

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 1 702 991 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
20.09.2006 Patentblatt 2006/38

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

(21) Anmeldenummer: **06004542.4**

(22) Anmeldetag: **07.03.2006**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IS IT LI LT LU LV MC NL PL PT RO SE SI
SK TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL BA HR MK YU

(30) Priorität: **17.03.2005 DE 102005012329**

(71) Anmelder: **LANXESS Deutschland GmbH
51369 Leverkusen (DE)**

(72) Erfinder:
• **Reiners, Juergen, Dr.
51373 Leverkusen (DE)**
• **Kleban, Martin, Dr.
51381 Leverkusen (DE)**
• **Bley, Matthias
42697 Solingen (DE)**

(54) **Verfahren zur Hydrophobierung von Leder mittels Alkylalkoxysilanen sowie daraus hergestelltes hydrophobiertes Leder**

(57) Verfahren zur Hydrophobierung von mit organischen Gerbstoffen gegerbtem Leder, dadurch gekennzeichnet, dass man das Leder mit einer Präparation, enthaltend wenigstens ein Alkylalkoxysilan der Formel I



worin

R^1 für einen C_1 - C_{30} -Kohlenwasserstoffrest, insbesondere für einen aliphatischen, bevorzugt für einen aliphatischen, gesättigten C_6 - C_{20} -Rest, besonders bevorzugt Hexadecyl oder Octadecyl steht,

R^3 und R^4 unabhängig voneinander für ein C_1 - C_{10} -Kohlenwasserstoffrest, insbesondere für einen aliphatischen C_1 - C_{10} -Rest, vorzugsweise gesättigten, besonders bevorzugt für ein C_1 - C_4 -Rest stehen, wobei Methyl, Ethyl, Propyl oder Isopropyl bevorzugt sind, und

R^2 unabhängig von R^1 die Bedeutung von R^1 hat oder für OR^3 oder OR^4 steht,

behandelt.

EP 1 702 991 A2

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Hydrophobieren von Leder, insbesondere Sohlenleder mittels Alkylalkoxysilanen sowie hydrophobiertes Leder.

[0002] Zur Herstellung von Leder aus Häuten und Fellen ist heutzutage die Gerbung mit dreiwertigen Chromsalzen weltweit die vorherrschende Technologie. Das Verfahren ist kostengünstig, einfach und leicht zu reproduzieren. Die erhaltenen Leder zeichnen sich durch hohe Qualität und eine große erzielbare Eigenschaftsbreite aus.

[0003] Nur noch wenige Lederartikel werden heute aufgrund technischer Anforderung ohne die Verwendung von Chromsalzen hergestellt. Hervorzuheben sind hier besonders Sohlenleder, sowie andere Lederartikel wie Gürtel, Zaumzeug, Riemen oder Taschen bei denen das angestrebte Leder äußerst kompakt, fest und standig sein muss.

[0004] Hier hat sich bis heute die Gerbung mit großen Mengen an vegetabilen bzw. synthetischen Gerbstoffen erhalten, die in ihrer althergebrachten Form in Gruben ("Altgrubengerbung"), in der modernen Variante auch in Kombination von Grube und Fass ("Farbengang - Fassgerbung") oder ausschließlich in Gerbfässern durchgeführt werden kann ("C-RFP-Verfahren"; *Rationelle pflanzliche Gerbungen*, E. Lau, *Leather*, 1989, 51).

