

①2

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

②1 Anmeldenummer: **84113475.2**

⑤1 Int. Cl.<sup>4</sup>: **C 14 C 9/00**  
**D 06 M 15/00**

②2 Anmeldetag: **08.11.84**

③0 Priorität: **30.07.84 DE 3428023**

④3 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**05.02.86 Patentblatt 86/6**

⑧4 Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH FR GB IT LI LU NL SE**

⑦1 Anmelder: **Werner & Mertz GmbH**  
**Ingelheimstrasse 1-3**  
**D-6500 Mainz 1(DE)**

⑦2 Erfinder: **Peter, Hans-Joachim, Dr.**  
**Goldregenstrasse 36**  
**D-6500 Mainz 21(DE)**

⑦4 Vertreter: **Zumstein, Fritz, Dr. et al,**  
**Dr. F. Zumstein sen Dr. E. Assman Dipl.-Ing. F.**  
**Klingseisen Dr. F. Zumstein jun. Bräuhausstrasse 4**  
**D-8000 München 2(DE)**

⑤4 **Imprägnierspray für Leder und Textilien sowie dessen Verwendung.**

⑤7 Gegenstand der Erfindung ist ein Imprägnierspray für Leder und Textilien auf der Basis von Fluorcarbonharzen, Lösungsmitteln und Treibmittel sowie dessen Verwendung.

WERNER & MERTZ G.m.b.H., D-6500 Mainz

Imprägnierspray für Leder und Textilien sowie dessen  
Verwendung

Beschreibung

Technischer Hintergrund

Moderne Schuhe haben einen hohen Standard im Hinblick auf Tragekomfort und Paßform. Beim größten Teil der heute erhältlichen Schuhe entfällt das früher übliche "Eingehen", d.h. das langsame Anpassen der relativ harten Leder an die individuelle Fußform mit all seinen lästigen Beschwerden. Drückende Schuhe, schmerzende Füße beim Tragen neuer Schuhe gehören weitgehend der Vergangenheit an.

Erreicht wurde dieser Fortschritt u.a. durch Verarbeitung weicher, flexibler und dehnfähiger Glattledersorten, die schnell anpassungsfähig sind und kaum Druck- und Scheuerstellen am Fuß verursachen. Dieser Vorteil ging jedoch zu Lasten einer anderen wichtigen Ledereigenschaft, der Wasserfestigkeit. Durch Einarbeitung von weichmachenden Substanzen, wie emulgierte Fette (Fettlicker), in die Leder wurde die Hydrophobierung zum Teil bedeutend verschlechtert. Um den Erfordernissen beim täglichen Gebrauch dieses so zugerichteten Schuhwerks Rechnung zu tragen, ist es dringend geboten, diese Schuhe vor dem ersten Gebrauch und auch zwischendurch während des Tragens zusätzlich zu imprägnieren. Die Behandlung mit üblichen Pflegemitteln bleibt unberührt.

Sinngemäß gilt das für Schuhe ausgeführte auch für Lederbekleidung.

Weiterhin ist es notwendig, auch faseroffene Leder, sogenannte Rauhleder (auch Wildleder, Veloursleder, Nubukleder genannt), wirksam zu imprägnieren, deren Wasserfestigkeit für den allgemeinen Gebrauch nicht ausreicht.

#### Lederimprägniermittel des Stands der Technik

Als Imprägnierungsmittel stehen dem Endverbraucher ausschließlich Sprühartikel (Aerosole) zur Verfügung, mittels der sich Imprägniersubstanzen und Pflegemittel sparsam, gleichmäßig und mühelos auf die Oberfläche der Lederartikel aufbringen lassen. Diese Applikation ist allen anderen angebotenen Darreichungsformen überlegen (z.B. Aufbringen von Imprägniersubstanzen in gelöster, flüssiger Form über Pumpenversprühung, direkter Verteilung der Flüssigkeit aus einer Flasche über einen Dispenser aus Schwammfilz oder anderem Material). In der Aerosoldose ist das Treibmittel bzw. die Treibmittelmischung für das Ausbringen und das feine Zerstäuben des eigentlichen Wirkstoffes verantwortlich. Dieser Wirkstoff besteht aus Hydrophobiermitteln, wie Siliconen, Fluorcarbonharzen, Metallseifen, bestimmten Komplexverbindungen, Wachsen - einzeln oder in Mischungen - die in Lösemitteln, wie Testbenzin, chlorierten Kohlenwasserstoffen, Alkoholen, Estern, Ketonen, Aromaten, gelöst oder fein dispergiert sind. Als Treibmittel werden verflüssigte, mit Wasser nicht mischbare Gase, wie Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FKW), Propan, Butane, eingesetzt. Ferner werden auch komprimierte Gase, wie Kohlendioxid, Distickoxid, verwendet. Wirkstoff- und Treibmittelphease sollen eine homogene Mischung ergeben. Keines der bekannten Imprägniermittel basiert auf wäßrigen oder z.B. wäßrig/alkoholischen Lösungsmittelsystemen;

