

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

(51) Internationale Patentklassifikation⁶ : C14C 3/08, 3/28, 11/00, 9/00	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/38340 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 3. September 1998 (03.09.98)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/00804 (22) Internationales Anmeldedatum: 13. Februar 1998 (13.02.98) (30) Prioritätsdaten: 197 07 578.9 26. Februar 1997 (26.02.97) DE 197 36 309.1 21. August 1997 (21.08.97) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): TRÄUBEL, Harro [DE/DE]; Dresdener Strasse 14, D-51373 Leverkusen (DE). MÜLLER, Hanns-Peter [DE/DE]; Hollweg 20, D-51519 Odenthal (DE). REIFF, Helmut [DE/DE]; Paul-Klee-Strasse 68i, D-51375 Leverkusen (DE). REINERS, Jürgen [DE/DE]; Carl-Rumpff-Strasse 57, D-51373 Leverkusen (DE). RENNER, Gerd-Friedrich [DE/DE]; Am Lingenstock 41, D-51515 Kürten (DE). KOCH, Rainhard [DE/DE]; Rybniker Strasse 12, D-51065 Köln (DE). PISARIC, Karl, Heinz [AT/DE]; Max-Liebermann-Strasse 47, D-50259 Pulheim (DE).	(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE). (81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, GW, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(54) Title: BIOLOGICALLY DEGRADABLE LEATHER (54) Bezeichnung: BIOLOGISCH ABBAUBARES LEDER (57) Abstract <p>The invention relates to a method for producing leather which is both completely biologically degradable and fully wear resistant by means of: I) (pre)tanning using tanning agents containing aldehydes or carbomoyl sulfanate groups, II) optionally (re)tanning with polyasparaginic acids and/or polyasparaginic acid amides, III) bottoming with polyurethane and natural auxiliary agents, finish consisting of polyurethane and/or polyester amide and IV) optionally, after-treatment with leather conservation products.</p> (57) Zusammenfassung <p>Durch I. salzarme (Vor-)Gerbung unter Verwendung von Aldehyden oder Carbamoylsulfonat-Gruppen enthaltenden Gerbstoffen, II. gegebenenfalls (Nach-)Gerbung mit Polyasparaginsäure und/oder Polyasparaginsäureamiden, III. Grundierung mit Polyurethan und Naturstoff-Hilfsmittel, Finish aus Polyurethan und/oder Polyesteramid und IV. Gegebenenfalls Nachbehandlung mit Lederkonservierungsmittel kann man Leder herstellen, die vollständig biologisch abbaubar und dennoch voll gebrauchstüchtig sind.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

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

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidsschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Biologisch abbaubares Leder

Die Erfindung betrifft biologisch abbaubares Leder und ein Verfahren zu seiner Herstellung.

5

Gerbung überführt tierische Häute unter Vernetzung des Kollagens in Leder. Eines der wichtigsten Merkmale von Leder ist die gegenüber ungegerbten Häuten erhöhte Schrumpfungstemperatur, d.h. die verbesserte Heißwasserbeständigkeit, und das weiße Aussehen (nicht-transparent) nach dem Trocknen.

10

Die heute immer noch dominierende Art der Gerbung ist die Chromgerbung, bei der unter Verwendung von Chrom(III)-verbindungen unter dem Einfluß von OH-Ionen vernetzend wirkende kovalente Bindungen mit den Carboxylgruppen des Kollagens ausgebildet werden. Die mit polyfunktionellen Vegetabilgerbstoffen erhältlichen Wasserstoffbrückenbindungen zu den Amidgruppen des Kollagens sind dagegen viel schwächer, was sich auch in einer nur mäßig erhöhten Schrumpfungstemperatur auswirkt. Auch aliphatische Aldehyde, wie z.B. Glutardialdehyd, die zu einer Vernetzung über die primären Aminogruppen des Kollagens führen, hat man als Gerbstoffe empfohlen (US-PS 2 941 859).

20

Die Verwendung von aliphatischen Diisocyanaten wie Hexamethylendiisocyanat (DE-PS 72 981) hat sich aus toxikologischen Gründen nicht durchsetzen können.

25

Die in den US-PS 2 923 594 und 4 413 997 empfohlene Verwendung von Bisulfit-blockierten aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Diisocyanaten wie Hexamethylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat und Toluylendiisocyanat als Gerbstoffe ergibt zwar helle, im Falle der aliphatischen Isocyanate sogar lichtechte Leder, die Gerbflotten sind jedoch nicht pH-stabil.

30

Von der Automobilindustrie werden zunehmend Leder gewünscht, die einerseits frei von Schwermetallen und andererseits problemlos entsorgbar sind, beispielsweise durch Kompostieren. Da Leder nach einer Definition von Stather und Pauligk "Haut ist, die nicht mehr verfault" (Ges. Abh. des deutschen Lederinstituts Freiburg 17

(1962), S. 37), scheint hier ein Zielkonflikt vorprogrammiert: Kompostierbares Leder entspräche nicht der besagten Definition, und man müßte annehmen, daß solchen "Ledern" auch manche der Eigenschaften fehlen würden, die sie gerade alltagstauglich machen. Dies bedeutet, daß Gerbung u.a. auch als eine Konservierungsmethode zu verstehen ist.

Laut den Richtlinien der deutschen Länderarbeitsgemeinschaft Abfall (LAGA 10) gehört (konventionell hergestelltes) Leder zu den Stoffen, die nicht in Kompostieranlagen entsorgt werden dürfen, weil sie nicht biologisch abbaubar sind und aufgrund ihres Schwermetallgehalts eine Gefahr für den Humus und für das Grundwasser darstellen.

Die Suche nach biologisch abbaubaren Gerbstoffen natürlichen Ursprungs ist im Gange (s. z.B. H. Oertel, G. Reich, L. Meyer, E. Lange "Vegetabilische Gerbstoffe nach Maß - ein Beitrag zur Sicherung der Rohstoffgrundlage der Lederindustrie", Das Leder 1994, S. 188 bis 198). Allerdings sind auch Gerbstoffe natürlichen Ursprungs nicht eo ipso biologisch abbaubar, denn sie werden von der Pflanze zum Schutz vor dem Angriff durch Mikroben und Pilze und vor dem Gefressen-werden produziert, vgl. J.B. Harborne, Ökologische Biochemie, Heidelberg 1995, S. 170.

Die Erfüllung der an biologisch abbaubares Leder gestellten Forderungen erschien kaum möglich:

Einerseits erwartet der Kunde selbstverständlich auch von biologisch abbaubaren Ledern volle Gebrauchstüchtigkeit, andererseits wirft die Konservierung solcher Leder Probleme auf. Leder ist ein hydrophiles Material mit sehr großer innerer Oberfläche und bildet deshalb einen idealen Nährboden für Bakterien und Pilze. Mikroben setzen während ihres Wachstums häufig materialschädigende Enzyme frei. Auch aus Gründen der Hygiene sind im Leder wachsende Mikroben und Pilze unerwünscht.

Gerbung hat u.a. zur Folge, daß ein biologischer Abbau von Eiweiß verhindert wird. Biologischer Abbau gegerbter Ware schien also bislang ein Widerspruch in sich zu sein.

Aus der DE-OS 4 422 246 ist bekannt, daß man Leder mit thermophilen Mikroorganismen in Gegenwart von Sauerstoff biologisch abbauen kann. Anorganische Inhaltsstoffe fallen dabei als Chrom-III-oxid oder Chrom-III-salz an und können einer Rückgewinnung zugeführt werden. Dieses Verfahren stellt einen entscheidenden Schritt in Richtung Bioabbaubarkeit von Leder dar. Allerdings stellt es oft schlecht erfüllbare Anforderungen im Hinblick auf die verwendbaren Mikroorganismen und die anorganischen Inhaltsstoffe.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß man unter Verzicht auf Chrom-, Titan-, Eisen-, Aluminium- und Zirkongerbstoffe zu biologisch abbaubaren, aber dennoch gebrauchstüchtigen Ledern gelangt, wenn man mit einem reaktiven organischen Gerbstoff salzarm vorgerbt oder gerbt und dann für die Folgeprozesse weitgehend oder völlig biologisch abbaubare Produkte verwendet.

Gegenstand der Erfindung ist also ein Verfahren zur Herstellung von Leder, wonach man

- I. Blöße mit
 - a) Aldehyden oder
 - b) Bisulfit-blockierten Polyisocyanaten (vor)gerbt,

- II. gegebenenfalls das erhaltene Produkt mit
 - a) Polyasparaginsäure, ihren Salzen und/oder ihren Anhydriden und/oder
 - b) Polyasparaginsäureamiden (nach)gerbt,

- III. a) das erhaltene Produkt mit Polyurethan und Hilfsmittel auf Naturstoffbasis grundiert,
b) einen Finish aus Polyurethan und/oder Polyesteramid aufbringt und

- IV. das so zugerichtete Leder gegebenenfalls mit einem Lederkonservierungsmittel nachbehandelt.

Als Gerbstoffe und Hilfsmittel werden im Rahmen der Erfindung bevorzugt Produkte ausgewählt, die gemäß DIN 54 900, Teil 3 (Entwurf) zu mindestens 30, vorzugsweise mindestens 50 und insbesondere mindestens 60 Gew.-% bioabbaubar sind. Vorzugsweise sind mindestens 60 Gew.-% der Summe aller eingesetzten Gerbstoffe und Hilfsmittel biologisch abbaubar.

Bevorzugte Aldehyde I a) umfassen Formaldehyd, Acrolein, Crotonaldehyd, Glyoxal, Glutardialdehyd und durch Oxidation von Fetten erhältliche Aldehyde - also Verbindungen und Gemische, wie sie beispielsweise bei F. Stather, "Gerbereichemie und Gerbereitechnologie", Akademie Verlag Berlin 1967, S.477ff. beschrieben sind.