[0005] Eine vom Markt immer stärker geforderte Eigenschaft für viele Lederartikel ist eine verbesserte Resistenz gegen die Einwirkung von Wasser. Gefragt sind hier eine niedrige Wasseraufnahme und hohe Zeit bis zum Durchtritt von Wasser unter gebrauchsnahen Testbedingungen. Im hierfür wichtigsten Bereich der Schuhoberleder und unter Verwendung von Chromsalzen für Gerbung und Fixierung sind am Markt verschiedene Hydrophobier-Systeme eingeführt und zum Teil geschützt (z. B. DE 10306748 oder WO 03/064707). Sie basieren meist auf Kombinationen aus geeigneten Paraffinen, Polymeren und/oder Silikonen sowie gelegentlich Fluorverbindungen, die in der Nachgerbung angewandt werden. Dazu werden sie mit einem Emulgator in die wässrige Flotte eingebracht und durch Zerstörung des Emulgators mittels Mineralsalzen, insbesondere Chrom, fixiert. Durch die Fixierung werden die hydrophoben Substanzen in der Ledermatrix soweit verankert, dass sie nicht beim anschließenden Gebrauch des Lederartikels migrieren und z. B. Farbveränderungen, Fettflecken oder Adhensionsprobleme bei Klebungen verursachen können. Typische Einsatzmengen sind 8 - 15 % Produktmisch Hydrophobiermittel bezogen auf Falzgewicht. Ein Überblick über den Stand dieser Technik findet sich z. B. in *Modern hydrophobic systems: new water repellants and retannages for shoe uppers*, P. Danisch et al., JALCA, 1996, 120 - 125. Dort wo es aus ökologischen Gründen nötig ist, kann die Fixierung der Hydrophobierung auf chromgegerbtem Leder heute auch schon ohne Mineralsalze erreicht werden (*Waterproofing of leather - state of the art and new concepts*, M. Kleban et. al., JALCA, 2002, 487 - 495; WO 2001055456: *Cyanourea group-containing polysiloxanes used for waterproofing leather*).

[0006] Die DE-A 10250111 beschreibt weiterhin ein Verfahren zur Herstellung hydrophobierter, chromfreier Leder basierend auf ein mit Eisensalzen gegerbtes Substrat.

[0007] Darüber hinaus wird in der WO 96/15276 ein mit Polymeren Gerbstoffen hergestelltes Leder beschrieben, das gemäß der DE 19629986 in gewissem Ausmaß wasserabweisend ausgerüstet werden kann. Wie in der Beschreibung und den Beispielen hervorgehoben handelt es sich hierbei ausschließlich um sehr dünne, besonders weiche Leder die besonders für den Einsatz als Polsterleder konzipiert sind. Darüber hinaus dürfen bei diesem Verfahren weder vegetabile noch synthetische Gerbstoffe Verwendung finden, was die erzielbaren möglichen Ledereigenschaften stark einschränkt.

[0008] Eine gemeinsame Eigenschaft der Wirkstoffe aller bekannter Hydrophobier-Systeme ist, dass sie Leder nicht nur wasserabweisend, sondern auch weich und geschmeidig machen. Sie können daher nicht in der benötigten Menge eingesetzt werden wenn die technischen Anforderungen an den Lederartikel eine sehr hohe Festigkeit und Standigkeit verlangen wie z. B. für Schuhsohlen.

[0009] Darüber hinaus ist die Anwendung von Hydrophobiermitteln in der wässrigen Flotte bei der Herstellung von Sohlenleder im Grubengerbverfahren von Nachteil, da dort die Flotte mit nicht ausgezehrten Wirkstoffen und Hilfsmitteln nicht abgelassen wird, so dass sich diese in der Grube ansammeln und in nachfolgenden Gerbvorgängen unerwünschte Nebenwirkungen hervorrufen können.

[0010] Produkte zur oberflächlichen wasserabweisenden Ausrüstung von Leder, wie z. B. polymere fluororganische Verbindungen (z. B. "Scotchgard®", Hersteller 3M, z. B. *World Leather*, 2003, 33 - 35; "Leather Protector®", Hersteller Dupont, z. B. *Leather International*, 2002/2003, 41 - 44; "Baygard®", Hersteller LANXESS) sind für die Herstellung von Sohlenleder ebenfalls nicht geeignet, da eine oberflächliche Schutzschicht schon bei kurzen Gebrauch durch die mechanische Belastung zerstört wird. Um eine langfristige Ausrüstung zu erhalten muss das Hydrophobiermittel daher das Leder möglichst gleichmäßig und vollständig durchdringen.

[0011] Die auf dem Markt existierenden Systeme zur Herstellung wasserundurchlässiger Ledersohlen basieren daher auf komplizierten, kostspieligen "mechanischen" Verfahren, bei denen z. B. eine herkömmliche Ledersohle horizontal gespalten wird und eine wasserundurchlässige Textilmembran ("z.B. Goretex®") eingeklebt und vernäht wird.

