

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
17. Februar 2005 (17.02.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/014687 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08G 59/10**,
C14C 3/22

(74) **Anwalt: ISENBRUCK, Günter**; Isenbruck Bösl
Hörschler Wichmann Huhn, Theodor-Heuss-Anlage 12,
68165 Mannheim (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/008873

(81) **Bestimmungsstaaten** (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:
6. August 2004 (06.08.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) **Angaben zur Priorität:**
103 36 452.8 6. August 2003 (06.08.2003) DE

(84) **Bestimmungsstaaten** (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart*): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) **Anmelder** (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) **Erfinder; und**

(75) **Erfinder/Anmelder** (*nur für US*): **WOLF, Gerhard** [DE/DE]; Plankstadter Str. 11, 68775 Ketsch (DE). **HÜFFER, Stephan** [DE/DE]; Bauernwiesenstr. 21, 67063 Ludwigshafen (DE). **DECKER, Jürgen** [DE/DE]; Bartholomäus-Weltz-Platz 4, 67346 Speyer (DE). **SCHERR, Günter** [DE/DE]; An der Mittageweide 17, 67065 Ludwigshafen (DE). **REESE, Oliver** [DE/DE]; Bruchsaler Str. 3, 68219 Mannheim (DE).

Veröffentlicht:

— *mit internationalem Recherchenbericht*

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) **Title:** EPICHLOROHYDRIN AMINE POLYMERS USED FOR TREATING THE SURFACE OF LEATHER

(54) **Bezeichnung:** EPICHLORHYDRINAMIN-POLYMERE ZUR OBERFLÄCHENBEHANDLUNG VON LEDER

(57) **Abstract:** The invention relates to an epichlorohydrin amine polymer in which the ratio of amine units to epichlorohydrin units ranges between 0.8:1.2 and 1.0:1.0, dimethylaminopropylamine and benzylamine being preferably used as amine units and/or ammonium units. The inventive epichlorohydrin amine polymer is used for treating the surface of semifinished leather products and textile materials, for example.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Epichlorhydrinamin-Polymer mit einem Verhältnis von Amineinheiten zu Epichlorhydrineinheiten von 0,8 : 1,2 bis 1,0 : 1,0, wobei als Amin- und/oder Ammoniumeinheiten bevorzugt Dimethylaminopropylamin und Benzylamin verwendet werden. Das erfindungsgemäße Epichlorhydrinamin-Polymer wird beispielsweise zur Oberflächenbehandlung von Lederhalbfabrikaten und textilen Materialien verwendet.



WO 2005/014687 A1

5 **Epichlorhydrinamin-Polymere zur Oberflächenbehandlung von Leder**

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Epichlorhydrinamin-Polymeren sowie die Verwendung dieser Epichlorhydrinamin-Polymere zur Oberflächen-
10 behandlung von Lederhalbfabrikaten.

Epichlorhydrinamin-Polymere sind aus dem Stand der Technik bekannt. So beschreibt beispielsweise die EP-A 0 884 944 antibakterielle Zusammensetzungen, die ein ionisches Polymer und ein Dodecylammoniumsalz umfassen. Beispiele für geeignete ionische Poly-
15 mere sind Epichlorhydrinamin-Polymere, die durch Umsetzung eines Halogenepoxids mit einem Amin erhalten werden. Als besondere Beispiele für ionische Polymere werden die Reaktionsprodukte von N,N,N',N'-Tetramethyl-1,2-ethandiamin bzw. N-Dimethylamin mit (Chlormethyl)oxiran erwähnt. Die Verwendung von Epichlorhydrinamin-Polymeren zur Oberflächenbehandlung von Lederhalbfabrikaten ist in der EP-A-0 884 944 nicht er-
20 wähnt.

