alkoxylierungen gesättigter und/oder ungesättigter Alkohole mit Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid, vorzugsweise mit Ethylenoxid werden nach bekannten großtechnischen Verfahren durchgeführt ("Chemische Technologie", Band 7, Seite 131 bis 132, Carl-Hanser-Verlag, München-Wien (1986)). Der mittlere Alkoxylierungsgrad x, y oder z der erhaltenen Gemische homologer Alkoxylate entspricht der molaren Menge der angelagerten Alkylenoxide und liegt vorzugsweise zwischen 0 und 10.

Die Phosphatierung gegebenenfalls alkoxylierter Alkyl- und/oder Alkenylalkohole erfolgt in an sich bekannter Weise ("Chemische Technologie", Band 7, Seite 123 ff, Carl-Hanser-Verlag, München-Wien (1986)), in dem die Alkohole mit Phosphorpentoxid oder Polyphosphorsäure umgesetzt werden. Bei diesen Verfahren werden Gemische aus Phosphorsäuremono-, -di- und -triestern gebildet. Unter Einsatz von Wasserschleppmitteln lassen sich solche Estergemische auch direkt unter Verwendung von Orthophosphorsäure erhalten. Bei Reaktionsbedingungen oberhalb von 160 °C findet

...

hierbei jedoch keine klassische Veresterung, sondern primär die Bildung von Di- und Polyphosphorsäure statt, die in bekannter Weise mit Alkoholen und/oder Alkoholpolyoxyalkylenethern reagieren. Zur Herstellung von hochreinen Phosphorsäuremono-, -di- und -triestern können die gegebenenfalls alkoxylierten Alkohole mit Phosphoroxychlorid umgesetzt werden.

Sulfonierte Phosphorsäureestersalze können alleine oder in Kombination mit anderen Fettungsmitteln, beispielsweise Mineralölen, Paraffinen und/oder Silikonen, vorzugsweise in emulgierter Form, mit mehrwertigen Metallionen seifenbildenden Emulgatoren, wie Fettsäuresarkosiden, Partialestern mehrbasischer Carbonsäuren, wie Monooleylzitronensäureestern, Alkenylbernsteinsäureestern und/oder sulfitierten Fetten und/oder Ölen eingesetzt werden. Das Gewichtsverhältnis von sulfonierten Phosphorsäureestersalzen zu anderen Fettungsmitteln liegt vorzugsweise zwischen 0,1 und 9. Die erfindungsgemäßen Fettungsmittel werden in Mengen von vorzugsweise 1 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt von 2 bis 14 Gew.-% - jeweils bezogen auf Falzgewicht der Leder - eingesetzt.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Ledern mit günstigem Wasserverhalten wird in der Weise durchgeführt, daß die sulfonierten Phosphorsäureestersalze gegebenenfalls in Kombination mit anderen Fettungsmitteln im Anschluß an die Gerbung oder Nachgerbung und gegebenenfalls Färbung und nach der Entfernung von überschüssigen Gerbmitteln durch Waschen, als Licker angewendet werden. Die Temperaturen während der Fettung liegen typischerweise zwischen 30 und 50 °C. Gegen Ende der Fettung wird der pH-Wert der Lickerflotte mit Säuren, vorzugsweise mit Ameisensäure, Essigsäure und/oder Schwefelsäure, auf 3,5 bis 4,1, vorzugsweise auf 3,8 bis 4,0 eingestellt. Anschließend werden der Flotte, bezogen auf Falzgewicht, 2 bis 6 Gew.-% Chrom- und/oder Aluminiumgerbstoffe

...

zugesetzt, um die Salze der sulfonierten Phosphorsäureester durch Bildung der entsprechenden Chrom- und/oder Aluminiumseifen zu fixieren. Danach wird in an sich bekannter Weise weiter gearbeitet.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden sulfonierten Phosphorsäureestersalze besitzen ein gutes Emulgiervermögen und eine hohe Emulsionsbeständigkeit. Mit den erfindungsgemäßen Fettungsmitteln lassen sich alle Lederarten, beispielsweise Rindsleder, Schweineleder oder Schafsleder, behandeln. Die mit den erfindungsgemäßen Fettungsmitteln behandelten Leder zeigen im Vergleich zu mit Phosphorsäureestern behandelten Ledern bessere ledertechnische Eigenschaften, insbesondere einen besseren Griff und eine bessere Narbenfestigkeit, sowie aufgrund eines verzögerten Wasserdurchtritts und einer geringeren Wasseraufnahme eine deutlich verbesserte Imprägnierwirkung.

