

 EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

 Anmeldenummer: 83101962.5

 Int. Cl.³: C 14 C 9/00

 Anmeldetag: 28.02.83

 Priorität: 03.03.82 DE 3207562

 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
 07.09.83 Patentblatt 83/36

 Benannte Vertragsstaaten:
 AT CH GB IT LI NL SE

 Anmelder: Münzing Chemie GmbH
 Salzstrasse 174
 D-7100 Heilbronn(DE)

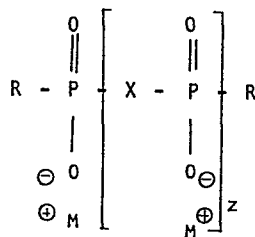
 Erfinder: Schmitz, Heribert, Dr.
 Guido-Hauck-Strasse 27
 D-7100 Heilbronn(DE)

 Erfinder: Eberhardt, Wolfgang
 Schozacher Strasse 27
 D-7129 Talheim(DE)

 Vertreter: Hoeger, Stellrecht & Partner
 Uhlandstrasse 14c
 D-7000 Stuttgart 1(DE)

 Verfahren zum Fetten und gleichzeitigen Hydrophobieren von Leder, Pelz und Lederaustauschstoffen.

 Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zum Fetten und gleichzeitigen Hydrophobieren von Leder, Pelz und Lederaustauschstoffen, bei dem das zu fettende und zu hydrophobierende Material in einer wässrigen Flotte behandelt wird, die ein Fettungs- und Hydrophobierungsmittel enthält. Als Fettungs- und Hydrophobierungsmittel werden Verbindungen der Formel



verwendet, worin X, R, M und z beispielsweise ein Diol, eine Hydroxiverbindung, ein einwertiges Metall bzw. eine ganze Zahl von 1 - 10 bedeuten können.

- 4 -

A 45 085 m
m - 176
2. März 1982

Anmelder: Münzing Chemie GmbH
Salzstraße 174
7100 Heilbronn

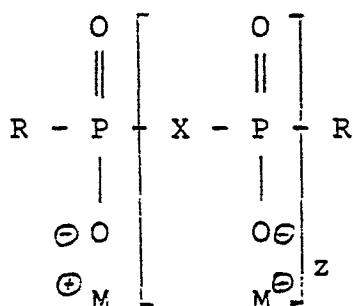
B e s c h r e i b u n g

Verfahren zum Fetten und gleichzeitigen
Hydrophobieren von Leder, Pelz und Leder-
austauschstoffen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Fetten und gleichzeitigen Hydrophobieren von Leder, Pelz und Leder-austauschstoffen, bei dem das zu fettende und zu hydrophobierende Material in einer wässrigen Flotte behandelt wird, die ein Fettungs- und Hydrophobierungsmittel enthält.

Der größte Teil der bekannten Hydrophobierungsmittel kann in zwei Gruppen eingeteilt werden, die sich durch die unterschiedliche Anwendung ergeben: zur ersten Gruppe - Anwendung aus wässriger Phase - gehören z.B. die Metallfettsäurekomplexe, perfluorierte Metallfettsäurekomplexe, Phosphorsäuremonoester, Emulsionen von Zitronensäureestern oder hochmolekularen Fettsäuren und -Derivaten bzw. deren Metallsalze und Kohlenwasserstoffen. Zur zweiten Gruppe - Anwendung aus organischer Phase - gehören z.B. Produkte auf der Basis von

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß das Fettungs- und Hydrophobierungsmittel aus einer Verbindung der allgemeinen Formel



X ist ein lineares oder verzweigtes, gesättigtes oder ungesättigtes, cyclisches, acyclisches oder aromatisches, gegebenenfalls auch Heteroatome enthaltendes Diol mit 2 bis 16 C-Atomen oder ein Kondensationsprodukt der Alkylenoxide, beispielsweise Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und/oder Butylenoxid mit 2 bis 12 mol Alkylenoxid oder ein Gemisch dieser Dirole;

A 45 085 m
m - 176
2. März 1982

0087799.

3
- 8 -

R ist eine als Veresterungskomponente dienende Hydroxi-
verbindung, nämlich ein linearer oder verzweigter,
gesättigter oder ungesättigter Alkohol mit 4 bis 22
C-Atomen,
oder einer dieser Alkohole, kondensiert mit 1 bis
12 mol Alkylenoxid,
oder ein Phenol oder Alkylphenol mit 6 bis 30 C-
Atomen,
oder eines dieser Phenole und Alkylphenole, konden-
siert mit 1 bis 12 mol Alkylenoxid,
oder ein gesättigter oder ungesättigter Fettsäure-
ester, wobei der Fettsäurerest 8 bis 22 C-Atome ent-
hält und die Esterkomponenten Polyalkylenoxide mit
1 bis 15 mol Alkylenoxid sind,
oder ein gesättigtes oder ungesättigtes Fettsäure-
mono- bzw. diglyzerid mit 8 bis 22 C-Atomen pro
Fettsäurerest,
oder ein gesättigtes oder ungesättigtes, primäres
oder sekundäres Fettamin mit 8 bis 22 C-Atomen pro
Alkylrest, kondensiert mit 1 bis 24 mol Alkylen-
oxid,
oder ein gesättigtes oder ungesättigtes Fettsäure-
amid mit 8 bis 22 C-Atomen, kondensiert mit 1 bis
24 mol Alkylenoxid;