Die EP-B 0 738 608 betrifft härtbare Zusammensetzungen, die eine spezifische wasserlösliche hochmolekulare Verbindung mit einer kationischen Gruppe in ihrer Hauptmolekül-
25 kette und eine andere spezifische wasserlösliche hochmolekulare Verbindung mit einem Vernetzungsvermögen umfasst. Diese härtbare Zusammensetzung, die zur Herstellung von Druckmedien für Tintenstrahlssysteme verwendet wird, enthält als wasserlösliche hochmolekulare Verbindung das Produkt einer Alternativadditionspolymerisation zwischen Epichlorhydrin und einem Dialkylamin bzw. Dialkanolamin.

30 Die im Stand der Technik beschriebenen Polymere aus Epichlorhydrin und einem Amin eignen sich nur bedingt zur Behandlung von Ledermaterialien. Die Behandlung von Lederhalbfabrikaten ist beispielsweise in „Bibliothek des Leders“, Band 5 „Das Färben von Leder“, hier insbesondere Seiten 168 ff. „Kationische Färbereihilfsmittel“, und Band 6 „Lederzurichtung - Oberflächenbehandlung des Leders“ beschrieben.
35 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist somit die Bereitstellung von Epichlorhydrinamin-Polymeren, die sich zur Oberflächenbehandlung von Lederhalbfabrikaten eignen.

Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren zur Herstellung von wässrigen Lösungen von Epichlorhydrinamin-Polymeren gelöst. Das Verfahren ist durch die folgenden Verfahrensschritte gekennzeichnet:

- 5 (a) Umsetzung von mindestens zwei unterschiedlichen Aminen mit mindestens einem Epichlorhydrin-Derivat als Alkylierungsmittel in Wasser über einen Zeitraum, der ausreichend ist, dass kein freies Alkylierungsmittel mehr nachgewiesen werden kann, wobei eine Reaktionsmischung (I) resultiert;
 - 10 (b) gegebenenfalls Abkühlen der aus Verfahrensschritt (a) resultierenden Reaktionsmischung (I);
 - (c) Versetzen dieser Reaktionsmischung (I) mit mindestens einer Säure und gegebenenfalls Wasser, bis der pH-Wert der Reaktionsmischung (I) 4 bis 10 beträgt, wobei eine
15 Reaktionsmischung (II) resultiert, und
 - (d) gegebenenfalls Umsetzen der Reaktionsmischung (II) mit einem Kationisierungsmittel.
- 20 Die in Verfahrensschritt (a) verwendeten unterschiedlichen Amine können jedes beliebige Mono-, Di-, Tri- oder höheres Amin mit primären oder sekundären Aminogruppen sein.

Die Amine können beispielsweise ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus

- 25 - Monoaminen, beispielsweise Benzylamin;
- Diaminen, beispielsweise Bis-2-aminoethylether, N,N-Dimethylethylendiamin, Piperazin, Ethylendiamin, N,N-Dimethylaminopropylamin, Methyl-bis-(3-aminopropyl)amin, Methyl-bis-(2-aminoethyl)amin, N-(2-Aminoethylpiperazin);
30
- Triaminen, beispielsweise N-Aminoethylpiperazin und Dialkylentriamine, wie Diethylentriamin und Dipropylentriamin;
- 35 - Tetraaminen, beispielsweise Triethyltetraamin, 4,7-Dimethyltriethyltetraamin;
- Pentaaminen, beispielsweise Tetraethylenpentaamin.

Weitere geeignete Amine sind Methyl-bis-(3-aminopropyl)amin, Methyl-bis-(2-aminoethyl)amin, N-(2-Aminoethylpiperazin) und 4,7-Dimethyltriethyltetraamin.

40

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden als Amine Dimethylaminopropylamin und Benzylamin verwendet.

Unter Epichlorhydrin-Derivaten, die im erfindungsgemäßen Verfahren in Verfahrensschritt (a) verwendet werden können, werden im Sinne der vorliegenden Erfindung vorzugsweise alle organischen Verbindungen verstanden, die eine Epoxideinheit und ein Halogenatom enthalten und mit Aminen unter Vernetzung reagieren können. Vorzugsweise werden in dem Verfahrensschritt (a) des erfindungsgemäßen Verfahrens Epichlorhydrin-Derivate verwendet, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus α -Epichlorhydrin, Bisepoxide, Bischlorhydroxyverbindungen und Phosgen.