sondern sie enthalten rein organische Lösemittel. Abgefüllt werden die Inhaltsstoffe in druckfesten Weißblech- oder Aluminiumdosen, die mit handelsüblichen Ventilen und Sprühdöpfen versehen sind.

Diese so hergestellten Imprägniermittel erfüllen ihren Zweck, Leder und Textilien zu hydrophobieren, sehr gut.

Dem unbeschränkten Einsatz obengenannter Aerosolprodukte stellt sich nun aber ihre in den letzten Jahren aufgetretene unerwünschte physiologische Wirkung entgegen. In mehreren Veröffentlichungen wurden diese Imprägniersprays auf der Basis bekannter Wirkstoff/Treibmittel-Kombinationen für das Auftreten von Vergiftungen im Bereich des Atemtraktes verantwortlich gemacht. Es wurde über hochgradigen Hustenreiz, Atemnot und Lungenödeme berichtet. Diese toxischen Erscheinungen traten hauptsächlich bei der Verwendung von Imprägniersprays in geschlossenen, meist unbelüfteten kleinen Räumen auf. Aus diesem Grund werden deshalb auf allen in der Bundesrepublik Deutschland erhältlichen Imprägniersprays in Abstimmung der Behörden mit der Imprägnierspray herstellenden Industrie Warnhinweise auf die Etiketten gedruckt. Auch wurden Imprägniersprays von einzelnen Herstellern in Übereinkunft mit den zuständigen Behörden vom Markt zurückgenommen.

#### Erfindungsgegenstand

Es stellte sich die Aufgabe, Aerosol-Imprägniermittel für den Endverbraucher mit vergleichbarer Hydrophobierleistung ohne nachteilige physiologische Nebenwirkungen zu konzipieren.

Die Lösung dieses Problems gestaltete sich deshalb so schwierig, da nach gegenwärtigem Wissensstand nicht bekannt ist, welcher der oben beschriebenen Rohstoffe bzw. welche Rohstoffkombination für das Auftreten der Gesund-

heitsbeeinträchtigungen verantwortlich zu machen sind.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß an sich bekannte Hydrophobierstoffe auf Basis perfluorierter Carbonharze (Fluorcarbonharze), die mit Wasser allein oder mit Wasser/Alkohol-Mischungen verdünnbar sind, als Aerosol mit Treibmitteln, wie z.B. Dimethylether (DME), abgefüllt und versprüht werden können. Sie sind zur hydrophobierenden Ausrüstung wasserempfindlicher Leder geeignet, ohne daß beim Einatmen der Sprühnebel physiologische Schädigungen der Atemwege entstehen. Gesundheitsbeeinträchtigungen sind mit der erfindungsgemäßen Zusammensetzung nicht zu befürchten, wie inhalationstoxikologische Untersuchungen erbracht haben.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist nun ein Imprägnierspray für Leder und Textilien, enthaltend

- (A) einen aus Fluorcarbonharzen, Lösungsmittel (LA) sowie gegebenenfalls Hilfsstoffen bestehenden Wirkstoff und
- (B) ein oder mehrere Treibmittel,

das dadurch gekennzeichnet ist, daß (B) ein mit Wasser misch- oder emulgierbares Treibmittel ist und das Lösungsmittel (LA) Wasser und/oder ein mit Wasser mischbares Lösemittel (LW) ist.