[0012] Ziel der Erfindung ist daher ein Mittel zur hydrophoben Ausrüstung von vegetabil und/oder synthetisch gegerbtem Leder, das den Lederquerschnitt vollständig durchdringt, effektiv im Leder zu fixieren ist, das Leder nicht weich macht und idealerweise nicht in der Gerbung sondern auf das fertig gegerbte und getrocknete Leder eingesetzt werden

kann.

[0013] Gefunden wurde nun, dass ein mit organischen Gerbstoffen gegerbtes Leder, das dadurch gekennzeichnet ist, dass es mit wenigstens einem Alkylalkoxysilan der Formel I



worin

10 R^1 für einen $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ -Kohlenwasserstoffrest, insbesondere für einen aliphatischen, bevorzugt für einen aliphatischen, gesättigten $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -Rest, besonders bevorzugt für Hexadecyl oder Octadecyl steht,

R^3 und R^4 unabhängig voneinander für einen $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Kohlenwasserstoffrest, insbesondere für einen aliphatischen $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Rest, vorzugsweise gesättigten, besonders bevorzugt für ein $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Rest stehen, wobei Methyl, Ethyl, Propyl oder Isopropyl bevorzugt sind, und

15 R^2 unabhängig von R^1 die Bedeutung von R^1 hat oder für OR^3 oder OR^4 steht,

behandelt wird, diese Aufgabe löst.

20 **[0014]** Die organisch gegerbten, insbesondere vegetabil und/oder synthetisch gegerbten Leder sind vorzugsweise dadurch gekennzeichnet, dass zu ihrer Herstellung mindestens 20 Gewichtsprozent, bevorzugt mindestens 30 Gewichtsprozent an organischen Gerbstoffen, insbesondere vegetabilen Gerbstoffen und/oder synthetischen Gerbstoffen wie z.B. Kondensate aromatischer Sulfonsäuren oder Harzgerbstoffen verwendet werden, und in einer besonders bevorzugten Form darüber hinaus keine Mineralischen Gerbstoffe, insbesondere Chromsalze, eingesetzt werden. Ein Überblick über die Chemie und Definition dieser Gerbstoffklassen findet sich z. B. in Theorie und Praxis der organischen Gerbstoffe, G. Reich, Das Leder, 1996, 74 - 83 und 157 - 171. Der Verwendungszweck dieser Leder ist in erster Linie die Herstellung von Schuhsohlen, aber auch Lederartikel wie Taschen, Gurte, Gürtel, Zaumzeug, Sättel u. ä.

25 **[0015]** Bei den für diesen Einsatz geeigneten synthetischen Gerbstoffen handelt es sich z. B. um wasserlösliche Kondensationsprodukte aus sulfonierten Aromaten, Formaldehyd und gegebenenfalls weiteren Substanzen beispielsweise Aromaten, Harnstoff und/oder Harnstoffderivaten. Bevorzugt sind hier Produkte basierend auf der Kondensation von Naphthalinsulfonsäuren, Ditolythersulfonsäuren, Phenolsulfonsäuren, Dihydroxydiphenylsulfon und Phenol sowie Kombinationen aus diesen Rohstoffen mit Formaldehyd und gegebenenfalls Harnstoff oder Harnstoffderivaten.

30 **[0016]** Unter den sogenannten Harzgerbstoffen versteht man Kondensationsprodukte stickstoffhaltiger Verbindungen wie z. B. Harnstoff, Dicyanamid oder Melamin mit Formaldehyd und/oder anderen Aldehyden sowie gegebenenfalls Sulfiten.

35 Vegetabilgerbstoffe sind aus pflanzlichen Quellen gewonnene Gerbstoffe aus den Klassen der kondensierten Gerbstoffe bzw. hydrolysierbaren Gerbstoffe z. B. Kastanienextrakt, Mimosa, Tara oder Quebracho.

40 **[0017]** Bevorzugt ist das zu hydrophobierende Leder "chromfrei", wobei "chromfrei" im Sinne der vorliegenden Erfindung bedeutet, dass es nicht mit Chromsalzen gegerbt wurde. Der maximale Anteil an Chrom, z.B. hervorgerufen durch natürliche Quellen von Cr-Anteilen in Tierhäuten bzw. chromhaltigen Farbstoffen in Leder beträgt weniger als 2000 ppm. Für nicht mit Chrom-Farbstoffen gefärbte Leder beträgt der maximale Anteil von Chrom im Leder vorzugsweise weniger als 100 ppm.