Das Verhältnis von verwendeten Aminen zu verwendetem/verwendeten Epichlorhydrin-Derivat(en) in Verfahrensschritt (a) beträgt vorzugsweise 0,8 : 1,2 bis 1,2 : 0,8, besonders bevorzugt 0,9 : 1,1 bis 1,1 : 0,9, insbesondere 0,92 : 1,08 bis 1,08 : 0,92.

Die Umsetzung der mindestens zwei unterschiedlichen Amine mit mindestens dem einen Epichlorhydrin-Derivat findet vorzugsweise bei einer Temperatur von 40 bis 100 °C, besonders bevorzugt 50 bis 90 °C, insbesondere 80 bis 85 °C, statt. Die Zeitdauer der Umsetzung in Verfahrensschritt (a) ist abhängig von den verwendeten Aminen und dem Epichlorhydrin-Derivat(en) und der jeweiligen Temperatur. Daher ist eine genaue Zeitangabe für die Umsetzung in Verfahrensschritt (a) nicht möglich, sondern hängt von dem jeweiligen Umsetzungssystem und den verwendeten Umsetzungsparametern ab. In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist die Umsetzung in Verfahrensschritt (a) aber dann beendet, wenn ein Nachweis von freiem Alkylierungsmittel negativ ist. Ein Beispiel für einen derartigen Nachweis, der zur Bestimmung des Endes der Umsetzung in Verfahrensschritt (a) des erfindungsgemäßen Verfahrens verwendet werden kann, ist der Preußmann-Test. Im Allgemeinen beträgt der Zeitraum für die Umsetzung in Verfahrensschritt (a) 30 Minuten bis 4 Stunden.

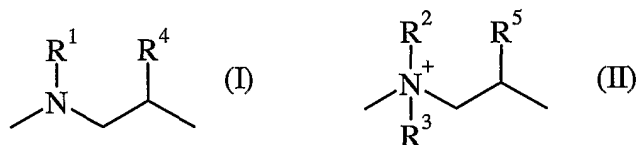
Die aus Verfahrensschritt (a) resultierende Reaktionsmischung (I) wird anschließend in Verfahrensschritt (b) gegebenenfalls auf Temperaturen von 0 bis 40 °C abgekühlt.

Die Reaktionsmischung (I) wird anschließend in Verfahrensschritt (c) mit mindestens einer Säure und gegebenenfalls Wasser versetzt, so dass der pH-Wert der Reaktionsmischung vorzugsweise 4 bis 10, besonders bevorzugt 6 bis 8, insbesondere 6,7 bis 7,3, beträgt. Dabei kann jede dem Fachmann bekannte Säure verwendet werden. Zweckmäßigerweise verwendet man allerdings Ameisensäure oder Salzsäure. Aus Verfahrensschritt (c) resultiert eine Reaktionsmischung (II).

Die so erhaltene Reaktionsmischung (II) kann abschließend im Verfahrensschritt (d) gegebenenfalls mit einem Kationisierungsmittel umgesetzt werden. Beispiele für geeignete Kationisierungsmittel sind Dimethylsulfat oder Methyljodid, wobei die Umsetzung mit dem Kationisierungsmittel im Wesentlichen zur Feineinstellung der Eigenschaften des abschließend erhaltenen Epichlorhydrinamin-Polymers dient. Bei der Umsetzung mit dem Kationisierungsmittel werden in dem Polymer verstärkt kationische Gruppen im Polymer erzeugt. Das Verhältnis von Kationisierungsmittel zu dem aus Verfahrensschritt (c) resultierenden Polymer kann stark variieren und beträgt beispielsweise 0 bis 1 Äquivalent Kationisierungsmittel pro Monomereinheit des Polymers.

Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Epichlorhydrinamin-Polymere, die durch das oben beschriebene Verfahren erhältlich sind.

Diese Epichlorhydrinamin-Polymere weisen vorzugsweise mindestens zwei allgemeine Struktureinheiten (I) und (II) auf,



wobei R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , und R^5 die folgende Bedeutung haben

R^1 und R^2 : $-(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $-(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$, $-(\text{CH}_2)_2\text{OH}$, $-(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$

R^3 : H, Alkyl

R^4 und R^5 : H oder OH.