Beispiele

1. Herstellung von sulfoniertem Oleylalkoholphosphat, Kaliumsalz

In einem mit Rührer und Thermometer versehenen 1-l-Dreihalskolben, der 420 g (1,5 Mol) technischen Oleylalkohol (HD-Ocenol^{R} 80/85: Jodzahl 89, OH-Zahl 205) enthielt, wurden bei einer Temperatur von 60 bis 70 °C mit Hilfe eines gegen Luftfeuchtigkeit geschützten Pulverdosiergerätes innerhalb von 2 Stunden 71 g (0,5 Mol) Phosphorpentoxid gegeben. Nach einer Reaktionszeit von 2 Stunden wurden bei 70 °C 10 ml Wasser zugegeben und weitere 3 Stunden bei 90 °C gerührt.

Es wurden 490 g eines dunkelfarbigen Öls erhalten, das folgende Kenndaten besaß:

Monoester 43,3 Gew.-%
Diester 38,4 Gew.-%
Triester 3,4 Gew.-%
H_3PO_4 1,7 Gew.-%
freier Alkohol 13,0 Gew.-%
H_2O (nach Fischer) 0,15 Gew.-%
Jodzahl 74
mittleres Molekulargewicht 451
Doppelbindungsäquivalente pro Mol Phosphat 1,3

225 g (0,5 Mol) des erhaltenen Oleylphosphates wurden in einen 1-l-Sulfierkolben, versehen mit einem mechanischen Rührer, einem Gaseinleitungsrohr und Mantelkühlung, gegeben und bei 35 °C mit 68 g (0,85 Mol) SO_3, entsprechend einem auf die Doppelbindungsäquivalente bezogenen 30 %igem Überschuß, umgesetzt. SO_3

...

wurde durch Erhitzen aus einer entsprechenden Menge 65 gew.-%igem Oleum ausgetrieben, mit Stickstoff auf eine Konzentration von 5 Vol.-% verdünnt und bei einer Temperatur von 50 °C innerhalb von 31 Minuten in den Phosphorsäureester eingeleitet. Nach der Sulfonierung wurde das Reaktionsgemisch in eine verdünnte Lösung von 56 g (1 Mol) Kaliumhydroxid in 700 ml Wasser eingerührt und eine Stunde auf dem Dampfbad bei 95 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf 20 °C wurde der pH-Wert des Reaktionsgemisches durch Zugabe von HCl-Lösung auf 7,5 eingestellt.

Kenndaten des sulfonierten Oleylalkoholphosphates, Kaliumsalz:
Aniontensid (DGF-H-III-10): 16 Gew.-% = 0,28 mEq/g
unsulfierte Anteile (DGF-G-III-6b): 1 Gew.-%
Kaliumsulfat: 1 Gew.-%
Kaliumphosphat: < 1 Gew.-%
Wasser (nach Fischer): 82 Gew.-%
mittleres Molekulargewicht: 560

2. Herstellung von sulfoniertem Oleylalkohol-0,5 Mol Ethylenoxid-Phosphat, Kaliumsalz

Analog Beispiel 1 wurden 1,5 Mol Oleylalkohol-0,5 Mol Ethylenoxid mit 0,5 Mol Phosphorpentoxid umgesetzt. Der erhaltene Phosphorsäureester hatte ein mittleres Molekulargewicht von 478 und 1,3 Doppelbindungsäquivalente pro Mol Phosphat.