Bevorzugte "Bisulfit-blockierte Polyisocyanate" I b) sind die Umsetzungsprodukte aus

- 15 A. organischem Polyisocyanat,
- B. bezogen auf Isocyanat-Äquivalent von A, 0 bis 0,4 Äquivalenten Polyetheralkohol mit eingebauten Polyalkylenoxideinheiten (die Äquivalente beziehen sich auf die Hydroxylgruppen des Polyetheralkohols), wobei die Polyalkylenoxideinheiten zu 40 bis 100, vorzugsweise 50 bis 100 Mol-% aus Polyethylenoxideinheiten einer Sequenzlänge von 5 bis 70, vorzugsweise 6 bis 60, insbesondere 7 bis 40, bestehen,
- 20 C. gegebenenfalls anderen NCO-reaktiven Komponenten, und
- 25 D. Ammonium- oder Alkalibisulfiten oder -disulfiten.

Die obigen Umsetzungsprodukte I b) lassen sich aus den aus A, B und gegebenenfalls C erhältlichen Zwischenprodukten mit NCO-Gehalten von 3 bis 50, vorzugsweise 5 bis 45, insbesondere 20 bis 45 Gew.-% (bezogen auf Zwischenprodukt) durch anschließende Blockierung der freien Isocyanatgruppen erhalten. Die Produkte I b) enthalten dann - berechnet als Natriumsalz und festkörperbezogen - 9,7 bis 78, vorzugsweise 14 bis 74, insbesondere 46,5 bis 74 Gew.-% Carbamoylsulfonatgruppen.

Als organische Polyisocyanate A) kommen aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische, aromatische oder heterocyclische Polyisocyanate in Betracht, wie sie z.B. von W. Siefken in Liebigs Annalen der Chemie 562, Seiten 75 bis 136, beschrieben werden.

5

Bevorzugte Polyisocyanate A) sind Verbindungen der Formel $Q(NCO)_n$ mit einem mittleren Molekulargewicht unter 800, worin n eine Zahl von mindestens 2, vorzugsweise von 2 bis 4, Q einen aliphatischen C_4 - C_{12} -Kohlenwasserstoffrest, einen cycloaliphatischen C_6 - C_{15} -Kohlenwasserstoffrest, einen araliphatischen C_7 - C_{15} -Kohlenwasserstoffrest oder einen heterocyclischen C_2 - C_{12} -Rest mit 1 bis 3 Heteroatomen aus der Reihe Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff bedeuten, beispielsweise (i) Diisocyanate wie Ethylendiisocyanat, 1,4-Tetramethylendiisocyanat, 1,6-Hexamethylendiisocyanat, 1,12-Dodecandiisocyanat, Cyclobutan-1,3-diisocyanat, Cyclohexan-1,3- und -1,4-diisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, 1-Isocyanato-2-isocyanatomethyl-cyclopentan, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan, 2,4- und 2,6-Hexahydrotoluylendiisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, Hexahydro-1,3- und/oder -1,4-phenylendiisocyanat, Perhydro-2,4'- und/oder -4,4'-diphenylmethyl-diisocyanat, 1,3- und 1,4-Phenylendiisocyanat, 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, Diphenylmethan-2,4'- und/oder -4,4'-diisocyanat, Naphthalin-1,5-diisocyanat, Uretidiongruppen enthaltende Polyisocyanate wie z.B. das Bis-(6-isocyanatohexyl)-uretidion oder das die Uretidion-Struktur enthaltende Dimere des 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexans und beliebige Mischungen der vorgenannten Polyisocyanate; (ii) tri- und höherfunktionelle Polyisocyanate wie die Isomeren der Triisocyanatotriphenylmethanreihe (wie Triphenylmethan-4,4',4''-triisocyanat) und ihre Gemische; (iii) durch Allophanatisierung, Trimerisierung oder Biuretisierung aus den Polyisocyanaten (i) und/oder (ii) hergestellte Verbindungen, die mindestens 3 Isocyanatgruppen pro Molekül aufweisen. Beispiele für durch Trimerisierung hergestellte Polyisocyanate sind das durch Isocyanatbildung erhältliche Trimerisat des 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexans und die durch Trimerisierung von Hexamethylendiisocyanat, gegebenenfalls im Gemisch mit 2,4'-Diisocyanatotoluol, erhältlichen Isocyanuratgruppen enthaltenden Polyisocyanate. Beispiele

10

15

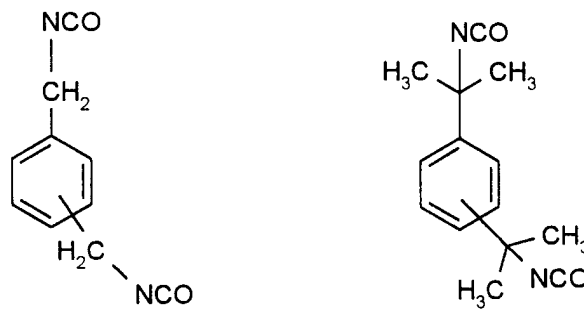
20

25

30

für durch Biuretisierung hergestellte Polyisocyanate sind Tris-(isocyanatohexyl)-biuret und dessen Gemische mit seinen höheren Homologen, wie sie z.B. gemäß DE-OS 23 08 015 zugänglich sind.

- 5 Besonders bevorzugte Polyisocyanate A sind solche mit einem Molekulargewicht von 140 bis 400 mit an Aliphaten oder Cycloaliphaten gebundenen NCO-Gruppen, wie z.B. 1,4-Diisocyanatobutan, 1,6-Diisocyanatohexan, 1,5-Diisocyanato-2,2-dimethylpentan, 2,2,4- bzw. 2,4,4-Trimethyl-1,6-diisocyanatohexan, 1,3- und 1,4-Diisocyanatohexan, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan, 1-Isocyanato-1-methyl-4-isocyanatomethyl-cyclohexan und 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan, und beliebige Gemische solcher Diisocyanate. Auch araliphatische Polyisocyanate wie die Xylylendiisocyanate der Formeln
- 10



15

können verwendet werden.

- Bevorzugt verwendet werden obige Diisocyanate. Man kann aber auch monofunktionelle aliphatische Isocyanate wie beispielsweise Butylisocyanat, Hexylisocyanat, Cyclohexylisocyanat, Stearylisocyanat oder Dodecylisocyanat und/oder Polyisocyanate mit einer durchschnittlichen Funktionalität von 2,2 bis 4,2 mitverwenden.
- 20

- Bevorzugt handelt es sich bei den höherfunktionellen Polyisocyanaten um im wesentlichen aus trimerem 1,6-Diisocyanatohexan oder 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan und gegebenenfalls dimerem 1,6-Diisocyanatohexan oder 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan und den entsprechend höheren Homologen bestehenden Isocyanuratgruppen und gegebenenfalls Uretdiongruppen aufweisenden Polyisocyanatgemischen mit einem NCO-Gehalt von
- 25

19 bis 24 Gew.-%, wie sie durch an sich bekannte katalytische Trimerisierung und unter Isocyanurat-Bildung von 1,6-Diisocyanatohexan oder 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan erhalten werden und die vorzugsweise eine (mittlere) NCO-Funktionalität von 3,2 bis 4,2 aufweisen.

5

Weitere geeignete Polyisocyanate A sind durch Modifizierung aliphatischer oder cycloaliphatischer Diisocyanate hergestellte Polyisocyanate mit Uretidion- und/oder Isocyanurat-, Urethan- und/oder Allophanat-, Biuret- oder Oxadiazinstruktur, wie sie beispielsweise in den DE-OS 1 670 666, 3 700 209 und 3 900 053 und in den
10 EP 336 205 und 339 396 beispielhaft beschrieben sind. Geeignete Polyisocyanate sind z.B. auch die estergruppenhaltigen Polyisocyanate, wie z.B. die durch Umsetzung von Pentaerythrit- oder Trimethylolpropan-silylethern mit Isocyanatocaprinsäurechlorid zugänglichen Tetrakis- bzw. Triisocyanate (vgl. DE-OS 3 743 782). Außerdem ist es auch möglich, Triisocyanate wie z.B. Tris-isocyanatodicyclohexylmethan zu ver-
15 wenden.

Die Verwendung von monofunktionellen und vorzugsweise von mehr als difunktionellen Isocyanaten wird in beiden Fällen vorzugsweise auf Mengen von je maximal 10 Mol-%, bezogen auf sämtliche Polyisocyanate A, beschränkt.

20

Ganz besonders bevorzugt sind jedoch die obengenannten aliphatischen, cycloaliphatischen und araliphatischen Diisocyanate.

Die Polyetheralkohole B sind in an sich bekannter Weise durch Alkoxylierung geeigneter Startermoleküle zugänglich. Zur Herstellung der Polyetheralkohole können
25 beliebige ein- oder mehrwertige Alkohole des Molekulargewichts 32 bis 250 als Startermoleküle eingesetzt werden. Bevorzugt werden als Startermoleküle monofunktionelle aliphatische C₁-C₁₈-, vorzugsweise C₁-C₄-Alkohole verwendet. Besonders bevorzugt ist die Verwendung von Methanol, Butanol, Ethylenglykolmonomethylether oder Ethylenglykolmonobutylether als Starter.
30

Für die Alkoxylierungsreaktion geeignete Alkylenoxide sind insbesondere Ethylenoxid und Propylenoxid, die in beliebiger Reihenfolge bei der Alkoxylierungsreaktion

eingesetzt werden können. Auch beliebige andere Epoxide wie beispielsweise Butylenoxid, Dodecenoxid oder Styroloxid können mitverwendet werden. Reine Polyethylenoxidalkohole sind besonders bevorzugt.