45 **[0018]** Besonders bevorzugt sind als Alkoxysilane der Formel I Dialkyldimethoxysilan, Alkyltrimethoxysilan, Dialkyldiethoxysilan, Alkyltriethoxysilan oder deren Mischungen, wobei Alkyl für $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -Alkyl steht, ganz besonders bevorzugt sind Hexadecyltrimethoxysilan, Octadecyltrimethoxysilan, Hexadecyltriethoxysilan, Octadecyltriethoxysilan oder Mischungen hieraus.

[0019] Die verwendeten Alkylalkoxysilane der Formel I sind in ihrer Reinform farblose oder gelbliche, niedrigviskose Flüssigkeiten mit Viskositäten im Bereich von 0,6 - 10000 mPas, bevorzugt 0,8 - 1000 mPas und einem Siedepunkt von $> 100^\circ\text{C}$, besonders bevorzugt $> 180^\circ\text{C}$.

50 **[0020]** Sie sind beispielsweise bekannt als Intermediate zur Herstellung von z. B. Polysiloxanen oder anderen siliziumhaltigen Polymeren. Darüber hinaus werden Alkylalkoxysilane häufig eingesetzt zur hydrophoben Modifizierung von Trägermaterialien. So beschreibt z. B. die DE-A-10320779 einen Korrosionsschutz für Metalle oder die US-A-4874431 wenig flüchtige Hydrophobiermittel für Zement und Baumaterialien.

[0021] In Gegenwart von Wasser hydrolysieren Alkylalkoxysilane zum Alkylsilanol, das unter Wasserabspaltung polymerisieren kann oder sich an nucleophile Reagenzien binden kann. Diese Reaktion kann z. B. durch Säuren katalysiert werden.

55 **[0022]** Es hat sich gezeigt, dass für die Verwendung als Hydrophobiermittel für organisch, insbesondere vegetabil oder synthetisch gegerbte Leder besonders die Alkylalkoxysilane der Formel I geeignet sind, die als Produkt der Hydrolyse und Folgereaktion ein wachsartiges Substrat liefern, bevorzugt mit einem Schmelzpunkt oberhalb 25°C , besonders

bevorzugt oberhalb 50°C.

[0023] Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Leders, dass dadurch gekennzeichnet ist, das man organisch gegerbtes Leder mit einer Präparation enthaltend wenigstens ein Alkylalkoxysilan der Formel I behandelt, insbesondere die Präparation oberflächlich aufträgt.

[0024] Zur Durchführung der Hydrophobierung wird vorzugsweise auf das fertig gegerbte und getrocknete (d.h. eine Restfeuchte von < 30 Gew.-%, vorzugsweise < 20 Gew.-%) Leder von einer oder beiden Seiten insgesamt 2 - 30 Gew.-%, bevorzugt 5 - 15 Gew.-% aufgetragen. Der Auftrag der Substanzmischung erfolgt vorzugsweise bei 0°C - 60°C. Die Auftragung kann beispielsweise durch Aufsprühen, Aufrakeln, Gießen, Drucken oder Tauchen erfolgen.

[0025] Um das Penetrationsverhalten sowie die Viskosität der Präparation auf den Lederartikel und die Auftragsweise zu optimieren, können den verwendeten Alkylalkoxysilanen verschiedene Lösungsmittel und/oder Öle zugesetzt werden. Zur Verringerung der Viskosität geeignet sind z. B. Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol oder Isopropanol und mit Alkylalkoxysilanen nicht reaktive Lösungsmittel wie aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, halogenierte Kohlenwasserstoffe, Ether, Ester oder niedermolekulare Silikonöle, insbesondere Benzine, Weißöle, Polysiloxane sowie Essigsäureethylester und Mischungen diesen Komponenten. Zur Erhöhung der Viskosität geeignet sind z. B. hochviskose Mineralöle, Fette, Wachse oder höhermolekulare Silikonöle, insbesondere Polysiloxane ohne und mit Funktionalisierung durch z. B. Hydroxy-, Amino- oder Carboxy-Funktionalitäten sowie Mischungen diesen Komponenten.