Bei einem erfindungsgemäß vorhandenen, mit Wasser mischbaren Treibmittel (B) handelt es sich bevorzugt um ein verflüssigtes Treibmittel, wie z.B. Dimethylether (DME). Ist dieses Treibmittel (DME) in Kombination mit einem Lösungsmittelsystem (LA) aus Wasser und/oder einem mit Wasser mischbaren Alkohol, insbesondere Äthanol oder Isopropanol, vorhanden, dann bildet sich in dem Imprägnierspray ein binäres bzw. ternäres System aus DME, Wasser und/oder Alkohol aus, das innerhalb der bekannten Mengenbereiche in Form einer einheitlichen Phase

vorliegt. Im Falle einer Kombination von DME mit Wasser und/oder Alkohol (z.B. Äthanol oder Isopropanol) ist daher das Mengenverhältnis dieser Stoffe bevorzugt derart, daß die bekannte Mischungslücke zwischen DME und Wasser (vgl. Seite 18 des Prospekts der Aerofako B.V., Holland, "DME Pure, NEW AEROSOL PROPELLANT", September 1983) vermieden wird.

Als Treibmittel (B) kann auch ein verflüssigtes (mit Wasser nicht mischbares aber) emulgierbares Treibmittel, wie z.B. Propan, Butan oder Difluordichlormethan, vorliegen.

Als Treibmittel (B) können aber auch komprimierte, mit Wasser mischbare Treibmittel vorhanden sein, wie z.B. Kohlendioxid; als weitere Beispiele komprimierter Treibmittel sind Stickstoff und Distickoxid zu nennen.

Die in dem Wirkstoff (A) vorhandenen Fluorcarbonharze sind die üblichen, wie sie von mehreren Firmen zur hydrophobierenden Ausrüstung von Leder und Textilien angeboten werden. Insbesondere sind solche hydrophobierenden Fluorcarbonharze zu nennen, die mit Wasser und/oder Alkoholen verdünnbar sind, insbesondere solche, die mit Wasser und/oder Alkoholen Lösungen oder über längere Zeit stabile Emulsionen bzw.

Dispersionen bilden. Dabei versteht man auf diesem Gebiet unter "längere Zeit stabil" im allgemeinen übliche Standzeiten dieser Produkte, von z.B. bis zu 3 Jahren.

Im Zusammenhang mit solchen bekannten hydrophobierenden Perfluorverbindungen sind zu nennen langkettige Perfluorcarbonsäuren, Perfluoralkansulfonsäuren, Perfluoralkansulfonsäurefluoride bzw. davon abgeleitete Polymerisate auf der Basis fluorhaltiger (Meth)-acrylsäureester, ferner Produkte auf Basis fluoraliphatischer Verbindungen mit salzbildenden Aminogruppen (vgl. z.B. DE-AS 11 96 183, DE-AS 10 72 612 sowie EP-A-102 690). Als Vertreter von im Handel befindlichen Produkten (meistens als Dispersionen) sind zu nennen, wobei in Klammern jeweils der Feststoffgehalt in Gewichtsprozent angegeben ist: FC 208 (ca. 30 %); FC 214 (20 %); FC 228 (27 %); FC 229 (20 %); FC 390 (10 %); FC 453 (20 %); FC 461 (30 %); Foraperle C 305 (25 %); Foraperle P 300 (17 %); Foraperle T 140 (30 %); Foraperle T 145 (25 %); Foraperle T 355 (30 %); Foraperle T 344 (31 %); Foraperle 1190 (28 %); Foraperle T430; Xeroderm DH 471763 (100 %); Nuva F (ca. 20 %); Nuva FH (ca. 25 %). Besonders bevorzugt unter diesen Produkten sind FC 228 sowie Foraperle P 300 und C 305.

Das erfindungsgemäß vorhandene Lösungs- oder Verdünnungsmittel (LA) ist ausgewählt aus der Gruppe: Wasser, bevorzugt deionisiertes Wasser; einem mit Wasser misch-

baren Lösemittel (LW); und Mischungen von Wasser mit (LW). Als Lösemittel (LW), allein oder in Mischung mit Wasser, haben sich mit Wasser mischbare Alkohole, insbesondere ein- oder mehrwertige aliphatische Alkohole, bewährt; bevorzugt handelt es sich dabei um C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkohole, wie z.B. Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, Butanol; ferner Glykole, wie z.B. Ethylenglykol, aber auch mit Wasser mischbare Ketone sind als Lösemittel (LW) geeignet, wie z.B. Aceton.