Die allgemeinen Struktureinheiten (I) und (II) sind in dem Epichlorhydrinamin-Polymer statistisch, alternierend oder als Blöcke vorhanden.

Unter einem Polymer wird im Sinne der vorliegenden Erfindung eine Substanz verstanden, die aus solchen Molekülen aufgebaut ist, in denen eine Art oder mehrere Arten von Atomen oder Atom-Gruppierungen, beispielsweise die oben genannten allgemeinen Struktureinheiten (I) und (II), wiederholt aneinander gereiht sind. Dabei beträgt die Anzahl der Grundbausteine vorzugsweise mindestens 3, besonders bevorzugt mindestens 5, insbesondere mindestens 10. Dabei sind die Amin- und/oder Ammoniumeinheiten des erfindungs-

gemäßigen Epichlorhydrinamin-Polymers von mindestens zwei unterschiedlichen Aminen abgeleitet. Die Epichlorhydrineinheiten, die Bestandteil des erfindungsgemäßen Polymers sind, können von einem Epichlorhydrin-Derivat oder mehreren, beispielsweise zwei oder drei Epichlorhydrin-Derivaten abgeleitet werden.

5

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden die Amin- und/oder Ammoniumeinheiten des Epichlorhydrinamin-Polymers von Dimethylaminpropylamin und Benzylamin abgeleitet. Besonders bevorzugt ist dabei, dass die Amin- und/oder Ammoniumeinheiten aus 0,5 bis 0,8, vorzugsweise 0,6 bis 0,7, Anteilen Dimethylaminpropylamin und 0,2 bis 0,5, vorzugsweise 0,3 bis 0,4, Anteilen Benzylamin
10 zusammengesetzt sind.

In einer bevorzugten Ausführungsform weist das erfindungsgemäße Epichlorhydrinamin-Polymer ein Verhältnis von Amin- und/oder Ammoniumeinheiten zu Epichlorhydrineinheiten von 0,8 : 1,2 bis 1,2 : 0,8, besonders bevorzugt 0,9 : 1,1 bis 1,1 : 0,9, insbesondere
15 0,92 : 1,08 bis 1,08 : 0,92, auf.

Das erfindungsgemäße Epichlorhydrinamin-Polymer weist vorzugsweise ein gewichtsmittleres Molekulargewicht von $1 \cdot 10^2$ bis $2 \cdot 10^5$ g/mol, bevorzugt $1 \cdot 10^3$ bis $1 \cdot 10^5$ g/mol, insbesondere $4 \cdot 10^3$ bis $5 \cdot 10^4$ g/mol, auf. Der Restmonomerengehalt liegt vorzugsweise
20 unter 2 %, besonders bevorzugt unter 0,1 %, insbesondere unter 250 ppm. Darüber hinaus beträgt die Viskosität des erfindungsgemäßen Epichlorhydrinamin-Polymers vorzugsweise 10 bis 50 mPas, besonders bevorzugt 25 bis 40 mPas, insbesondere 28 bis 35 mPas. Der Feststoffanteil des erfindungsgemäßen Epichlorhydrinamin-Polymers beträgt vorzugsweise
25 5 bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 40 Gew.-%, insbesondere 20 bis 25 Gew.-%.

Die Aminzahl des erfindungsgemäßen Epichlorhydrinamin-Polymers beträgt vorzugsweise 0,5 bis 1,7 mmol/g, besonders bevorzugt 0,7 bis 1,5 mmol/g, insbesondere 1,0 bis 1,2 mmol/g. Der Restgehalt an freien Chloridionen in dem erfindungsgemäßen Epichlorhydrinamin-Polymer beträgt vorzugsweise 0,5 bis 2,0 mmol/g, besonders bevorzugt 0,9 bis
30 1,5 mmol/g, insbesondere 1,1 bis 1,3 mmol/g.