[0026] Bevorzugt ist es für die Hydrophobierung eine Präparation einzusetzen, enthaltend wenigstens 30 Gew.-%, vorzugsweise wenigstens 50 Gew.-%, insbesondere wenigstens 80 Gew.-%, insbesondere wenigstens 95 Gew.-% an Alkylalkoxysilanen der Formel I.

[0027] Im Anschluss an das Aufbringen des Hydrophobiermittels wird das Leder bei Bedarf abgelüftet, falls in der Produktmischung leicht flüchtige Bestandteile enthalten sind, und das Hydrophobiermittel beispielsweise durch Lagern der Leder fixiert. Hierbei ist die im Leder enthaltene Restfeuchte sowie die mit den Gerbstoffen eingebrachte Säure ausreichend als Medium für die Hydrolysereaktion der Alkoxy-Funktionen am Silan, die anschließend zur Vernetzung der Siliziumeinheiten untereinander oder mit nucleophilen Funktionalitäten im Leder führt. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist dabei abhängig vom vorliegenden Alkoxy-Rest. In einer weiteren Ausführungsform kann diese Reaktion durch Bedampfen mit oder Klimatisieren in feuchter und/oder saurer Atmosphäre beschleunigt werden. Als Säuren geeignet sind z. B. leicht flüchtige organische Säuren wie Ameisensäure oder Essigsäure, aber auch leicht flüchtige anorganische Säuren wie z. B. Salzsäure.

[0028] Bevorzugt weisen die erfindungsgemäßen Leder eine Tropfenechtheit von wenigstens 30 Minuten, und eine Wasseraufnahme im Test nach Kubelka (DIN EN 12 990) von weniger als 35 % bei 24 Stunden. Zur Bestimmung der Tropfenechtheit wird ein Wassertropfen von 0,2 ml Volumen auf die Lederoberfläche (Narbenseite) aufgetragen und die Zeit gemessen, bis der Tropfen vollständig ins Leder eingezogen ist. Höhere Zeiten entsprechen einer besseren Wasserabweisung.

[0029] Das erfindungsgemäße Leder eignet sich hervorragend für die Verwendung zur Schuhherstellung, insbesondere als Schuhsohlenleder sowie als Gürtel-, Sattel-, Riemen und Taschenleder.

[0030] Die Erfindung betrifft weiterhin die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Leder.

[0031] Die Erfindung betrifft außerdem die Verwendung von Alkylalkoxysilanen der Formel I zur Hydrophobierung von mit organischen Gerbstoffen gegerbtem Leder.

[0032] Die im Folgenden aufgezeigten Beispiele sollen die Erfindung weiter erläutern aber nicht einschränken. Alle Gewichtsangaben in den Gerbungen beziehen sich auf Blößengewicht, Gewichtsangaben in der Hydrophobierung auf das Gewicht des gegerbten und getrockneten Leders.

[0033] **Leder 1** Herstellung eines Sohlenleders im C-RFP-Verfahren

[0034] Rohware: Entkälkte und gebeizte Croupons (Deutsche Bullen, entfleischt)

	%	Produkt	°C	Zeit	
Wäsche	100	Wasser	20	10'	Ablassen
Konditionierung	4,5	Synthetisches Konditionierprodukt *		15'	3 U/min
	2,5	Ameisensäure		3'	3 U/min pH = 3.6
Vorgerbung	8	Synthetischer Vorgerbstoff**		2 h	3 U/min
				2 h	1 U/min
		Intervallbetrieb 5' x 60'		8 h	pH = 3.6 Ablassen

EP 1 702 991 A2

(fortgesetzt)