M ist ein einwertiges Metall-Kation, Ammonium-Ion
oder eine organische Ammoniumverbindung;

z ist eine ganze Zahl von 1 bis 10.

- 7 -

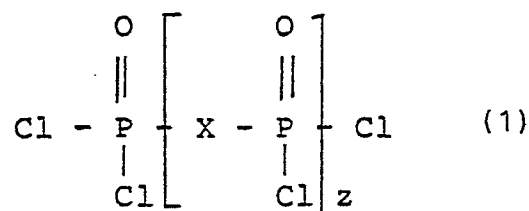
A 45 085 m
m - 176
2. März 1982

4
- 7 -

0087799

Die nachstehende Beschreibung dient im Zusammenhang mit einigen Beispielen der weiteren Erläuterung der Erfindung.

Zur Herstellung der Phosphorsäureester der allgemeinen, im Patentanspruch 1 angegebenen Formel geht man vorzugsweise in einem ersten Reaktionsschritt von Phosphoroxidchlorid (POCl_3) und einem Diol $\underline{\text{X}}$ aus, die unter Abspaltung von Chlorwasserstoff kondensiert werden. Das mol-Verhältnis Phosphoroxidchlorid zu Diol beträgt 2 zu 1 bis 1.1 zu 1, vorzugsweise 1.5 zu 1. Man erhält durch die Kondensation Verbindungen der allgemeinen Formel (1), worin $\underline{z}$ eine ganze Zahl von 1 bis 10, vorzugsweise 1 - 5 ist.



Als Diol $\underline{\text{X}}$ kommen infrage lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, acyclische Diole mit 2 - 16, vorzugsweise 2 - 10 C-Atomen, wie z.B. Butandiol-1.4, Hexandiol-2.5, Hexandiol-1.6 oder Decandiol-1.10, Buten-2-diol-1.4 oder Hexin-3-diol-2.5, oder cyclische Diole, wie z.B. Cyclohexandiol-1.4, oder aromatische Diole, wie z.B. Bisphenol A. Außerdem kann $\underline{\text{X}}$ sein ein Kondensationsprodukt des Ethylenoxids und/oder des

A 45 085 m
m - 176
2. März 1982

5
- 8' -

0087799.

Propylenoxids und/oder des Butylenoxids mit 2 - 12 mol, vorzugsweise 2 - 8 mol Alkylenoxid, wie z.B. Tripropylenglykol oder Polyethylenglykol 200.

Die Phosphorverbindung der allgemeinen Formel (1) wird in einem zweiten Reaktionsschritt unter Chlorwasserstoffabspaltung mit einer Hydroxiverbindung R kondensiert (verestert).

Als Hydroxiverbindung R kommen infrage lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Alkohole mit 4 bis 22, vorzugsweise 12 - 18 C-Atomen, oder die vorgenannten Alkohole, kondensiert mit 1 - 12, vorzugsweise 1 - 6 mol Alkylenoxid, wie z.B. Oleyalkohol, Talgfettalkohol, synthetische Alfol-Alkohole, Isooctadecylalkohol oder Oleylalkohol mit 4 mol Ethylenoxid, Phenole oder Alkylphenole mit 6 - 30 C-Atomen, wie z.B. Octylphenol, Nonylphenol, Di-Nonylphenol, Dodecylphenol, oder die entsprechenden ethoxilierten Phenole und Alkylphenole (1 - 12 mol EO).

Als Hydroxiverbindung R finden auch die Fettsäurepolyglykolester Anwendung, wie z.B. Talgfettsäure mit 6 mol Ethylenoxid oder Ölsäure, verestert mit Polyethylenglykol 200, oder die Mono- bzw. Diglyzeride von Fettsäuren, wie z.B. Ölsäuremonoglyzerid. Auch ethoxilierte, gesättigte oder ungesättigte Fettamine, Fettsäureamide und die Fettsäuremono- bzw. dialkanolamide können verwendet werden, wie z.B. Kokosfettamin mit 12 mol Ethylenoxid, Talgfettsäureamid mit 10 mol

A 45 085 m
m - 176
2. März 1982

6
- 8 -

0087799.