Falls als Säure in Verfahrensschritt (c) Ameisensäure verwendet wird, so beträgt der Restanteil an Ameisensäure in dem erfindungsgemäßen Epichlorhydrinamin-Polymer 0,5 bis 8
35 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 5 Gew.-%, insbesondere 2 bis 3 Gew.-%.

Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Epichlorhydrinamin-Polymere zur Oberflächenbehandlung von Lederhalbfabrikaten.

Die Verwendung des erfindungsgemäßen Epichlorhydrinamin-Polymers zur Oberflächenbehandlung von Lederhalbfabrikaten ist in der zeitgleich eingereichten deutschen Patentanmeldung DE... mit dem Titel "Oberflächliche Anwendung kationischer oder amphoterer Polymere auf Lederhalbfabrikaten" beschrieben. Das in dieser Patentanmeldung beschriebene Verfahren zur Behandlung von Leder umfasst die folgenden Verfahrensschritte:

(a) Behandeln eines Leders mit einer wässrigen Lösung mindestens eines erfindungsgemäßen Epichlorhydrinamin-Polymers durch Rollcoating und/oder Walzenauftrag und/oder Spritzauftrag und

(b) Behandeln des so erhaltenen Leders mit einem anionischen Hilfsmittel im Fass.

Als anionisches Hilfsmittel kann beispielsweise ein Farbstoff, ein Fettungsmittel und/oder Nachgerbungsmittel verwendet werden.

Für weitere diesbezügliche Ausführungen wird auf die oben genannte DE... verwiesen.

Die vorliegende Erfindung zeigt gegenüber dem Stand der Technik eine Vielzahl an Vorteilen:

Die erfindungsgemäßen Epichlorhydrinamin-Polymere ziehen kontrolliert auf das Leder auf. Dadurch wird beispielsweise ein Farbstoff oder ein Fett sehr gut auf dem Leder fixiert. Durch die Verwendung der erfindungsgemäßen Epichlorhydrinamin-Polymere ist es somit möglich, ein hohes Echtheitsniveau des behandelten Leders (Farbechtheit) zu erhalten und gleichzeitig die einzelnen Rezepturkosten im Vergleich zum Stand der Technik zu reduzieren. Darüber hinaus wird durch Verwendung der erfindungsgemäßen Epichlorhydrinamin-Polymere die Lederqualität insgesamt verbessert, insbesondere bezüglich Egalität, Farbtiefe und Fehleranzahl. Darüber hinaus eignen sich die erfindungsgemäßen Epichlorhydrinamin-Polymere auch zur Erzeugung von Modifikationen der Lederoberfläche. So können beispielsweise durch die erfindungsgemäßen Epichlorhydrinamin-Polymere Teilbereiche des Leders gefärbt bzw. gefettet werden. Darüber hinaus ermöglicht die Verwendung der erfindungsgemäßen Epichlorhydrinamin-Polymere die Herstellung von bedrucktem oder gemustertem Leder. Beispiele hierfür sind Wolkeneffekte oder eine gezielte Ungleichmäßigkeit auf dem Leder.

Die Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele näher erläutert.

AUSFÜHRUNG BEISPIELE

a Herstellung eines erfindungsgemäßen Epichlorhydrin-Dimethylaminopropylamin/
Benzylamin-Polymers:

5

1020 g (10 mol) Dimethylaminopropylamin und 267,5 g (2,5 mol) Benzylamin werden in
1519,1 g Wasser gemischt. Die Lösung/Suspension wird auf 50 °C erwärmt. Anschließend
wird bei einer Geschwindigkeit vom 16 ml/min 931 ml Epichlorhydrin (1098,4 g/11,875
mol) unter Erwärmung auf 85 °C zugetropft und zwei Stunden bei 85 °C gerührt. Das Rüh-
10 ren bei 85 °C wird fortgesetzt, bis sich kein freies Alkylierungsmittel mehr nachweisen
lässt (Preußmann-Test). Die Reaktionsmischung wird abgekühlt, mit 2 l Wasser verdünnt
und mit 85 %iger Ameisensäure auf einen pH-Wert von 7,0 eingestellt. Weiteres Wasser
wird zugegeben, bis der Feststoffgehalt 21 % beträgt.