	%	Produkt	°C	Zeit	
5					
	50	Wasser	20°		
	0,5	Synthetischer Vorgerbstoff**		20'	3 U/min
					Ablassen
10					
		1° Rate Gerbung			
	8	Synthetischer Gerbstoff***			
15	4	Vegetabilgerbstoff Kastanie gesüßt			
	1	Fettungsmittel		2 h	
		2° Rate Gerbung			
20	4	Synthetischer Gerbstoff ****			
	6	Vegetabilgerbstoff Kastanie gesüßt			
	4	Synthetischer Gerbstoff*****			
25	0,3	Fettungsmittel		2 h	
	4	Vegetabilgerbstoff Mirobolan			
	4	Synthetischer Gerbstoff*****			
30	4	Synthetischer Gerbstoff*****			
	4	Vegetabilgerbstoff Kastanie gesüßt			
35	0,2	Klauenöl		2 h	
	10	Wasser	20°	10 h	
	30	Wasser	35°		
40	0,5	synthetischer Bleichgerbstoff*****		30'	Ablassen
5 Tage ruhen lassen, Abwelken, Falzen, Trocknen, Walzen * Stark saures Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensat, BAYSEL® C, LANXESS Deutschland GmbH ** Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensat, TANIGAN® RFS, LANXESS Deutschland GmbH *** Phenol-Phenolsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensat, TANIGAN® LT, LANXESS Deutschland GmbH **** Naphthalinsulfonsäure-Dihydroxydiphenylsulfon-Formaldehyd-Kondensat, TANIGAN® F, LANXESS Deutschland GmbH ***** Ditolyethersulfonsäure-Dihydroxydiphenylsulfon-Formaldehyd-Kondensat, TANIGAN® WLF, LANXESS Deutschland ***** Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensat-haltiges Bleichmittel, TANIGAN® BL, LANXESS Deutschland GmbH					

Leder 2 Herstellung eines Taschenleders

[0035] Entkalkte und gebeizte Rinderblößen (Deutsche Rinder, Spaltstärke 4 mm) werden in einem handelsüblichen

EP 1 702 991 A2

5 Gerbfass in 80 % Wasser für 2 h mit 8 % Kochsalz, 0,7 % Ameisensäure und 0,9 % Schwefelsäure gebeizt und anschließend für 12 h mit 6 % eines synthetischen Vorgerbstoffes (Ditolylethersulfonsäure-Dihydroxydiphenylsulfon-Formaldehyd-Kondensat, TANIGAN® CK, LANXESS Deutschland GmbH) vorbehandelt. Die Flotte wird abgelassen, zweimal
10 gewaschen und mit 30 % Wasser wieder aufgeflottet. Es werden 3 % eines synthetischen Gerbstoffes (Naphthalinsulfonsäure-Dihydroxydiphenylsulfon-Formaldehyd-Kondensat, TANIGAN® OS, LANXESS Deutschland GmbH), 8 % Mimosa-Gerbstoff, 5 % Kastaniengerbstoff sowie 1 % eines Klauenöl-basierten Fettungsmittel und nach einer Stunde weitere 3 % synthetischer Gerbstoff, 8 % Mimosa-Gerbstoff, 5 % Kastaniengerbstoff sowie 2 % eines polymeren Harzgerbstoffes (Polyacrylsäure, Leukotan® 1028, Rohm and Haas Corp.) zugegeben. Nach 8 h Dauerbetrieb und 12 h Intervallbetrieb (5 min/h) stellt sich ein pH von 3,8 ein, die Flotte wird abgelassen, das Leder gewaschen und anschließen
15 abgewelkt. Ohne Flotte wird das feuchte Leder anschließend für zwei Stunden mit 1,5 % synthetischem Bleichgerbstoff (TANIGAN® BL-I, LANXESS Deutschland), 2 % Vegetabilöl-basiertem Fettungsmittel sowie 0,5 % Klauenöl behandelt. Das Leder wird abgewelkt, ausgereckt und hängegetrocknet.

Beispiel 1: Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Hydrophobiermittel

15 **[0036]** Unter Ausschluss von Luftfeuchtigkeit und Wasser wurden die aufgeführten Silane untereinander und/oder mit vorher entwässerten Zusatzstoffen homogen vermengt.