- 5 Auch estergruppenhaltige Polyalkylenoxidalkohole können mitverwendet werden. Geeignete estergruppenhaltige Polyalkylenoxidalkohole sind OH-terminierte Polyesterether, die durch Umsetzung von aliphatischen C₂-C₈-Dicarbonsäuren oder deren Estern oder Säurechloriden mit Polyethern aus der Gruppe der Polyethylenoxide, Polypropylenoxide, deren Gemische oder Mischpolyether, wobei pro OH-Äquivalent
10 des Polyethers 0,8 bis 0,99 Äquivalente an Carboxylgruppen oder deren Derivate eingesetzt werden, erhältlich sind und ein mittleres Molekulargewicht unter 10 000, vorzugsweise unter 3 000 aufweisen.

- Die gegebenenfalls mitverwendeten NCO-reaktiven Komponenten C umfassen übliche, in der Polyurethanchemie verwendete mono- bis tetrafunktionelle Bausteine wie
15 Alkohole, Amine, Aminoalkohole und Mercaptane mit Molekulargewichten unter 6 000, bevorzugt unter 2 000, wie z.B. Polyester, Polyetherester und Polycarbonate, sofern sie nicht unter die Definition B fallen.

- 20 Bevorzugte Komponenten C sind "fettend" bzw. "nachfettend" wirkende langkettige, gegebenenfalls verzweigte sogenannte Fettalkohole oder Fettamine mit 12 bis 30 Kohlenstoffatomen sowie OH-Gruppen tragende Ester natürlicher Fettsäuren wie Stearinsäure, Ölsäure, Palmitinsäure, Linolsäure, Linolensäure etc.

- 25 Ganz besonders bevorzugte Komponenten C sind OH-Gruppen tragende natürliche Fette und Öle wie beispielsweise Rizinusöl.

Die Umsetzungsprodukte I b) aus den Komponenten A bis D können bis zu
30 20 Gew.-% eingebaute Reste der Komponente C enthalten.

Bevorzugte Blockierungsmittel D sind bevorzugt die Natriumsalze der schwefligen bzw. dischwefligen Säure, d.h. Natriumhydrogensulfit (NaHSO₃) bzw. Natriumdisulfit (Na₂S₂O₅).

Vorteilhaft verwendet werden können auch die anderen Alkali- und Ammoniumsalze dieser Säuren, nämlich Kaliumbisulfit, Kaliumdisulfit, Lithiumbisulfit, Lithiumdisulfit, Ammoniumbisulfit, Ammoniumdisulfit sowie einfache Tetraalkylammoniumsalze dieser Säuren wie beispielsweise Tetramethylammonium-bisulfit, Tetraethylammonium-bisulfit usw. Zur Blockierung werden die Salze bevorzugt als wäßrige Lösungen mit Festkörpergehalten von 5 bis 40 Gew.-% eingesetzt.

Die Umsetzungsprodukte I b) lassen sich beispielsweise folgendermaßen herstellen:

10

In einem ersten Schritt wird das Polyisocyanat A mit dem Polyetheralkohol B umgesetzt, bis sämtliche OH-Gruppen urethanisiert sind. Das so erhaltene NCO-endständige Präpolymer wird dann in einem zweiten Schritt mit Alkali- oder Ammoniumbisulfit oder -disulfit blockiert, bis sämtliche NCO-Gruppen umgesetzt sind.

15

Das gesamte Verfahren wird besonders bevorzugt lösungsmittelfrei als Eintopfverfahren durchgeführt. Der 1. Schritt der Reaktion wird im Temperaturbereich bis 130°C, vorzugsweise im Bereich zwischen 50°C und 120°C, besonders bevorzugt zwischen 80°C und 110°C durchgeführt. Die Reaktion kann durch Titration des NCO-Gehaltes oder durch Messung der IR-Spektren und Auswertung der Carbonylbande bei ca. $2\ 100\text{ cm}^{-1}$ verfolgt werden und ist beendet, wenn der Isocyanatgehalt nicht mehr als 0,1 Gew.-% oberhalb des Wertes liegt, der bei vollständigem Umsatz erreicht werden soll. In der Regel sind Reaktionszeiten von weniger als 4 Stunden ausreichend.

25

Durch die Mitverwendung von Katalysatoren wie Dibutylzinndilaurat, Zinn-(II)-octoat oder 1,4-Diazabicyclo-[2,2,2]octan in Mengen von 10 bis 1 000 ppm, bezogen auf die Reaktionskomponenten, kann die Reaktion beschleunigt werden. Die so erhaltenen NCO-Präpolymeren mit NCO-Gehalten von 5 bis 45 Gew.-% werden nun in einem 2. Schritt bei 0 bis 60°C, bevorzugt bei 10 bis 40°C, mit wäßrigen Lösungen von Alkali- bzw. Ammoniumsulfiten und Wasser umgesetzt, bis alle NCO-Gruppen reagiert haben. Dazu sind im allgemeinen Reaktionszeiten von 1 bis 12, vorzugsweise 3 bis 8 Stunden notwendig. Die Endprodukte sind optisch klare wäßrige Lösungen, in

30

wenigen Einzelfällen stabile, feinteilige Emulsionen mit mittleren Teilchendurchmessern unter 8000 Nanometer. Es kann vorteilhaft sein, die NCO-Präpolymeren zunächst mit 20 bis 50 gew.-%igen wäßrigen Lösungen der Alkali- oder Ammoniumbisulfite oder -disulfite umzusetzen und nach 5 bis 45 Minuten das restliche Wasser zuzusetzen, so daß dann ein Festkörpergehalt der wäßrigen Zubereitungen von 10 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 25 bis 40 Gew.-% resultiert.

Zum Erzielen der Gerbwirkung muß basifiziert werden, d.h. der pH-Wert soll mindestens 7,5 bis vorzugsweise maximal 9,5 betragen. Unter diesen Bedingungen reagieren die verkappten Isocyanatgruppen unter Vernetzung des Kollagens (bei gleichzeitiger Abspaltung der Bisulfidgruppe).

Zur Basifizierung der Umsetzungsprodukte I b) sind alle bekannten, in der Gerberei üblichen Abstumpfmittel geeignet:

Natriumcarbonat und -hydrogencarbonat, Magnesiumoxid, Dolomit, tertiäre Amine usw. Auch die kontrollierte Zugabe von Natrium- oder Kaliumhydroxid ist generell möglich (aber ungebräuchlich). Besonders bevorzugt ist Magnesiumoxid.

Bei der Gerbung mit den Umsetzungsprodukten I b) benötigt man keinen niedrigen pH-Wert, wie er beispielsweise bei der Mineralgerbung üblich ist. Dadurch kann man sich den Salzzusatz (Pickel) ersparen. Blöße wird z.B. bis auf einen pH-Wert von 5 bis 8 (vorzugsweise um 7) entkalkt, das Umsetzungsprodukt I b) zugegeben und nach einer Stunde Laufzeit mit der Basifizierung begonnen. (Im Falle von geglühtem Magnesiumoxid kann sofort mit der Zugabe begonnen werden). Je nach mechanischer Walkwirkung und Dicke sowie Aufschluß (z.B. enzymatisch) der Blöße kann die Gerbung und vorzugsweise die gleichzeitig stattfindende Basifizierung in 4 bis 6 Stunden abgeschlossen sein. Im allgemeinen läßt man aber - wie bei der Chromgerbung üblich - nach dem Vorlauf von 1 Stunde sowie nach Zugabe des Basifizierungsmittels in weiteren 2 Schritten (jeweils nach 1 Stunde Laufzeit) über Nacht laufen, spült am nächsten Morgen und arbeitet wie gewöhnlich weiter.

Man verwendet im allgemeinen Mengen von 1 bis 20, vorzugsweise 3 bis 15 Gew.-% Umsetzungsprodukt I b), bezogen auf Blößengewicht. Dabei dienen die mit dem

Umsetzungsprodukt gegerbten Leder mit Schrumpfungstemperaturen von über 70°C, vorzugsweise über 75°C, als Vorstufe (analog wet blue) für eine Nachgerbung.

5 Bisulfit-blockierte Polyisocyanate I b) der beschriebenen Art sind aus der DE-OS 4 422 569 bekannt.

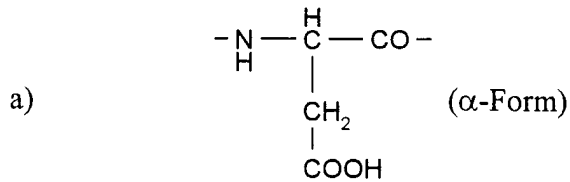
Die Verwendung der beschriebenen, polyethylenoxidgruppenhaltigen Bisulfit-blockierten Polyisocyanate hat anwendungstechnische Vorteile, die darin bestehen, daß man Restflotten der Gerbung erhält, die frei von Schwermetallionen sind. Die mit
10 diesen Produkten erreichbaren Schrumpfungstemperaturen der Leder liegen über 70°C, meist über 80°C, und damit innerhalb des für die meisten Lederarten erforderlichen Schrumpfungstemperaturbereichs.

Der Begriff "Polyasparaginsäure" II a) schließt nachfolgend ihre Salze, vorzugsweise
15 ihre Ammonium-, Kalium- und Natriumsalze, und ihre Anhydride, wie Polysuccinimid, und durch partielle Dehydratisierung erhaltene Copolymere, die neben den Succinimid-Einheiten auch Asparaginsäure-Einheiten enthalten, ein. Polysuccinimid kann während der Verwendung durch Hydrolyse Polyasparaginsäure bilden.