Bevorzugt ist es beim Anmeldungsgegenstand, wenn die resultierende verdünnte Lösung von Fluorcarbonharz im Lösungsmittel (LA), d.h. der Wirkstoff (A), mit dem Treibmittel (B), z.B. Dimethylether, klar oder fein dispers in druckfesten Behältern mischbar ist. Hier hat sich als besonders geeignet ein Lösungsmittel (LA), bestehend aus der Kombination von Wasser/Alkohol, erwiesen. Aber auch Alkohol allein (z.B. in Kombination mit den Treibmitteln DME, Propan oder Butan) oder Wasser allein haben sich als Lösungsmittel (LA) bewährt (vgl. auch obige Ausführungen für die Vermeidung der bekannten Mischungslücke von DME/Wasser).

In dem Wirkstoff (A) können außer dem Fluorcarbonharz und dem Lösungsmittel (LA) gegebenenfalls noch die bei derartigen Sprays üblichen Hilfsstoffe vorhanden sein. Einer dieser fakultativen Hilfsstoffe sind übliche Korrosionsschutzmittel (Korrosionsinhibitoren) für Weißblech- und Aluminiumdosen. Nur beispielsweise sind zu nennen: Natriumbenzoat; Dinatriumhydrogenphosphat; Vircopet 20, 30 und 40; Deriphat 151 C, Rewo B 3010; Sarcosyl NL 97; Dehyquart SP.

Bezüglich der im Wirkstoff (A) gegebenenfalls vorhandenen Hilfsstoffe sind außerdem noch Riechstoffe der auf diesem Gebiet üblichen Art zu nennen, wie wasser-, lösemittel- und treibmittel-, insbesondere DME-beständige Parfümöle.

Als weitere gegebenenfalls vorhandene Hilfsstoffe sind noch übliche Antischaummittel zu erwähnen.

Die Mengen der Komponenten des wie oben beschriebenen Wirkstoffs (A) können in weiten Bereichen variieren. Vorteilhaft besitzt jedoch der Wirkstoff (A) (Wirkstoffrezeptur) folgende Zusammensetzung, wobei die Menge der Komponenten jeweils in Gewichtsprozent, bezogen auf die Wirkstoffrezeptur, angegeben ist:

Fluorcarbonharz(Feststoff)	0,1 bis 1,5%, bevorzugt 0,2 bis 1,0 %
Lösemittel (LW)	6 bis 98 %, bevorzugt 12 bis 98 %
Wasser	0 bis 98 %, bevorzugt 0 bis 65 %
gegebenenfalls Korrosionsinhibitor	0 bis 0,5 %, bevorzugt 0,1 bis 0,4 %
gegebenenfalls Parfüm	0 bis 0,5 %, bevorzugt 0 bis 0,3 %

Die Menge des Wirkstoffs (A) im erfindungsgemäßen Imprägnierspray kann je nach seiner Art und der Art des vorhandenen Treibmittels variieren. Im allgemeinen liegen 35 bis 65 Gew.-% an Wirkstoff (A) (bezogen auf die fertige Abfüllrezeptur) vor. Besonders bewährt hat sich eine Wirkstoffmenge von 40 bis 60 Gew.-%. Die Menge des erfindungsgemäßen Treibmittels (B) kann ebenfalls variieren. Sie liegt gewöhnlich bei 30 bis 70 Gew.-%, bevorzugt 35 bis 55 Gew.-% verflüssigtem Treibmittel und bei 0 bis 7 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 5 Gew.-% komprimiertem Treibmittel.

Die Anwendung des erfindungsgemäßen Imprägniersprays erfolgt in gleicher Weise wie bei den bekannten Aerosol-Imprägniermitteln auf die zu behandelnden Oberflächen von Leder, z.B. Schuhen, Lederbekleidung, Ledermöbeln usw., oder von Textilien, z.B. Bekleidung, Zelten, Planen, Schirmen etc. Auch zur Imprägnierung vorgesehene Papierflächen lassen sich erfindungsgemäß behandeln.