	Zusammensetzung der Präparation: Angaben in Gew.-%													
Inhaltsstoffe	Bsp.1A	Bsp. 1B	Bsp.1C	Bsp.1D	Bsp.1E	Bsp.1F	Bsp.1G	Bsp.1H	Bsp.1I	Bsp. 1J	Bsp. 1K	Bsp.1L	Bsp.1M	Bsp.1N
Octadecyltrimethoxysilan	100	80		75		50	30	85			82	40	35	50
Hexadecyltrimethoxysilan		20							50	67		40	35	10
Hexadecyltriethoxysilan			100		50									
Octyltrimethoxysilan				25										
Ethyltriethoxy-silan					50		40							
Methyldimethoxy-silan						50								
Methyltrimethoxysilan							30							
Polydimethylsiloxan 1000 mPas								15	50					
Polydimethylsiloxan 100 mPas										33				
Polydimethylsiloxandicarbonsäure 1500 mPas											18			
Toluol												20		
Essigsäureethylester													30	
Ethanol														40

Beispiel 2 Hydrophobierung von Sohlenleder

[0037] Das Sohlenleder (Leder 1) der Stärke 4,5 - 5 mm wurde wie in der folgenden Tabelle dargestellt mit verschiedenen Präparationen aus Beispiel 1 behandelt und nach vollständiger Penetration des Produktes (Prüfung am Schnitt) 10 Tage bei 65 % Luftfeuchtigkeit und 25 °C konditioniert.

[0038] Die erhaltenen ausgerüsteten Leder weisen gegenüber der unbehandelten Referenz eine vergleichbare oder leicht verbesserte Steifigkeit auf. Die Eigenfarbe ist vergleichbar oder nur geringfügig dunkler. Beim Biegen des Leders bleibt der Narben intakt, es tritt keine Rissbildung auf.

[0039] Die Prüfung der wasserabweisenden Ausrüstung erfolgte durch den Wasseraufnahme-Test nach Kubelka: DIN EN 12990 (niedrigere Werte => bessere Wasserabweisung, gute Penetration des Produktes) und den Wassertropfentest. Hierzu wird ein Wassertropfen von 0,2 ml Volumen auf die Lederoberfläche (Narbenseite) aufgetragen und die Zeit gemessen, bis der Tropfen vollständig ins Leder eingezogen ist. Höhere Zeiten entsprechen einer besseren Wasserabweisung.

Produkt	1A	1B	1B	1B	1B	1F	1J	1K	1M	Ref
Auftrag auf Narbenseite [%]	-	-	-	5	-	7	12	6	15	-
Auftrag auf Fleischseite [%]	10	7	10	5	15	7	-	6	-	-
Tropfenechtheit [min]	115	35	110	125	240	90	135	160	115	1
Kubelka 2 h [%]	19	24	20	20	15	21	18	16	19	27
Kubelka 24 h [%]	29	35	28	27	22	30	28	26	27	47

[0040] Durch Lagerung in einer gesättigten Ameisensäure-Atmosphäre (25°C) konnte die Konditionierzeit bei vergleichbaren Hydrophobierwerten auf 3 Tage verringert werden.

Patentansprüche

- Verfahren zur Hydrophobierung von mit organischen Gerbstoffen gegerbtem Leder, **dadurch gekennzeichnet, dass** man das Leder mit einer Präparation, enthaltend wenigstens ein Alkylalkoxysilan der Formel I



worin

R¹ für einen C₁-C₃₀-Kohlenwasserstoffrest, insbesondere für einen aliphatischen, bevorzugt für einen aliphatischen, gesättigten C₆-C₂₀-Rest, besonders bevorzugt für Hexadecyl oder Octadecyl steht,

R³ und R⁴ unabhängig voneinander für einen C₁-C₁₀-Kohlenwasserstoffrest, insbesondere für einen aliphatischen C₁-C₁₀-Rest, vorzugsweise gesättigten, besonders bevorzugt für ein C₁-C₄-Rest stehen, wobei Methyl, Ethyl, Propyl oder Isopropyl bevorzugt sind, und

R² unabhängig von R¹ die Bedeutung von R¹ hat oder für OR³ oder OR⁴ steht,

behandelt.

- Verfahren gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei dem Alkylalkoxysilan der Formel I um Dialkyldimethoxysilan, Alkyltrimethoxysilan, Dialkyldiethoxysilan, Alkyltriethoxysilan oder Mischungen davon handelt, wobei die Alkylgruppen 6 bis 20 C-Atomen besitzen.

- Verfahren gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei dem Alkylalkoxysilan um Hexadecyltrimethoxysilan, Octadecyltrimethoxysilan, Hexadecyltriethoxysilan, Octadecyltriethoxysilan oder Mischungen hieraus handelt.