20 Die Herstellung von Polyasparaginsäure und ihrer Derivate ist seit langem Gegenstand zahlreicher Veröffentlichungen. So kann die Herstellung durch thermische Polykondensation von Asparaginsäure erfolgen (J. Org. Chem. 26, 1084 (1961)); vgl. auch DE-OS 2 253 190, US-PS 4 696 981, 5 296 578 und 5 288 783.

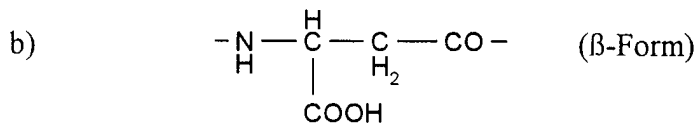
25 Die US-PS 4 839 461 (= EP-A 256 366) beschreibt die Herstellung von Polyasparaginsäure aus Maleinsäureanhydrid, Wasser und Ammoniak. Danach wird Maleinsäureanhydrid in wäßrigem Medium unter Zugabe von konzentrierter Ammoniak-Lösung in das Monoammoniumsalz umgewandelt. Dieses Maleinsäuremonoammoniumsalz kann vorzugsweise bei 150 bis 180°C in einem Reaktor bei einer Verweilzeit von 5 bis 30
30 Minuten einer thermischen, gegebenenfalls einer kontinuierlichen Polymerisation unterworfen und das erhaltene Polysuccinimid durch Hydrolyse zu Polyasparaginsäure bzw. einem Salz davon umgesetzt werden.

Die Polyasparaginsäure II a) enthält in einer bevorzugten Ausführungsform im wesentlichen wiederkehrende Einheiten folgender Struktur;



5

und

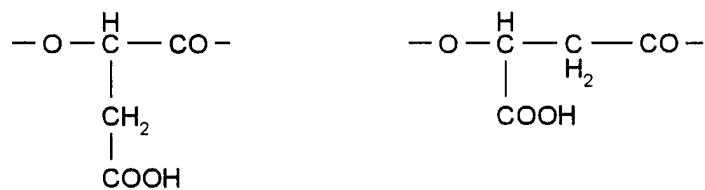


10 Im allgemeinen liegt der Anteil der β -Form bei mehr als 50 %, insbesondere mehr als 70 %, bezogen auf die Summe a + b.

Zusätzlich zu den wiederkehrenden Asparaginsäureeinheiten a) und b) können weitere wiederkehrende Einheiten enthalten sein, z.B.

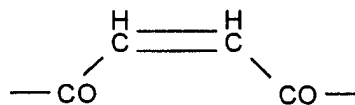
15

c) Apfelsäureeinheiten der Formel

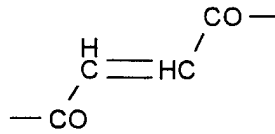


20

d) Maleinsäureeinheiten der Formel



e) Fumarsäureeinheiten der Formel



5 Die "weiteren" wiederkehrenden Einheiten können in Mengen bis zu 100 Gew.-%, bezogen auf die Summe a + b, in der Polyasparaginsäure enthalten sein.

Bevorzugte Polyasparaginsäuren II a) besitzen als Gewichtsmittel durch Gelpermeationschromatographie (geeicht mit Polystyrol) bestimmte Molekulargewichte von 500
10 bis 10.000, vorzugsweise 1.000 bis 5.000, insbesondere 2.000 bis 4.000.

Die Polyasparaginsäure II a) kann in Mengen von 0,1 bis 20, vorzugsweise 0,5 bis 12, insbesondere 1 bis 8 Gew.-% (bezogen auf Blößengewicht im Falle der Gerbung, auf Falzgewicht im Falle der Nachgerbung) eingesetzt werden.

15

Beim Gerben und Nachgerben kann die Polyasparaginsäure in Kombination mit anderen Gerbstoffen, vorzugsweise im Gewichtsverhältnis 1:9 bis 9:1, verwendet werden. Beispiele anderer Gerbstoffe sind Vegetabilgerbstoffe und synthetische organische Gerbstoffe (sog. "Syntane") einschließlich der Harzgerbstoffe. Beispiele
20 solcher anderer Gerbstoffe werden in der folgenden Literatur beschrieben: F. Schade und H. Träubel, "Neuere Entwicklungen auf dem Gebiet der synthetischen organischen Gerbstoffe", Das Leder 33 (1982), 142-154; H. Träubel und K.-H. Rogge, "Retannage and Retanning Materials", JALCA 83 (1988), 193-205; K. Faber, "Gerbmittel, Gerbung und Nachgerbung", Bd. 3 in H. Herfeld, Bibliothek des Leders,
25 Frankfurt 1984; EP-A 118 023, 372 746, DE-OS 3 931 039.

Die Polyasparaginsäure wird üblicherweise unmittelbar vor der Färbung angewandt.

Die Verwendung von Polyasparaginsäure soll nachfolgend erläutert werden:

30

Gefalztes vorgegerbtes Leder ("wet blue") wird in einem Faß nach kurzem Waschen neutralisiert, dabei wird ein pH-Bereich von 4,5 bis 5 erreicht. Dann läßt man diese Neutralisationsflotte ab, gibt 100 Gew.-% (bezogen auf Falzgewicht des Leders) Wasser von 30 bis 50°C zu und fügt 2 bis 5 Gew.-% Polyasparaginsäure oder ihr
5 Derivat zu, läßt 2 Stunden laufen und färbt.

Polyasparaginsäure und ihre Verwendung als Gerbstoff sind aus der DE-OS 4 439 990 bekannt.

10 Bevorzugte Polyasparaginsäureamide II b) sind Produkte mit einem als Zahlenmittel bestimmten Molekulargewicht von 700 bis 30 000, vorzugsweise 1 300 bis 16 000, erhältlich durch Umsetzung von

A. Polysuccinimid mit einem als Zahlenmittel bestimmten Molekulargewicht von
15 500 bis 10 000, vorzugsweise 500 bis 6 000, insbesondere 1 000 bis 4 000, mit

B. 5 bis 90, vorzugsweise 20 bis 80 Mol-%, bezogen auf Succinimideinheiten des Polysuccinimids A, primärem und/oder sekundärem Amin, dessen Stickstoffsubstituenten 1 bis 60, vorzugsweise 1 bis 36 Kohlenstoffatome enthalten,
20 durch Fluoratome, Hydroxyl-, Aminogruppen und/oder Silicium-organische Reste substituiert und/oder durch Sauerstoffatome, Ester-, Amid-, Harnstoff-, Urethangruppen unterbrochen sein können, wobei mindestens 2,5, vorzugsweise mindestens 15, insbesondere mindestens 30 Mol-% der Stickstoffsubstituenten des Amins mindestens 12 Kohlenstoffatome enthalten, gegebenfalls
25

C. (i) Derivaten von C₁-C₁₈-Monocarbonsäuren und/oder C₂-C₁₀-Dicarbonsäuren und/oder (ii) Monoisocyanaten, Diisocyanaten oder Epichlorhydrin (zur Umsetzung von Amino- und/oder Hydroxylgruppen an den Stickstoffsubstituenten des Umsetzungsprodukts aus A und B), und (obligatorisch)
30

D. 95 bis 10, vorzugsweise 80 bis 20 Mol-% ringöffnende Base in Gegenwart von Wasser.

Das als Ausgangsprodukt für die erfindungsgemäß zu verwendenden Polyasparaginsäureamide II b) dienende Polysuccinimid A ist bekannt. So kann die Herstellung aus Asparaginsäure unter Wasserabspaltung erfolgen; vgl. z.B. J. Org. Chem. 26 (1961) 1084; FR 70 24 831; P. Neri in J. Med. Chem. 16 (1973), 893; US-PS 4 363 797.

Andere Verfahren gehen von Maleinsäure oder ihrem Anhydrid und Ammoniak aus (DE-OS 4 305 368; US-PS 4 839 461). So kann Polysuccinimid beispielsweise durch Umsetzung von 80 bis 100 Mol-% Maleinsäure und 20 bis 0 Mol-% Bernsteinsäureanhydrid (als Kettenabbrecher) mit Ammoniak unter Entfernung des Reaktionswassers bei erhöhter Temperatur, im allgemeinen bei 85 bis 240, vorzugsweise 120 bis 180°C hergestellt werden.

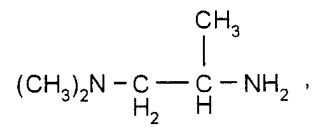
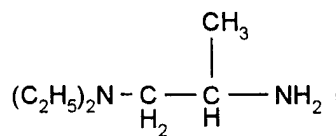
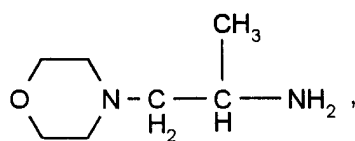
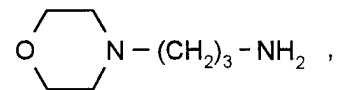
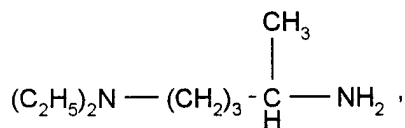
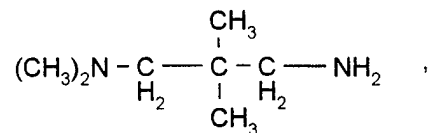
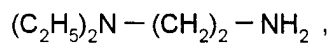
Die US-PS 4 839 461 (= EP-A 256 366) beschreibt die Herstellung aus Maleinsäureanhydrid, Wasser und Ammoniak. Danach wird Maleinsäureanhydrid in wäßrigem Medium unter Zugabe von konzentrierter Ammoniak-Lösung in das Monoammoniumsalz umgewandelt. Dieses Maleinsäuremonoammoniumsalz kann vorzugsweise bei 150 bis 180°C in einem Reaktor bei einer Verweilzeit von 5 bis 300 Minuten einer thermischen, gegebenenfalls kontinuierlichen Polykondensation zu Polysuccinimid unterworfen werden.