Die Sulfonierung von 240 g (0,5 Mol) Oleyl-0,5 Mol Ethylenoxid-Phosphat wurde analog Beispiel 1 durchgeführt. Das erhaltene sulfonierte Produkt hatte folgende Kenndaten

Aniontensid (DGF-H-III-10): 20 Gew.-% = 0,31 mEq/g

...

unsulfierte Anteile (DGF-G-III-6b): 5 Gew.-%
Kaliumsulfat: 2 Gew.-%
Kaliumphosphat: 1 Gew.-%
Wasser (nach Fischer): 72 Gew.-%
mittleres Molekulargewicht: 635

3. Herstellung von sulfoniertem Oleylalkohol-2 Mol Ethylenoxid-Phosphat, Kaliumsalz

Analog Beispiel 1 wurden 1,5 Mol Oleylalkohol-2 Mol Ethylenoxid mit 0,5 Mol Phosphorpentoxid umgesetzt. Der erhaltene Phosphorsäureester hatte ein mittleres Molekulargewicht von 570 und 1,3 Doppelbindungsäquivalente pro Mol Phosphat.

Die Sulfonierung von 284 g (0,5 Mol) Oleyl-2 Mol Ethylenoxid-Phosphat, Kaliumsalz wurde analog Beispiel 1 durchgeführt. Das erhaltene sulfonierte Produkt hatte folgende Kenndaten:

Aniontensid (DGF-H-III-10): 18 Gew.-% = 0,25 mEq/g
unsulfierte Anteile (DGF-G-III-6b): 6 Gew.-%
Kaliumsulfat: 3 Gew.-%
Kaliumphosphat: 1 Gew.-%
Wasser (nach Fischer): 72 Gew.-%
mittleres Molekulargewicht: 722

...

Anwendungsbeispiele

Alle %-Angaben sind Gew.-% und beziehen sich auf das Falzgewicht der Leder.

Chromoberleder, 1,8 mm Dicke, wurden nach folgender Rezeptur nachgegerbt und nach der Entfernung von überschüssigen Gerbstoffen durch Waschen mit Kaliumsalzen von sulfonierten Phosphorsäureestern gefettet:

300	%	Wasser 40 °C	
0,3	%	Ameisensäure	} 20 Minuten
		Flotte ablassen	
150	%	Wasser 40 °C	
1,5	%	Glutardialdehyd	20 Minuten
4	%	Chromsyntan	30 Minuten
1	%	Basifizierungsmittel	45 Minuten
1,5	%	Neutralisationsmittel	30 Minuten
1,5	%	Farbstoff	30 Minuten
3	%	Polymergerbstoff	30 Minuten
4	%	synthetischer Gerbstoff	
4	%	vegetabiler Gerbstoff	} 40 Minuten
		Flotte ablassen	
300	%	Wasser 40 °C	10 Minuten
		waschen	
		Flotte ablassen	

...

200 % Wasser 50 °C

Die Fettung wurde mit einem der folgenden Fettungsmittel durchgeführt:

Beispiel 1

6 % Aktivsubstanz (AS) sulfonierter Phosphorsäureester, Kaliumsalz nach Beispiel 1 — 45 Minuten

oder

Beispiel 2

6 % AS sulfonierter Phosphorsäureester, Kaliumsalz nach Beispiel 2 — 45 Minuten

oder

Beispiel 3

6 % AS sulfonierter Phosphorsäureester, Kaliumsalz nach Beispiel 3 — 45 Minuten

oder

Vergleichsbeispiel 1

6 % AS Phosphorsäureoleylester, Kaliumsalz — 45 Minuten

oder

Vergleichsbeispiel 2

6 % AS Mischung aus 75 Gew.-% Phosphorsäureoleylester, Kaliumsalz und 25 Gew.-% Trioleinsulfat, Kaliumsalz — 45 Minuten

Nach der Fettung wurde wie folgt weitergearbeitet:

3 % Polymergerbstoff — 30 Minuten

1 % Ameisensäure — 30 Minuten

...

2	%	basisches Chromsulfat	30 Minuten
2	%	basisches Chromsulfat	60 Minuten
		Flotte ablassen	
		3 x waschen	
300	%	Wasser 20 °C	10 Minuten
		weiterarbeiten wie üblich	

Die nachfolgende Tabelle enthält die an den mit den oben angegebenen verschiedenen Fettungsmitteln behandelten Ledern durchgeführten Prüfungen sowie die Prüfergebnisse.

...