15 Das erfindungsgemäße Epichlorhydrinamin-Polymer weist die folgenden Eigenschaften
auf:

Aminzahl: 1,09 mmol/g,

Chlorid: 1,19 mmol/g,

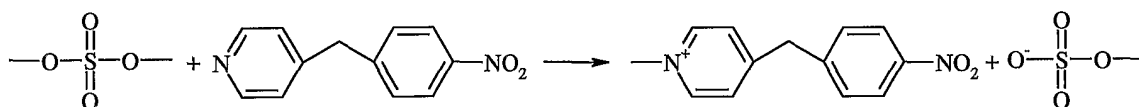
20 Gebundenes Chlor: ungefähr 1,2 mmol/g,

Viskosität: 32 mPas,

Feststoff: 21 %,

Ameisensäure: 2,6 %

25 b Beschreibung des Preußmann-Tests am Beispiel von Dimethylsulfat



3 bis 4 Tropfen der auf freies Alkylierungsmittel zu untersuchenden Lösung wird in ein
30 Reagenzglas gegeben, mit 1 ml Pufferlösung versetzt und mit 1 ml Preußmann-Reagenz
versetzt. Die resultierende Lösung wird für 30 Minuten auf 80 °C erhitzt, mit Eiswasser
abgekühlt und mit 1 ml einer Carbonatlösung versetzt. Bei Anwesenheit eines freien Alky-
lierungsmittels färbt sich die Lösung intensiv blau.

Pufferlösung: 40,85 g Kaliumhydrogenphthalat in 1 l dest. Wasser einwiegen, 99,6 g dieser Lösung mit 0,4 ml 0,2 N Natronlauge versetzen und auf 200 ml mit dest. Wasser auffüllen

5 Preußmann-Reagenz: 4-(p-Nitrobenzyl)pyridin als 5%ige Lösung in Aceton

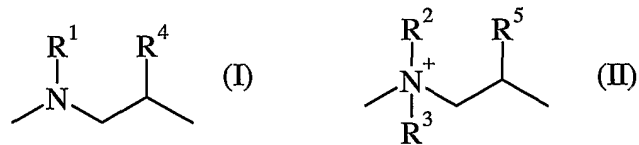
Carbonatlösung: 138,21 g Kaliumcarbonat in 1 l dest. Wasser lösen

Patentansprüche

- 5 1. Verfahren zur Herstellung von wässrigen Lösungen von Epichlorhydrinamin-Polymeren, gekennzeichnet durch die folgenden Verfahrensschritte:
- 10 (a) Umsetzung von mindestens zwei unterschiedlichen Aminen mit mindestens einem Epichlorhydrin-Derivat als Alkylierungsmittel in Wasser über einen Zeitraum, der ausreichend ist, dass kein freies Alkylierungsmittel mehr nachgewiesen werden kann, wobei eine Reaktionsmischung (I) resultiert;
- 15 (b) gegebenenfalls Abkühlen der aus Verfahrensschritt (a) resultierenden Reaktionsmischung (I);
- (c) Versetzen dieser Reaktionsmischung (I) mit mindestens einer Säure und gegebenenfalls Wasser, bis der pH-Wert der Reaktionsmischung (I) 4 bis 10 beträgt, wobei eine Reaktionsmischung (II) resultiert, und
- 20 (d) gegebenenfalls Umsetzen der Reaktionsmischung (II) mit einem Kationisierungsmittel.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens zwei unterschiedlichen Amine ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Benzylamin, Bis-2-aminoethylether, N,N-Dimethylethylendiamin, Piperazin, Ethylendiamin, Dimethylaminopropylamin, Methyl-bis-(3-aminopropyl)amin, Methyl-bis-(2-aminoethyl)amin, N-(2-Aminoethylpiperazin), Diethylentriamin, Dipropylentriamin, Triethylentetraamin, 4,7-Diemthyltriethylentetraamin, Tetraethylenpentaamin.
- 25 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das mindestens eine Epichlorhydrin-Derivat ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus α -Epichlorhydrin, Bisepoxide, Bischlorhydroxyverbindungen und Phosgen.
- 30 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis von Aminen zu Epichlorhydrin-Derivat(en) 0,8 : 1,2 bis 1,2 : 0,8 beträgt.
- 35 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung in Verfahrensschritt (a) bei einer Temperatur von 40 bis 100 °C erfolgt.