Man kann das als Ausgangsverbindung dienende Polysuccinimid A auch durch Dehydratisierung von Polyasparaginsäure oder durch thermische Polykondensation von Asparaginsäure herstellen.

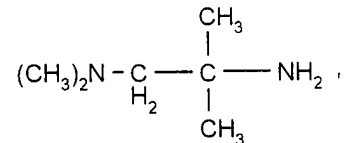
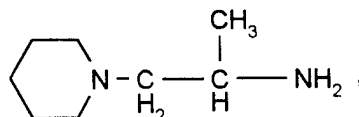
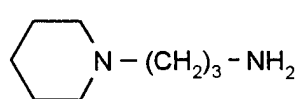
Die Dehydratisierung von Asparaginsäure oder Polyasparaginsäure zu Polysuccinimid kann bei erhöhter Temperatur, vorzugsweise bei 100 bis 240°C, gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators, z.B. in Gegenwart von 0,01 bis 1 Gew.-%, bezogen auf Polyasparaginsäure, eines sauren Katalysators wie Schwefelsäure, Phosphorsäure, Methansulfonsäure, erfolgen.

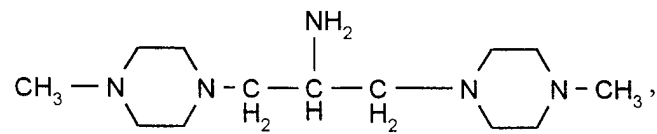
Bevorzugte Amine B umfassen sekundäre und - vorzugsweise - primäre Amine, wie z.B. monofunktionelle Polyetheramine mit einer primären oder sekundären Amino-

gruppe wie α -Methyl- ω -amino-polyoxyethylen, α -Methyl- ω -aminopropyl-triethoxy-silan, Aminopropyl-trimethoxy-silan, Aminopropyl-heptamethyl-trisiloxan, N-2-Aminoethyl-aminopropyl-dimethyl-ethoxy-silan, N-2-Aminoethyl-aminopropyl-methyl-dimethoxy-silan, Perfluorhexyl-ethylamin, N-Aminoethyl-N-methyl-perfluor-octylsulfonamid, N,N-Dimethylethylendiamin, Methylamin, Diethylamin, Butylamin, Stearylamin, Talgfettamin, Oleylamin, Undecylamin, Dodecylamin, Octylamin, Hexylamin, Eicosanylamin, Hexadecylamin, 2-Ethyl-hexylamin, Morpholin, Ethanolamin, Diethanolamin, Bis-2-hydroxy-propylamin, Bis-3-hydroxy-propylamin, 2- oder 3-Hydroxypropylamin, Ethoxy-ethylamin, Ethoxy-ethoxy-ethylamin, Butoxy-ethoxy-ethoxy-ethylamin, 2-Methoxy-ethyl-amin, Tetrahydrofurfurylamin, 5-Aminopentanol, Benzylamin, 4-Aminocyclohexylamin, Taurin-Na-Salz, Glycinmethylester, N-Methyl-aminoethyl-sulfonsäure-Na-Salz, Dehydroabietylamin, Stearyloxypropylamin,



15





oder deren Gemische.

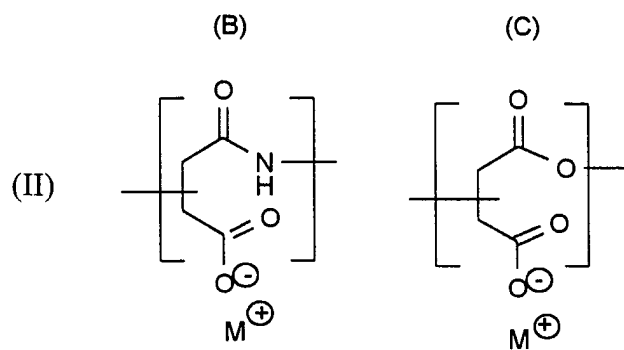
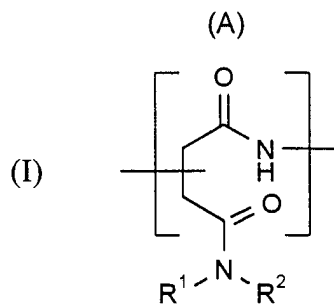
Die Umsetzung von Polysuccinimid mit Aminen ist im Prinzip bekannt; vgl. z.B. DE-OS 2 253 190, EP-A 274 127, 406 623 und 519 119, US-PS 3 846 380, 3 927 204 und 4 363 797; P. Neri et al., *Macromol. Syntheses* **8**, 25. Die Umsetzung kann zwar in überschüssigem Amin B ausgeführt werden, wird aber vorzugsweise in organischen Lösungsmitteln durchgeführt, die unter Reaktionsbedingungen inert sind. Als solche eignen sich beispielsweise Lactame wie Caprolactam, Pyrrolidon, N-Methylpyrrolidon, N-Methylcaprolactam, Polyalkylendiole und deren Mono- und Diether, wie Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Ethylenglykoldimethyl- und -diethylether und Diethylenglykolmonoethylether, sowie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid. Der Lösungsmittelgehalt wird in der Regel 30 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Reaktionsmischung, nicht überschreiten.

Das Reaktionsgemisch kann, wenn auch nicht bevorzugt, Wasser oder Paraffine enthalten. Die Reaktion wird in einem Temperaturbereich von 20 bis 160°C durchgeführt, wobei die Reaktionszeiten zwischen 2 bis 72 Stunden liegen. Das Produkt kann durch destillatives Entfernen des Lösungsmittels oder durch Ausfällen des Produktes in einem Nichtlösemittel wie Aceton, Methanol, Ethanol, Wasser, Isopropanol isoliert und danach, falls gewünscht, getrocknet werden. Es ist auch möglich, das Reaktionsgemisch ohne weitere Reinigungsschritte in der Wasserphase zu dispergieren.

Aus dem Umsetzungsprodukt aus A und B lassen sich die Polyasparaginsäureamide II b) durch Öffnung der verbliebenen eingebauten Succinimidringe herstellen. Als ringöffnende Basen C kommen sowohl Alkalihydroxide, -carbonate und -hydrogencarbonate, insbesondere Natrium- und Kaliumhydroxid und Natriumcarbonat, als auch Ammoniak und Amine- einschließlich der Amine B - in Frage.

Nach einer besonderen Ausführungsform kann man Maleinsäure bzw. Maleinsäure-
 anhydrid und wäßrigen Ammoniak im Molverhältnis 0,75 bis 1,5 mischen und Wasser
 abdestillieren. Gegebenenfalls kann eines der o.g. organischen Lösungsmittel während
 der Reaktion zugegeben werden. Wenn das Polysuccinimid das gewünschte
 5 Molekulargewicht erreicht hat, wird Amin B zudosiert und bei 130 bis 160°C umge-
 setzt. Eine Reaktionszeit von 3 bis 18, vorzugsweise von 4 bis 8 Stunden ist in der
 Regel für die Umsetzung des Amins B ausreichend. Gegebenenfalls kann ein orga-
 nisches Lösungsmittel zugesetzt werden. Es entsteht direkt das Polyasparaginsäure-
 amid II b), das sich unter gleichzeitiger Öffnung der verbliebenen eingebauten
 10 Succinimidringe mit ringöffnender Base D leicht in Wasser dispergieren läßt.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Polyasparaginsäureamide enthalten in einer
 idealisierten Form wiederkehrende Struktureinheiten der Formeln

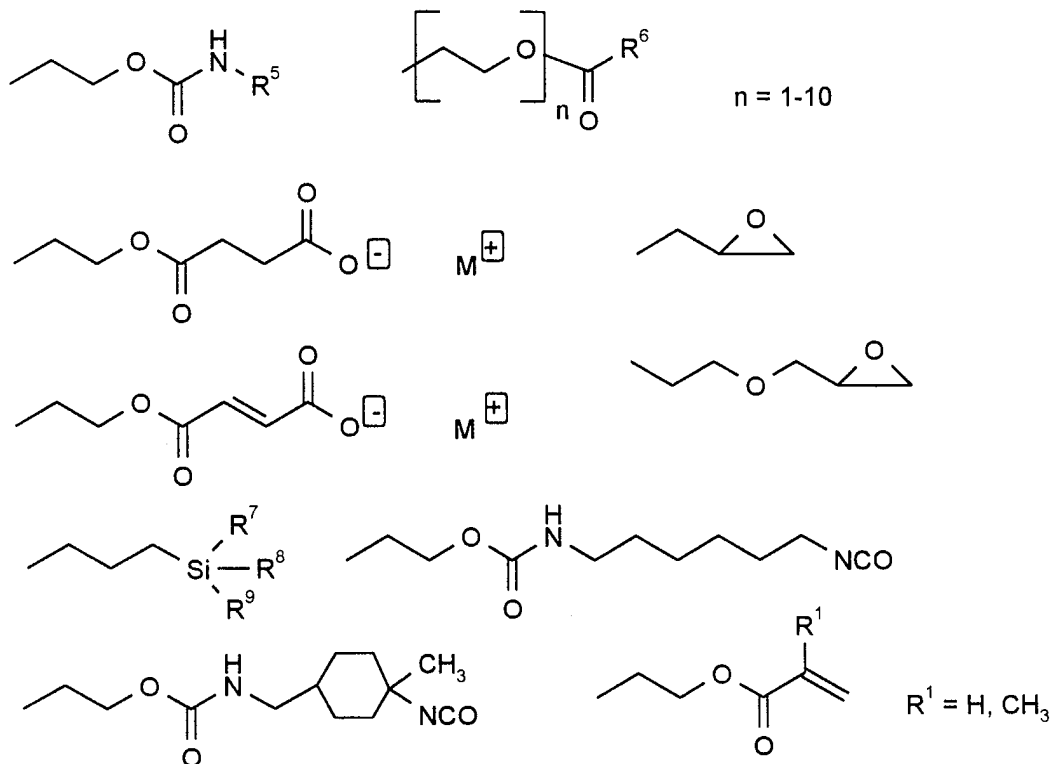


Die Struktureinheiten III sind im Polymer in einer Menge von 0 bis 5 Mol-%, bezogen auf sämtliche wiederkehrende Einheiten, enthalten. Bevorzugte Polyasparaginsäureamide enthalten weniger als 1 Mol-% der Struktureinheiten III.