	Sulfonierter Phosphorsäureester, Kaliumsalz nach Beispiel			Vergleichsbeispiel	
	1	2	3	1	2
Griff/Weichheit	4	4	4	2	3
Fülle	4	4	4	4	4
Schmalzigkeit	3	3	3	3	3
Farbton	4	4	4	4	3
Narbenfestigkeit	4	5	4	4	4
Penetrometerprüfung nach DIN 53 338					
Wasserdurchtritt[1] nach Minuten	160	210	185	140	40
Gew.-% Wasseraufnahme[1]					
nach 60 Minuten	26	18	21	29	33
120 Minuten	39	32	34	43	49
180 Minuten	48	40	42	59	63
Gesamturteil[2]	4	5	5	3	3

Bewertung 5 = sehr gut
1 = sehr schlecht

1) Die angegebenen Werte sind die Mittelwerte aus 3 Prüfungen

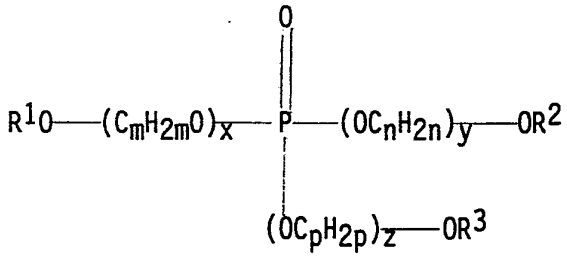
...

2) Das Gesamturteil ist kein Mittelwert der Einzelwerte. Im Gesamturteil wird der Gesamteindruck der Leder einschließlich des Wasserverhaltens bewertet.

...

Patentansprüche

1. Fettungsmittel für Leder, enthaltend Alkali-, Amin-und/oder Ammoniumsalze von sulfonierten Phosphorsäureestern, erhältlich durch Umsetzung von Phosphorsäureestern der allgemeinen Formel I



in der die Reste R^1 eine Alkyl- oder Alkenylgruppe mit 8 bis 22 C-Atomen und R^2 und R^3 gleich oder verschieden sind und jeweils H oder eine Alkyl- oder Alkenylgruppe mit 8 bis 22 C-Atomen bedeuten, die Indices m, n und p gleich oder verschieden sind und jeweils eine Zahl zwischen 2 und 4 darstellen und die Indices x, y und z gleich oder verschieden sind und jeweils eine Zahl von 0 bis 30 bedeuten, mit Sulfonierungsmitteln und anschließende Hydrolyse der erhaltenen Produkte mit Alkalihydroxiden, Ammoniumhydroxid und/oder Aminen.

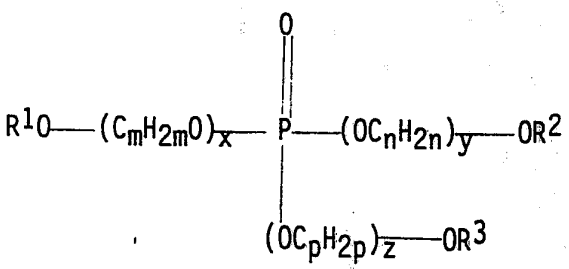
2. Fettungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß diese Alkalisalze von sulfonierten Phosphorsäureestern enthalten.

3. Fettungsmittel nach einem oder beiden der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß in der allgemeinen Formel I die Reste R^1 eine Alkyl- oder Alkenylgruppe mit 12 bis 18 C-Atomen und R^2 und R^3 gleich oder verschieden sind und jeweils H oder eine Alkyl- oder Alkenylgruppe mit 12 bis 18 C-Atomen bedeuten,

...

die Indices m, n und p für die Zahl 2 stehen und die Indices x, y und z gleich oder verschieden sind und jeweils eine Zahl zwischen 0 und 10 bedeuten.

4. Verfahren zur Herstellung von Ledern mit günstigem Wasserverhalten, dadurch gekennzeichnet, daß man Leder im Anschluß an die Gerbung, Nachgerbung oder Färbung mit Alkali-, Amin- und/oder Ammoniumsalzen von sulfonierten Phosphorsäureestern, erhältlich durch Umsetzung von Phosphorsäureestern der allgemeinen Formel I