- Verfahren gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Präparation wenigstens 30 Gew.-%, bevorzugt wenigstens 50 Gew.-%, besonders bevorzugt wenigstens 80 Gew.-%, insbesondere wenigstens 95 Gew.-% Alkylalkoxysilane der Formel I enthält.

5. Verfahren gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** 2 - 30 Gew.-%, bevorzugt 5 - 15 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Leders, einer Präparation enthalten ein Silan der Formel I eingesetzt wird.

6. Verfahren gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** Präparationen bei 0 - 60°C durch Aufsprühen, Aufrakeln, Gießen, Drucken oder Tauchen auf eine oder beide Seiten des Leders aufgebracht werden.

7. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Leder einen Anteil an Chrom von weniger als 2000 ppm, insbesondere von weniger als 100 ppm besitzt.

8. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Einsatz an organischen, insbesondere an Vegetabil- und/oder synthetischen Gerbstoffen, bezogen auf das Blößengewicht wenigstens 20 Gew.-%, vorzugsweise wenigstens 30 Gew.-% beträgt.

9. Verwendung von Alkylalkoxysilan der Formel I



worin

R^1 für einen C_1 - C_{30} -Kohlenwasserstoffrest, insbesondere für einen aliphatischen, bevorzugt für einen aliphatischen, gesättigten C_6 - C_{20} -Rest, besonders für Hexadecyl oder Octadecyl steht,
 R^3 und R^4 unabhängig voneinander für einen C_1 - C_{10} -Kohlenwasserstoffrest, insbesondere für einen aliphatischen C_1 - C_{10} -Rest, vorzugsweise gesättigten, besonders bevorzugt für einen C_1 - C_4 -Rest stehen, wobei Methyl, Ethyl, Propyl oder Isopropyl bevorzugt sind, und
 R^2 unabhängig von R^1 die Bedeutung von R^1 hat oder für OR^3 oder OR^4 steht,

zur Hydrophobierung von organisch, insbesondere vegetabil und/oder mit synthetischen Gerbstoffen gegerbtem Leder.

10. Mit organischen Gerbstoffen gegerbtes Leder erhältlich nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 8.

11. Mit organischen Gerbstoffen gegerbtes Leder, **dadurch gekennzeichnet, dass** es mit wenigstens einem Alkylalkoxysilan der Formel I



worin

R^1 für einen C_1 - C_{30} -Kohlenwasserstoffrest, insbesondere für einen aliphatischen, bevorzugt für einen aliphatischen, gesättigten C_6 - C_{20} -Rest, besonders bevorzugt für Hexadecyl oder Octadecyl steht,
 R^3 und R^4 unabhängig voneinander für einen C_1 - C_{10} -Kohlenwasserstoffrest, insbesondere für einen aliphatischen C_1 - C_{10} -Rest, vorzugsweise gesättigten, besonders bevorzugt für einen C_1 - C_4 -Rest stehen, wobei Methyl, Ethyl, Propyl oder Isopropyl bevorzugt sind, und
 R^2 unabhängig von R^1 die Bedeutung von R^1 hat oder für OR^3 oder OR^4 steht,

behandelt wurde.

12. Verwendung der Leder nach Anspruch 9 oder 10 als Schuhleder, insbesondere Sohlenleder, Gürtel, Riemen, Sättel oder Taschen.

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- DE 10306748 [0005]
- WO 03064707 A [0005]
- WO 2001055456 A [0005]
- DE 10250111 A [0006]
- WO 9615276 A [0007]
- DE 19629986 [0007]
- DE 10320779 A [0020]
- US 4874431 A [0020]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **P. DANISCH et al.** Modern hydrophobic systems: new water repellants and retannages for shoe uppers. *JALCA*, 1996, 120-125 [0005]
- **M. KLEBAN.** Waterproofing of leather - state of the art and new concepts. *JALCA*, 2002, 487-495 [0005]
- *World Leather*, 2003, 33-35 [0010]
- *Leather International*, 2002, vol. 2003, 41-44 [0010]
- **G. REICH.** Theorie und Praxis der organischen Gerbstoffe. *Das Leder*, 1996, 74-83157-171 [0014]