5

Für den Fall, daß Polysuccinimid A aus Polyasparaginsäure hergestellt worden ist, die die oben erwähnten wiederkehrenden Einheiten C) enthält, können auch die Carboxylgruppen dieser wiederkehrenden Einheiten amidiert sein.

- 10 Geeignete Stickstoffsubstituenten R^1 , R^2 umfassen unabhängig voneinander beispielsweise gegebenenfalls Hydroxyl-substituierte C_1 - C_{22} -Alkyl- oder C_2 - C_{22} -Alkenylgruppen von Hydroxyethyl, Hydroxypropyl, Methyl, Ethyl, Butyl, Hexyl, Octyl, Octenyl, Decyl, Undecyl, Undecenyl, Dodecyl, Tetradecyl, Hexadecyl, Oleyl, Octadecyl, 12-Hydroxy-octadecenyl, C_5 - C_{10} -Cycloalkylreste wie Cyclohexyl, durch
- 15 Sauerstoffatome, Ester-, Amid-, Urethangruppen unterbrochene C_{12} - C_{30} -Reste wie Stearoyloxyethyl, Stearyloxyethoxyethyl und Stearylcarbamoxyloxyethyl sowie Reste der Formeln



worin

R⁵, R⁶ C₁-C₃₀-Alkyl, C₂-C₃₀-Alkenyl, C₅-C₁₀-Cycloalkenyl,

5

R⁷ bis R⁹ C₁-C₄-Alkyl oder -Alkoxy bedeuten und

M⁺ die oben angegebene Bedeutung hat.

10 Stickstoffsubstituenten, die durch Sauerstoffatome, Ester-, Amid- oder Urethan-
gruppen unterbrochen sind, können grundsätzlich entweder durch Verwendung diese
Gruppen bereits enthaltender Amine B oder nachträglich durch Umsetzung zunächst
eingeführter reaktiver Stickstoffsubstituenten mit geeigneten Reaktionspartnern ent-
stehen.

15

Amid- und Estergruppen können beispielsweise durch nachträgliche Umsetzung be-
reits eingeführter Aminoalkyl- bzw. Hydroxyalkylreste mit reaktiven Carbonsäurederi-
vaten, vorzugsweise von Derivaten von C₁-C₁₈-Monocarbonsäuren oder C₂-C₁₀-
Dicarbonsäuren, wie Anhydriden oder Chloriden, z.B. Acetanhydrid, Acetylchlorid,
20 Acryl- und Methacrylsäurechlorid, Methacrylsäureanhydrid, Bernsteinsäureanhydrid,
Maleinsäureanhydrid, Stearinsäurechlorid, Phthalsäureanhydrid, eingeführt werden.

Urethangruppen und Harnstoffgruppen können beispielsweise durch nachträgliche
Umsetzung bereits eingeführter Amino- oder Hydroxyalkylreste mit Mono- oder Di-
25 isocyanaten wie Butylisocyanat, Stearylisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Toluy-
lendiisocyanat, Isophorondiisocyanat, 1-Isocyanatomethyl-4-methyl-4-cyclohexyliso-
cyanat eingeführt werden. Besonders bevorzugt sind Monoisocyanate. Vernetzte Pro-
dukte werden nicht bevorzugt.

30 Durch Sauerstoffatome unterbrochene Stickstoffsubstituenten werden am besten
durch Verwendung entsprechender Aminoether B eingeführt.

Epoxygruppen können beispielsweise durch nachträgliche Epoxidierung bereits eingeführter Alkenylgruppen, z.B. mit Persäuren, eingeführt werden. Eine andere Möglichkeit ist die Alkylierung mit Epichlorhydrin.

- 5 Die Polyasparaginsäureamide II b) sind sehr oft selbstdispersierend, besonders wenn der Anteil der Struktureinheiten I unter 50 Mol-% liegt. Es können aber auch externe Dispergatoren verwendet werden; als solche kommen prinzipiell kationische, anionische und nichtionische Dispergatoren in Frage, wie sie z.B. in "Methoden der organischen Chemie" (Houben-Weyl), 4. Auflage, Band XIV/1, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1961, S. 190 f. beschrieben sind.

10 Bevorzugte Dispergatoren umfassen beispielsweise C₈-C₁₈-n-Alkylsulfate, C₈-C₁₈-n-Alkyl-benzolsulfonate, C₈-C₁₈-n-Alkyl-trimethyl-ammoniumsalze, n-Di-C₈-C₁₈-alkyl-dimethyl-ammoniumsalze, C₈-C₁₈-n-Alkyl-carboxylate, C₈-C₁₈-n-Alkyl-dimethylaminoxide, C₈-C₁₈-n-Alkyl-dimethylphosphinoxide und - vorzugsweise - Oligoethylenglykol-mono-C₆-C₁₈-alkylether mit durchschnittlich 2 bis 30 Ethoxygruppen pro Molekül. Die n-Alkylreste können auch durch teilweise ungesättigte lineare aliphatische Reste ersetzt sein. Besonders bevorzugte Dispergatoren sind Oligoethylenglykolmono-C₁₀-C₁₄-alkylether mit durchschnittlich 4 bis 12 Ethoxygruppen pro Molekül, insbesondere Oligoethylenglykol-mono-C₁₂-alkylether mit durchschnittlich 8 Ethoxygruppen pro Molekül.

25 Bevorzugte Dispergatoren umfassen weiterhin Ölsäure, Ölsäuresarcoside, Ricinolsäure, Stearinsäure, Fettsäurepartialester von Polyolen wie Glycerin, Trimethylolpropan oder Pentaerythrit und deren Acylierungs-, Ethoxylierungs- und Propoxylierungsprodukte, z.B. Glycerinmonostearat und -monooleat, Sorbitanmonostearat und -monooleat, Sorbitantristearat und -trioleat und deren Umsetzungsprodukte mit Dicarbonsäureanhydriden wie Bernsteinsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid oder Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Umsetzungsprodukte aus Bis-
30 (hydroxymethyl)-tricyclodecan und Maleinsäureanhydrid oder Bernsteinsäureanhydrid und deren Derivate, vorzugsweise in Form ihrer Alkali- oder Ammoniumsalze.

Besonders bevorzugte Dispergatoren sind Salze aus langkettigen Fettsäuren, vorzugsweise Ölsäure und einem Aminoalkohol, vorzugsweise Hydroxyethylamin, Bis-hydroxyethylamin oder Trishydroxyethylamin.

- 5 Die Dispersion der Polyasparaginsäureamide II b) kann so hergestellt werden, daß man die Polyasparaginsäureamide in einer wäßrigen Dispergatorlösung, vorzugsweise unter Erwärmen auf Temperaturen von 40 bis 95°C, unter Rühren dispergiert.

10 Im allgemeinen ist es zu empfehlen, die Polyasparaginsäureamide II b) ohne Zwischenisolierung direkt aus dem Reaktionsgemisch heraus, das gegebenenfalls organisches Lösungsmittel enthält, zu dispergieren. So kann man beispielsweise eine wäßrige Dispergatorlösung zum Reaktionsgemisch unter Rühren bei Temperaturen von 70 bis 130°C zudosieren, so daß sich eine Mischtemperatur von 70 bis 95°C einstellt, und das organische Lösungsmittel abdestillieren. Umgekehrt kann man natürlich auch das
15 Reaktionsgemisch in wäßrige Dispergatorlösung oder eine Mischung von Reaktionsgemisch und Dispergator in Wasser dispergieren. Man kann auch auf die Entfernung des Lösungsmittels verzichten; in diesem Fall sollte aber der Lösungsmittelgehalt der Dispersion 10 Gew.-% nicht überschreiten.

- 20 Der Dispergatorgehalt beträgt im allgemeinen nicht mehr als 30, vorzugsweise 3 bis 15 Gew.-%, bezogen auf fertige Dispersion.

Der Festgehalt der Dispersionen kann 5 bis 70 Gew.-% betragen. Die mittlere Teilchengröße der dispergierten Polyasparaginsäureamide beträgt im allgemeinen 100 bis
25 1000, vorzugsweise 100 bis 700 und insbesondere 100 bis 400 nm.

Um das Eindringen der Hilfsmittel in das Leder zu erleichtern, kann es wünschenswert sein, die Teilchengröße der dispersen Phase zu verringern. Dazu kann die bereits erhaltene Voremulsion unter hohem Schergefälle in bekannten Dissolvern, Dispergier-
30 maschinen, wie in einem Strahl-dispergator, oder Mischern mit Rotor-Stator-Prinzip oder Hochdruckhomogenisatoren nachbehandelt werden. Die Dispergierdauer kann zwischen wenigen Minuten bis zu 4 Stunden betragen. Die Dispergierung wird vor-

zugsweise in einem Temperaturbereich zwischen 20 und 75°C durchgeführt. Der Druck in Dispergiermaschinen kann 2 bis 2 500 bar betragen.