6. Epichlorhydrinamin-Polymer, erhältlich durch ein Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5.

7. Epichlorhydrinamin-Polymer nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer mindestens zwei allgemeine Struktureinheiten (I) und (II) aufweist,



wobei R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , und R^5 die folgende Bedeutung haben

R^1 und R^2 : $-(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $-(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$, $-(\text{CH}_2)_2\text{OH}$,
 $-(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$

R^3 : H, Alkyl

R^4 und R^5 : H oder OH.

8. Epichlorhydrinamin-Polymer nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Amin- und/oder Ammoniumeinheiten von Dimethylaminopropylamin und Benzylamin abgeleitet sind, wobei die Amin- und/oder Ammoniumeinheiten aus 0,5 bis 0,8 Anteilen Dimethylaminopropylamin und 0,2 bis 0,5 Anteilen Benzylamin zusammengesetzt sind.

9. Epichlorhydrinamin-Polymer nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer ein gewichtsmittleres Molekulargewicht von $1 \cdot 10^2$ bis $2 \cdot 10^5$ g/mol aufweist.

10. Verwendung eines Epichlorhydrinamin-Polymers gemäß einem der Ansprüche 6 bis 9 zur Oberflächenbehandlung von Lederhalbfabrikaten.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/008873

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08G59/10 C14C3/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08G C14C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 738 945 A (DIXON K ET AL) 12 June 1973 (1973-06-12) examples 2,3	1-9
X	EP 0 431 739 A (BUCKMAN LABOR INC) 12 June 1991 (1991-06-12) examples 6-9; tables 2,3	1-9
X	US 3 573 095 A (RAY-CHAUDHURI DILIP K ET AL) 30 March 1971 (1971-03-30) column 5, line 1; claims; examples 3-8	1-10
X	WO 97/28687 A (BUCKMAN LABOR INC) 14 August 1997 (1997-08-14) page 1, line 24; claims page 9, line 13 - page 10, line 12 page 12, lines 4-24	1-10
	----- -/--	

Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
E earlier document but published on or after the international filing date	*X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	*Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	*G* document member of the same patent family
P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 18 November 2004	Date of mailing of the international search report 25/11/2004
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Ellrich, K

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/008873

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 738 608 A (CANON KK) 23 October 1996 (1996-10-23) cited in the application page 5, line 6 - page 6, line 41; claims 3-9 -----	6-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/008873

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3738945	A	12-06-1973	US RE28808 E	11-05-1976
			US RE28807 E	11-05-1976
EP 0431739	A	12-06-1991	US 5051124 A	24-09-1991
			AR 246497 A1	31-08-1994
			AT 174188 T	15-12-1998
			AU 634296 B2	18-02-1993
			AU 6485290 A	02-05-1991
			BR 9005463 A	17-09-1991
			CA 2027869 A1	25-04-1991
			DE 69032819 D1	21-01-1999
			DE 69032819 T2	29-04-1999
			EP 0431739 A1	12-06-1991
			ES 2127182 T3	16-04-1999
			FI 97194 B	31-07-1996
			JP 3151306 A	27-06-1991
			MX 164910 B	01-10-1992
			NO 904578 A ,B,	25-04-1991
			NZ 235591 A	26-10-1993
			ZA 9007920 A	28-08-1991
US 3573095	A	30-03-1971	NONE	
WO 9728687	A	14-08-1997	AT 209438 T	15-12-2001
			AU 724312 B2	14-09-2000
			AU 2118797 A	28-08-1997
			BR 9707318 A	13-04-1999
			CA 2247375 A1	14-08-1997
			CN 1210442 A ,B	10-03-1999
			CZ 9802336 A3	16-12-1998
			DE 69708610 D1	10-01-2002
			EP 0884944 A1	23-12-1998
			ES 2166066 T3	01-04-2002
			JP 2000504690 T	18-04-2000
			NO 983610 A	07-10-1998
			NZ 331248 A	27-03-2000
			SK 101998 A3	02-12-1998
			WO 9728687 A1	14-08-1997
			US 6103666 A	15-08-2000
			US 5843865 A	01-12-1998
			ZA 9701009 A	30-10-1997
EP 0738608	A	23-10-1996	JP 9003336 A	07-01-1997
			DE 69622623 D1	05-09-2002
			DE 69622623 T2	19-12-2002
			EP 0738608 A2	23-10-1996
			US 6143363 A	07-11-2000
			US 5861194 A	19-01-1999