Ein Vergleich des erfindungsgemäßen Imprägniersprays hin-

sichtlich Toxikologie mit bekannten Produkten ergab überraschend vorteilhafte Resultate. Die toxikologischen Prüfungen wurden gemäß der im OECD-Protokoll 403 beschriebenen Methode durchgeführt. Diese tierexperimentelle Untersuchung gestattet es, akute inhalationstoxikologische Daten zu erhalten, die sich im LC 50-Wert an Ratten bei vierstündiger Exposition ausdrücken (LC-letale Inhalationskonzentration). Während bei den herkömmlichen Imprägniersprays LC 50-Werte zwischen ca. 0,7 und 12 g/m<sup>3</sup> ermittelt wurden, zeigte die erfindungsgemäße Zusammensetzung keinerlei akut toxische Wirkung bei den Versuchstieren, selbst bei sehr hohen Konzentrationen (bis 44 g/m<sup>3</sup>). Bei dieser Exposition wurde keine Mortalität festgestellt; LC 50-Werte konnten nicht ermittelt werden.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung, ohne ihre Anwendung zu beschränken.

In den folgenden Beispielen stellen die genannten Zahlenangaben jeweils Gewichtsprozent, bezogen auf die Wirkstoffrezeptur bzw. auf die Abfüllrezeptur, dar.

B e i s p i e l e

1. Wirkstoffrezepturen (Wirkstoff (A) )	I	II	III
Foraperle P 300	2,9	-	-
FC 228	-	1,85	-
Foraperle C 305 N	-	-	2,0
Äthanol, vergällt	96,6	-	92,7
Isopropanol	-	35,00	-
Wasser dest.	-	62,95	5,0
Na-benzoat	-	0,20	0,3
B 3010	0,3	-	-
Parfüm	0,2	-	-

2. Abfüllrezepturen

Wirkstoff I	60,0	-	-
Wirkstoff II	-	50,0	-
Wirkstoff III	-	-	60,0
Propan/Butan 2,7 bar	40,0	-	-
DME	-	50,0	35,0
Kohlendioxid	-	-	5,0

90/Si

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Imprägnierspray für Leder und Textilien, enthaltend

(A) einen aus Fluorcarbonharzen, Lösungsmittel (LA) sowie gegebenenfalls Hilfsstoffen bestehenden Wirkstoff und

(B) ein oder mehrere Treibmittel,

dadurch gekennzeichnet, daß (B) ein mit Wasser misch- oder emulgierbares Treibmittel ist und das Lösungsmittel (LA) Wasser und/oder ein mit Wasser mischbares Lösemittel (LW) ist.

2. Imprägnierspray nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß (B) ein verflüssigtes Treibmittel, z.B. Dimethylether, ist.

3. Imprägnierspray nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß (B) ein verflüssigtes Treibmittel, z.B. Propan oder Butan, ist und das Lösungsmittel (LA) ein mit Wasser mischbares Lösemittel (LW) ist.

4. Imprägnierspray nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß (B) ein komprimiertes Treibmittel, z.B. Kohlendioxid, ist.

5. Imprägnierspray nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das mit Wasser mischbare Lösemittel (LW) ein Alkohol ist.

6. Imprägnierspray nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der mit Wasser mischbare Alkohol ein ein- oder mehrwertiger aliphatischer Alkohol ist.

7. Imprägnierspray nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Wirkstoff (A) besteht aus (jeweils Gewichtsprozent, bezogen auf Wirkstoffrezeptur):

Fluorcarbonharz (Feststoff)	0,1 bis 1,5 %
Lösemittel (LW)	6 bis 98 %
Wasser	0 bis 98 %
gegebenenfalls Korrosionsinhibitor	0 bis 0,5 %
gegebenenfalls Parfüm	0 bis 0,5 %

und daß das gebrauchsfertige Spray (Abfüllrezeptur) enthält (jeweils Gewichtsprozent, bezogen auf Abfüllrezeptur):

35 bis 65 % Wirkstoff (A)

30 bis 70 % verflüssigtes Treibmittel  
und

0 bis 7 % komprimiertes Treibmittel.

8. Verwendung eines in den vorstehenden Ansprüchen gekennzeichneten Sprays zur Imprägnierung von Leder und Textilien.