5 Die Dispersionen können insbesondere bei Feststoffgehalten oberhalb von 40 Gew.-% in Form von Pasten vorliegen, die sich aber mit Wasser gut verdünnen lassen. Die Dispersionen mit einem Feststoffgehalt unterhalb von 40 Gew.-% liegen in Form von gießbaren Emulsionen oder Mikroemulsionen vor. Der pH-Wert der Emulsionen bzw. Pasten liegt zwischen 4,5 und 12, vorzugsweise im pH-Bereich zwischen 4,5 und 10.

10 Die Lederbehandlung kann mit einer wäßrigen Flotte, die die Polyasparaginsäureamide II b) enthält, erfolgen.

Dazu wird das Leder mit der Flotte durch Auftrag mittels Walzen oder in einem Behälter, vorzugsweise in einem Gerbfaß, in Kontakt gebracht. Nach der Behandlung
15 wird das Leder getrocknet.

Die einzelnen Verfahrensschritte sollen am folgenden Beispiel verdeutlicht werden:

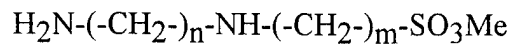
- 20 1. Neutralisieren des gegerbten Leders
2. Waschen
3. Zugabe der Flotte, enthaltend Polyasparaginsäureamide III
- 25 4. Verminderung des pH-Wertes durch Zugabe einer Carbonsäure auf pH-Werte <4,5, vorzugsweise auf 3,0 bis 4,5
5. Waschen
- 30 6. Trocknen.

Die obigen Polyasparaginsäureamide II b) und ihre Verwendung als Lederhilfsmittel werden in der DE-OS 195 28 782 beschrieben.

Bevorzugte Polyurethane III a) bzw. III b) (nachfolgend vereinfacht: "III") sind beispielsweise in den EP-A 572 256 und 593 975, in den DE-OS 20 35 732 und 26 51 506 sowie in der DE-PS 4 319 439 beschrieben. Besonders bevorzugte Polyurethane III sind Harnstoffgruppen aufweisende Polyurethane, die nach bekannten Verfahren unter Einhaltung eines Äquivalentverhältnisses von Isocyanatgruppen zu gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Gruppen von 1:1 bis 2:1 aus

- 5
- a) einer Diisocyanatkomponente, bestehend aus
- 10
- a1) Hexamethylendiisocyanat oder
- a2) Gemischen aus Hexamethylendiisocyanat mit insgesamt bis zu 60 Gew.-%, bezogen auf Gemisch, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan und/oder 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan und/oder 1-Methyl-2,4(6)-diisocyanatocyclohexan mit
- 15
- b) einer Diolkomponente, bestehend aus
- 20
- b1) mindestens einem Polyesterdiol eines aus dem Hydroxylgruppengehalt berechenbaren Molekulargewicht von 500 bis 10 000 aus (i) Adipinsäure und/oder Bernsteinsäure und (ii) mindestens einem Alkandiol mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen oder
- 25
- b2) einem Gemisch derartiger Polyesterdiole mit bis zu 32 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente b), an gegebenenfalls Ethergruppen aufweisenden Alkandiolen mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen,
- 30
- c) einer Diaminkomponente in einer Menge von 2 bis 50 Äquivalent-%, bezogen auf die Gesamtmenge der in den Komponenten b) und c) vorliegenden, gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Gruppen, bestehend aus

c1) Diaminosulfonaten der allgemeinen Formel

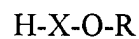


5 oder

c2) Gemischen aus Diaminosulfonaten c1) mit bis zu 70 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente c), an Ethylendiamin, gegebenenfalls

10

d) hydrophilen Polyetheralkoholen der allgemeinen Formel



15 in einer Menge von bis zu 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten b), c) und d), sowie gegebenenfalls

e) Wasser, welches nicht in die Berechnung des Äquivalentverhältnisses von Isocyanatgruppen zu gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Gruppen
20 eingeht,

erhältlich sind, wobei in den genannten allgemeinen Formeln

m und n unabhängig voneinander für Zahlen von 2 bis 6 stehen,

25

Me für Kalium oder Natrium steht,

R für einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen steht, und

30

X eine Polyalkylenoxid-Kette des Molekulargewichtsbereichs 88 bis 4000 bedeutet, deren Alkylenoxideinheiten zumindest zu 40 % aus Ethylenoxideinheiten und zum Rest aus Propylenoxideinheiten bestehen.

Die Diisocyanatkomponente a) besteht vorzugsweise ausschließlich aus Hexamethylen-diisocyanat.

- 5 Die Diolkomponente b) besteht entweder aus b1) mindestens einem Polyesterdiol oder b2) aus einem Gemisch aus mindestens einem Polyesterdiol b1) mit bis zu 32, vorzugsweise bis zu 10 Gew.-% mindestens eines, gegebenenfalls Ethergruppen aufweisenden Alkandiolis mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen.
- 10 Geeignete Polyesterdiole b1) sind solche eines aus dem Hydroxylgruppengehalt errechenbaren Molekulargewichts 500 bis 10 000, vorzugsweise 1 000 bis 2 500 auf Basis von (i) Adipinsäure und/oder Bernsteinsäure und (ii) gegebenenfalls Ethergruppen aufweisenden Alkandiolen mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen wie z.B. Ethylenglykol, Diethylenglykol, 1,4-Butandiol, Neopentylglykol und/oder 1,6-Hexandiol.
- 15 Polyesterdiole, bei deren Herstellung ausschließlich Ethylenglykol und/oder 1,4-Butandiol als Diol eingesetzt worden sind, sind besonders bevorzugt.

Bei den gegebenenfalls als Hydroxylgruppen aufweisenden Kettenverlängerungsmitteln mitzuverwendenden, gegebenenfalls Ethergruppen aufweisenden Alkandiolen mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen handelt es sich um solche der soeben beispielhaft

20 genannten Art.

Die Diaminkomponente c) besteht entweder aus c1) Diaminosulfonaten der bereits obengenannten allgemeinen Formel oder aus c2) Gemischen derartiger Diaminosulfonate mit Ethylendiamin, welches, falls überhaupt, in Mengen von bis zu 90, vorzugsweise bis zu 70 Äquivalent-%, bezogen auf die gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Aminogruppen der Komponente c) zum Einsatz gelangt. Ganz besonders bevorzugte Diaminosulfonate sind die Kalium- oder Natriumsalze der N-(2-Aminoethyl)-2-aminoethansulfonsäure.

30

Die Diaminkomponente c) wird im allgemeinen in einer Menge von 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Komponente b), mitverwendet.

Bei der gegebenenfalls mitzuverwendenden Aufbaukomponente d) handelt es sich um hydrophile einwertige Polyetheralkohole der allgemeinen Formel

5
$$\text{H-X-O-R,}$$

in welcher

R und X die bereits obengenannte Bedeutung haben.

10

Bevorzugt sind solche derartige Polyetheralkohole, für welche

R für einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht und

15

X für eine Polyalkylenoxiddkette des Molekulargewichtsbereichs 500 bis 4 000 steht, in welcher mindestens 40, insbesondere mindestens 70 und besonders bevorzugt 100 % der vorliegenden Alkylenoxideinheiten, Ethylenoxideinheiten und die restlichen Alkylenoxideinheiten Propylenoxideinheiten darstellen.

20

Die Herstellung derartiger einwertiger Polyetheralkohole geschieht durch an sich bekannte Alkoxylierung geeigneter Startermoleküle R-OH wie beispielsweise Methanol, n-Butanol, n-Hexanol oder n-Dodecanol unter bevorzugter Verwendung von Ethylenoxid und gegebenenfalls Propylenoxid, in den oben gemachten Ausführungen entsprechenden Mengenverhältnissen der Alkylenoxide. Hierbei können die genannten Alkylenoxide als Gemisch und/oder nacheinander zum Einsatz gelangen.

25

Die einwertigen Polyetheralkohole d) werden, falls überhaupt, in Mengen von bis zu 10, vorzugsweise bis zu 3 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten b), c) und d) eingesetzt.

30

Als weitere, gegebenenfalls in Betracht kommende Aufbaukomponente bei der Herstellung der Harnstoffgruppen aufweisenden Polyurethane III ist e) Wasser zu nennen,

welches insbesondere dann als Reaktant in Betracht zu ziehen ist, wenn bei der Herstellung der Polyurethane die in letzter Stufe durchzuführende Kettenverlängerungsreaktion von vorab hergestellten NCO-Präpolymeren in wäßrigem Medium erfolgt, insbesondere dann, wenn die in dem Wasser gelösten Diamine c) in, bezogen auf die NCO-Gruppen der NCO-Präpolymeren, unter- äquivalenten Mengen zum Einsatz gelangen.

Neben diesen Aufbaukomponenten kommen im Prinzip auch trifunktionelle Verbindungen in untergeordneten Mengen in Betracht wie beispielsweise Glycerin oder Trimethylolpropan, die entweder in geringen Mengen in die Polyester b1) eingebaut oder in freier Form als Teil der Komponente b2) zum Einsatz gelangen können. Die Mitverwendung von derartigen verzweigenden Molekülen muß in der Regel durch monofunktionelle Verbindungen ausgeglichen werden, so daß, rein rechnerisch, wieder lineare Polymere resultieren.