in der die Reste R^1 eine Alkyl- oder Alkenylgruppe mit 8 bis 22 C-Atomen und R^2 und R^3 gleich oder verschieden sind und jeweils H oder eine Alkyl- oder Alkenylgruppe mit 8 bis 22 C-Atomen bedeuten, die Indices m, n und p gleich oder verschieden sind und jeweils eine Zahl zwischen 2 und 4 darstellen und die Indices x, y und z gleich oder verschieden sind und jeweils eine Zahl zwischen 0 und 30 bedeuten, mit Sulfonierungsmitteln und anschließende Hydrolyse der erhaltenen Produkte mit Alkalihydroxiden, Ammoniumhydroxid und/oder Aminen,

fettet, anschließend in an sich bekannter Weise die die Fettungsmittel enthaltende Behandlungsflotte mit Säuren auf einen pH-Wert zwischen 3,5 und 4,1 einstellt und durch Zugabe von Chrom-und/oder Aluminiumgerbstoffen die sulfonierten Phosphorsäureestersalze am und im Leder fixiert.

...

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlungsflotte mit Ameisensäure, Essigsäure und/oder Schwefelsäure auf einen pH-Wert zwischen 3,8 und 4,0 eingestellt wird.

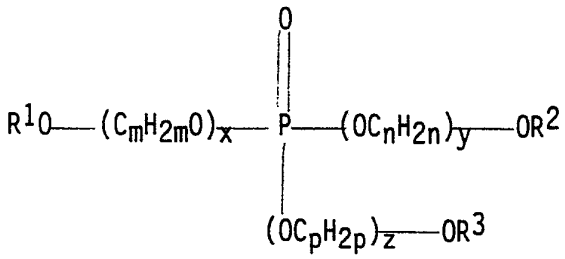
6. Verfahren nach einem oder beiden der Ansprüche 4 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß Salze sulfonierter Phosphorsäureester alleine oder in Kombination mit anderen Fettungsmitteln in Mengen - bezogen auf Falzgewicht - von 1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise von 2 bis 14 Gew.-% eingesetzt werden.

7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß Alkalisalze von sulfonierten Phosphorsäureestern eingesetzt werden.

8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 4 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß Salze sulfonierter Phosphorsäureester eingesetzt werden, die aus Phosphorsäureestern der allgemeinen Formel I, in der die Reste R^1 eine Alkyl- oder Alkenylgruppe mit 12 bis 18 C-Atomen und R^2 und R^3 gleich oder verschieden sind und jeweils H oder eine Alkyl- oder Alkenylgruppe mit 12 bis 18 C-Atomen bedeuten, die Indices m, n und p für die Zahl 2 stehen und die Indices x, y und z gleich oder verschieden sind und jeweils eine Zahl zwischen 0 und 10 bedeuten, zugänglich sind.

9. Verwendung von sulfonierten Phosphorsäureestern, erhältlich durch Umsetzung von Phosphorsäureestern der allgemeinen Formel I

...



in der die Reste R^1 eine Alkyl- oder Alkenylgruppe mit 8 bis 22 C-Atomen und R^2 und R^3 gleich oder verschieden sind und jeweils H oder eine Alkyl- oder Alkenylgruppe mit 8 bis 22 C-Atomen bedeuten, die Indices m, n und p gleich oder verschieden sind und jeweils eine Zahl zwischen 2 und 4 darstellen und die Indices x, y und z gleich oder verschieden sind und jeweils eine Zahl von 0 bis 30 bedeuten, mit Sulfonierungsmitteln und anschließender Hydrolyse der erhaltenen Produkte mit Alkalihydroxiden, Ammoniumhydroxid und/oder Aminen,
zur Herstellung von Ledern mit günstigem Wasserverhalten.

10. Verwendung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß Alkalisalze von sulfonierten Phosphorsäureestern verwendet werden.

11. Verwendung nach einem oder beiden der Ansprüche 9 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß Salze von sulfonierten Phosphorsäureestern verwendet werden, die aus Phosphorsäureestern der allgemeinen Formel I, in der die Reste R^1 eine Alkyl- oder Alkenylgruppe mit 12 bis 18 C-Atomen und R^2 und R^3 gleich oder verschieden sind und jeweils H oder eine Alkyl- oder Alkenylgruppe mit 12 bis 18 C-Atomen bedeuten, die Indices m, n und p für die Zahl 2 stehen und die Indices x, y und z gleich oder verschieden sind und jeweils eine Zahl zwischen 0 und 10 bedeuten, zugänglich sind.