Ethylenoxid, Ölsäureamid mit 4 mol Ethylenoxid und Kokosfettsäurediethanolamid.

In einem dritten Reaktionsschritt werden die noch verbliebenden P-Cl-Bindungen des ursprünglichen Phosphoroxidchlorids (POCl_3) mit einer Base M-OH abneutralisiert.

M steht für ein Alkalimetallkation, z.B. Na^+ , K^+ oder für das Ammonium-Ion oder für eine organische, cyclische oder acyclische Ammoniumverbindung, wie z.B. Cyclohexylammonium-, Triethylammonium- oder Monoethanolammonium-Ion.

Die zur Fettung und Hydrophobierung verwendete wässrige Flotte kann durch Einrühren des erfindungsgemäß verwendeten Fettungs- und Hydrophobierungsmittels in warmes Wasser (ca. 50°C ; 3 Teile Wasser auf 1 Teil Lederbehandlungsmittel) hergestellt werden. Eine solche Flotte ist ausreichend stabil und wird zum Lickern (d.h. Behandeln in wässrigem System) von chromgegerbten oder vegetabil und/oder synthetisch nachgegerbten Ledern verwendet. Ein besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht in der sehr starken Affinität der angegebenen Fettungs- und Hydrophobierungsmittel zur Faser. Dies zeigt sich z.B. bei der Extraktion mit Dichlormethan (nach DIN 53306), bei der das Lederbehandlungsmittel praktisch nicht von der Faser extrahiert werden kann.

A 45 085 m
m - 176
2. März 1982

7
- 10 -

0087799.

Die Leder, die nach dem beanspruchten Verfahren behandelt werden, zeichnen sich durch gute Weichheit und Geschmeidigkeit und angenehmen Griff aus.

Der besondere Vorteil der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren behandelten Leder liegt in der nicht zu erwartenden, außergewöhnlich hohen dynamischen Wasserfestigkeit.

Beispiel 1:

In üblicher Weise hergestelltes Chromnarbenleder wird mit 100% Flotte (= Wasser) , 1% Farbstoff und 5% Lederbehandlungsmittel gemäß Formel im Patentanspruch 1 praxisgerecht gelickert und aufgearbeitet. Die voranstehenden Prozentangaben beziehen sich auf das Ledergewicht. In der Formel bedeuten dabei X = Hexandiol-1.6, R = Oleylalkohol, M = Na und z = 2.

Die erhaltenen Leder sind sehr weich und geschmeidig, besitzen einen trockenen seidigen Griff und zeigen eine hervorragende dynamische Wasserfestigkeit bei Prüfung auf dem "Bally-Penetrometer" (gemäß IUP/10; "Das Leder", 1961, 38).

Wasserdurchtritt nach Minuten: > 480 Minuten.

Wasseraufnahme nach 480 Minuten: 14%.

Beispiel 2:

Chromnarbenleder wird in üblicher Weise mit 2% eines synthetischen Gerbstoffes nachgegerbt, gefärbt und

A 45 085 m
m - 176
2. März 1982

2.
- 12 -

0087799.

mit 5% Lederbehandlungsmittel gemäß Formel im Patentanspruch 1 gelickert. Die voranstehenden Prozentangaben beziehen sich auf das Ledergewicht. In der Formel bedeuten dabei X = Ethylenglykol, R = Kokosfettalkohol, M = Ammonium und z = 3.

Nach praxisgerechter Aufarbeitung wird ein weiches, gleichmäßig gefärbtes Leder mit großer Wasserfestigkeit erhalten.

Wasserdurchtritt nach Minuten: > 480 Minuten.

Wasseraufnahme nach 480 Minuten: 16%.

Beispiel 3:

In bekannter Weise wird Chromnarbenleder mit 20% vegetabilischen Gerbstoffen nachgegerbt und mit 6% Lederbehandlungsmittel gemäß Formel im Patentanspruch 1 in 100% Flotte gelickert. Die voranstehenden Prozentangaben beziehen sich auf das Ledergewicht. In der Formel bedeuten dabei X = Butandiol-1.4, R = Nonylphenolpolyglykoether (5 mol EO), M = Na und z = 1.

Nach Aufarbeitung wird ein weiches und sehr wasserfestes Leder erhalten.

Wasserdurchtritt nach Minuten: > 480

Wasseraufnahme nach 480 Minuten: 17%.