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/008873

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08G59/10 C14C3/22

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08G C14C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^o	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 3 738 945 A (DIXON K ET AL) 12. Juni 1973 (1973-06-12) Beispiele 2,3	1-9
X	EP 0 431 739 A (BUCKMAN LABOR INC) 12. Juni 1991 (1991-06-12) Beispiele 6-9; Tabellen 2,3	1-9
X	US 3 573 095 A (RAY-CHAUDHURI DILIP K ET AL) 30. März 1971 (1971-03-30) Spalte 5, Zeile 1; Ansprüche; Beispiele 3-8	1-10
X	WO 97/28687 A (BUCKMAN LABOR INC) 14. August 1997 (1997-08-14) Seite 1, Zeile 24; Ansprüche Seite 9, Zeile 13 - Seite 10, Zeile 12 Seite 12, Zeilen 4-24	1-10
	----- -/--	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

^o Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
18. November 2004	25/11/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Ellrich, K
---	---

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/008873

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 738 608 A (CANON KK) 23. Oktober 1996 (1996-10-23) in der Anmeldung erwähnt Seite 5, Zeile 6 - Seite 6, Zeile 41; Ansprüche 3-9 -----	6-9

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/008873

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 3738945	A	12-06-1973	US	RE28808 E	11-05-1976
			US	RE28807 E	11-05-1976
EP 0431739	A	12-06-1991	US	5051124 A	24-09-1991
			AR	246497 A1	31-08-1994
			AT	174188 T	15-12-1998
			AU	634296 B2	18-02-1993
			AU	6485290 A	02-05-1991
			BR	9005463 A	17-09-1991
			CA	2027869 A1	25-04-1991
			DE	69032819 D1	21-01-1999
			DE	69032819 T2	29-04-1999
			EP	0431739 A1	12-06-1991
			ES	2127182 T3	16-04-1999
			FI	97194 B	31-07-1996
			JP	3151306 A	27-06-1991
			MX	164910 B	01-10-1992
			NO	904578 A ,B,	25-04-1991
			NZ	235591 A	26-10-1993
			ZA	9007920 A	28-08-1991
US 3573095	A	30-03-1971	KEINE		
WO 9728687	A	14-08-1997	AT	209438 T	15-12-2001
			AU	724312 B2	14-09-2000
			AU	2118797 A	28-08-1997
			BR	9707318 A	13-04-1999
			CA	2247375 A1	14-08-1997
			CN	1210442 A ,B	10-03-1999
			CZ	9802336 A3	16-12-1998
			DE	69708610 D1	10-01-2002
			EP	0884944 A1	23-12-1998
			ES	2166066 T3	01-04-2002
			JP	2000504690 T	18-04-2000
			NO	983610 A	07-10-1998
			NZ	331248 A	27-03-2000
			SK	101998 A3	02-12-1998
			WO	9728687 A1	14-08-1997
			US	6103666 A	15-08-2000
			US	5843865 A	01-12-1998
			ZA	9701009 A	30-10-1997
EP 0738608	A	23-10-1996	JP	9003336 A	07-01-1997
			DE	69622623 D1	05-09-2002
			DE	69622623 T2	19-12-2002
			EP	0738608 A2	23-10-1996
			US	6143363 A	07-11-2000
			US	5861194 A	19-01-1999