In allen Beispielen werden dem Lederfettungs- und Hydrophobierungsmittel je nach Bedarf übliche Lederadditive zugefügt, beispielsweise neutrale Lederbehandlungsmittel wie Öle, Fette, chlorierte Öle und

A 45 085 m
m - 176
2. März 1982

0087799

- 9
- 12 -

Fette, Chlorparaffine, höhermolekulare Fettalkohole, Fettsäuren, Fettsäureester sowie Kohlenwasserstoffe, ferner anionische Emulgatoren, beispielsweise sulfierte Kohlenwasserstoffe, sulfierte native Fette oder Öle, oder sulfierte Fettsäuren und Fettsäureester, und/oder schließlich nichtionogene Emulgatoren, beispielsweise Fettalkoholethoxilate oder Alkylphenolethoxilate.

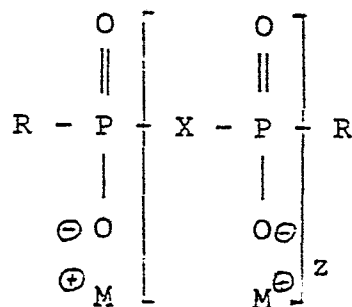
Die Erfindung bezieht sich nicht nur auf die angegebenen Verfahren, sondern umfasst auch die dabei verwendeten Fettungs- und Hydrophobierungsmittel.

A 45 085 m
m - 176
2. März 1982

Anmelder: Münzing Chemie GmbH
Salzstraße 174
7100 Heilbronn

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zum Fetten und gleichzeitigen Hydrophobieren von Leder, Pelz und Lederaustauschstoffen, bei dem das zu fettende und zu hydrophobierende Material in einer wässrigen Flotte behandelt wird, die ein Fettungs- und Hydrophobierungsmittel enthält, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß das Fettungs- und Hydrophobierungsmittel aus einer Verbindung der allgemeinen Formel



besteht, worin X, R, M und z folgende Bedeutung haben:

X ist ein lineares oder verzweigtes, gesättigtes oder ungesättigtes, cyclisches, acyclisches oder aromatisches, gegebenenfalls auch Heteroatome enthaltendes Diol mit 2 bis 16 C-Atomen oder ein Kondensationsprodukt der Alkylenoxide, beispielsweise Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und/oder Butylenoxid mit 2 bis 12 mol Alkylenoxid oder ein Gemisch dieser Diole;

R ist eine als Veresterungskomponente dienende Hydroxiverbindung, nämlich ein linearer oder verzweigter, gesättigter oder ungesättigter Alkohol mit 4 bis 22 C-Atomen, oder einer dieser Alkohole, kondensiert mit 1 bis 12 mol Alkylenoxid, oder ein Phenol oder Alkylphenol mit 6 bis 30 C-Atomen, oder eines dieser Phenole und Alkylphenole, kondensiert mit 1 bis 12 mol Alkylenoxid, oder ein gesättigter oder ungesättigter Fettsäureester, wobei der Fettsäurerest 8 bis 22 C-Atome enthält und die Esterkomponenten Polyalkylenoxide mit 1 bis 15 mol Alkylenoxid sind, oder ein gesättigtes oder ungesättigtes Fettsäuremono- bzw. diglyzerid mit 8 bis 22 C-Atomen pro Fettsäurerest, oder ein gesättigtes oder ungesättigtes, primäres oder sekundäres Fettamin mit 8 bis 22 C-Atomen pro Alkylrest, kondensiert mit 1 bis 24 mol Alkylenoxid,

oder ein gesättigtes oder ungesättigtes Fettsäureamid mit 8 bis 22 C-Atomen, kondensiert mit 1 bis 24 mol Alkylenoxid;

M ist ein einwertiges Metall-Kation, Ammonium-Ion oder eine organische Ammoniumverbindung;

z ist eine ganze Zahl von 1 bis 10.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß dem Fettungs- und Hydrophobierungsmittel neutrale Lederbehandlungsmittel wie z.B. Öle, Fette, chlorierte Öle und Fette, Chlorparaffine, höhermolekulare Fettalkohole, Fettsäuren und Fettsäureester sowie Kohlenwasserstoffe beigegeben werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß dem Fettungs- und Hydrophobierungsmittel zusätzlich anionische Emulgatoren, insbesondere sulfierte Kohlenwasserstoffe, sulfierte native Fette oder Öle oder sulfierte Fettsäuren und Fettsäureester beigegeben werden.
4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß dem Fettungs- und Hydrophobierungsmittel zusätzlich nichtionogene Emulgatoren, insbesondere Fettalkoholethoxilate oder Alkylphenolethoxilate beigegeben werden.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0087799
Nummer der Anmeldung

EP 83 10 1962

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ³)
X	CH-A- 300 953 (METALLGESELLSCHAFT) * Seite 3, Zeilen 31-84 *	1-4	C 14 C 9/00
A	FR-A-2 307 874 (CHEMISCHE FABRIK STOCKHAUSEN) * Seite 12, Anspruch 1 * -----		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ³)
			C 14 C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 01-06-1983	Prüfer GIRARD Y.A.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			