15

Die Herstellung der Harnstoffgruppen aufweisenden Polyurethane III aus den beispielhaft genannten Aufbaukomponenten kann nach beliebigen Verfahren des Standes der Technik erfolgen. Vorzugsweise wird jedoch nach dem bekannten Präpolymerverfahren gearbeitet, und zwar dergestalt, daß man aus den Komponenten b) und gegebenenfalls d) sowie der Diisocyanatkomponente a) unter Einhaltung eines NCO/OH-Äquivalentverhältnisses von 1,5:1 bis 4:1, vorzugsweise 1,8:1 bis 2,5:1 ein NCO-Präpolymer bzw. -Semipräpolymer herstellt und dieses anschließend mit der Komponente c) unter Kettenverlängerung zur Reaktion bringt.

25

Dabei wird das Präpolymer bzw. Semipräpolymer im allgemeinen lösungsmittelfrei bei Temperaturen von 20 bis 150°C hergestellt und anschließend in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst. Selbstverständlich kann die Bildung der Präpolymeren bzw. Semipräpolymeren auch direkt in einem Lösungsmittel erfolgen. Als Lösungsmittel kommen insbesondere gegenüber Isocyanatgruppen inerte, mit Wasser unbegrenzt mischbare Lösungsmittel in Betracht. Bevorzugt wird Aceton als Lösungsmittel verwendet.

30

Die so hergestellten Präpolymeren bzw. Semipräpolymeren werden in der zweiten Reaktionsstufe mit der Komponente c) unter Kettenverlängerung zur Reaktion gebracht. Hierbei liegt das Äquivalentverhältnis von Isocyanatgruppen der Präpolymeren bzw. Semipräpolymeren einerseits zu gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Aminogruppen der Komponente c) andererseits bei 1:1 bis 20:1, vorzugsweise 1,2:1 bis 4:1. Die Kettenverlängerungsreaktion kann in Lösung, vorzugsweise in acetonscher Lösung oder auch in wäßrigem Milieu dergestalt erfolgen, daß man die Lösung der Präpolymeren bzw. Semipräpolymeren in organischem Lösungsmittel mit einer Lösung der Komponente c) in Wasser unter intensivem Durchmischen vereinigt. Wie bereits angedeutet, erfolgt gegebenenfalls hierbei auch eine Kettenverlängerungsreaktion durch Reaktion der NCO-Gruppen der Präpolymeren bzw. Semipräpolymeren mit dem Wasser. Bei der genannten, bevorzugten 2-stufigen Herstellung der Harnstoffgruppen aufweisenden Polyurethane III werden die Äquivalentverhältnisse zwischen Isocyanatgruppen und gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Gruppen der beiden Reaktionsstufen im Rahmen der gemachten Offenbarung so gewählt, daß das Gesamtverhältnis von Isocyanatgruppen zu gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Gruppen der Komponenten b) bis d) dem oben angegebenen Verhältnis von 1:1 bis 2:1 entspricht. Das Wasser geht auf keinen Fall in die Berechnung der genannten Äquivalentverhältnisse ein.

Die Kettenverlängerungsreaktion erfolgt im allgemeinen innerhalb des Temperaturbereichs von 20 bis 50°C.

Grundsätzlich möglich, aber keineswegs bevorzugt, kann die Kettenverlängerungsreaktion auch in der Schmelze, d.h. in Abwesenheit von Lösungsmitteln und von Wasser erfolgen (Schmelzdispergiervverfahren).

Die Polyurethane III werden vorzugsweise in Form wäßriger Dispersionen aufgebracht.

Der Begriff "wäßrige Dispersion" soll auch wäßrige Lösungen umfassen, die dann vorliegen können, wenn die Konzentration an hydrophilen Zentren in den Harnstoffgruppen aufweisenden Polyurethanen ausreichend hoch ist, um eine Wasserlöslichkeit

zu gewährleisten. Oftmals handelt es sich bei den erfindungsgemäß zu verwendenden Dispersionen um wäßrige Systeme, die sowohl dispergierte als auch gelöste Harnstoffgruppen aufweisende Polyurethane enthalten.

- 5 Zur Herstellung der wäßrigen Dispersionen werden die bereits obengenannten Ausgangsmaterialien a), b), c) und gegebenenfalls d) und/oder gegebenenfalls e) in den genannten Mengenverhältnissen eingesetzt.

10 Solche besonders bevorzugten Polyurethane III sind aus der DE-OS 195 17 185 bekannt.

Zur Herstellung der Dispersionen werden die kettenverlängerten Polyurethane III bzw. ihre Lösungen in organischen Lösungsmitteln, falls die Kettenverlängerungsreaktion in Abwesenheit von Wasser durchgeführt worden war, mit dem Dispergierwasser vermischt, worauf sich gegebenenfalls die destillative Entfernung zumindest
15 eines Teils des gegebenenfalls mitverwendeten Hilfslösungsmittels anschließt. Falls die Kettenverlängerungsreaktion in wäßrigem Milieu erfolgte, kann zur Herstellung der wäßrigen Dispersionen gegebenenfalls weiteres Wasser zugegeben werden. Auch in diesem Fall kann selbstverständlich das verwendete Hilfslösungsmittel gewünschtenfalls destillativ entfernt werden.
20

Im allgemeinen wird die Gesamtmenge des zum Einsatz gelangenden Wassers so bemessen, daß 25 bis 50 gew.-%ige Dispersionen, bezogen auf die dispergierten Feststoffe einerseits und die kontinuierliche Phase andererseits, vorliegen.
25

Bevorzugte Polyurethane III sind beispielsweise auch aus der DE-OS 4 421 292 bekannt. Es handelt sich dabei um Umsetzungsprodukte

- 30 a) mindestens eines Glycerinmonoesters einer gesättigten C₁₂-C₁₈-Monocarbonsäure,
b) mindestens eines Diisocyanats aus der Reihe Toluylendiisocyanat, Hexamethylenendiisocyanat und IPDI (Isophorondiisocyanat) und

c) Dimethylolpropionsäure (= 2,2-Bis(hydroxymethyl)-propionsäure),

5 wobei die Mengen der Komponenten a) bis c) so gewählt werden, daß das Molverhältnis der Isocyanatgruppen von b) zur Summe der Hydroxylgruppen von a) und c) 0.5 bis 1.05, vorzugsweise 0.8 bis 1.0 und das Molverhältnis c/a 0.7 bis 1.5, vorzugsweise 0.8 bis 1.2 betragen und die aus c) stammenden Carboxylgruppen mindestens teilweise neutralisiert sind.

10 Diese Polyurethane III können beispielsweise so hergestellt werden, daß man den Glycerinester a) mit dem Diisocyanat b) und die resultierende Additionsverbindung mit dem Diol c) umsetzt. Die Neutralisation der Carboxylgruppen von c) kann vor oder nach der Umsetzung von c) erfolgen.

15 Geeignete Neutralisationsmittel umfassen beispielsweise Alkali- und Erdalkali-hydroxide, -carbonate und -hydrogencarbonate, wie Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriumcarbonat und -hydrogencarbonat, Kaliumcarbonat, Magnesium-, Calcium- und Bariumhydroxid, sowie Ammoniak, primäre und sekundäre Amine mit 1 bis 30, vorzugsweise 3 bis 18 C-Atomen, wie Methylamin, Ethylamin, n-Propylamin, 20 Isopropylamin, n-Butylamin, Isobutylamin, Hexylamin, Cyclohexylamin, Methylcyclohexylamin, 2-Ethylhexylamin, n-Octylamin, Isotridecylamin, Talgfettamin, Stearylamin, Oleylamin, Dimethylamin, Diethylamin, Di-n-propylamin, Diisopropylamin, Di-n-butylamin, Diisobutylamin, Dihexylamin, Dicyclohexylamin, Dimethylcyclohexylamin, Di-2-ethylhexylamin, Di-n-octylamin, Diisotridecylamin, Ditalgfettamin, 25 Distearylamin, Dioleylamin, Ethanolamin, Diethanolamin, n-Propanolamin, Di-n-propanolamin und Morpholin.

Vorzugsweise werden mindestens 50 %, insbesondere mindestens 80 % der aus c) stammenden Carboxylgruppen neutralisiert.

30

Die Umsetzungen können in Ab- oder Anwesenheit von organischen Lösungsmitteln stattfinden. Bevorzugte organische Lösungsmittel sind für die eingesetzten Ausgangsverbindungen inert und umfassen beispielsweise Aceton, Methylethylketon, Tetra-

hydrofuran, Dichlormethan, Chloroform, Perchlorethylen, Ethylacetat, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon.

Die Umsetzung der Verbindungen a) und b) kann durch Cobaltnaphthenat, Zink-
5 octoat, vorzugsweise Dibutylzinndilaurat bzw. Dibutylzinndiacetat, sowie durch tertiäre Amine wie Triethylamin oder 1,4-Diaza[2.2.2]-bicyclooctan katalysiert werden.

Die Polyurethane III können in Wasser dispergiert werden, indem man beispielsweise das Neutralisationsmittel als wäßrige Lösung zusetzt und das gegebenenfalls vorhandene organische Lösungsmittel abzieht. Die Polyurethane III werden zweckmäßigerweise als wäßrige Zubereitungen mit einem Esterurethangehalt von 1 bis 40 Gew.-%
10 in einer Menge von 0,2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf Falzgewicht und Polyurethan III fest, eingesetzt.

15 Die Polyurethane III ziehen aus der Flotte hervorragend auf das Leder auf und machen die Leder hydrophob und weich sowie narbenfest, ohne die Anfärbbarkeit nachteilig zu beeinflussen.

Bevorzugte Hilfsmittel auf Naturstoffbasis III a) umfassen Kasein, Albumin, Gelatine,
20 Eiweißabbauprodukte, Stärke, Mehl, Chitosan, Gummi arabicum, Cellulose und derivatisierte (z.B. (teil)veresterte) Cellulose, Ligninderivate, pflanzliche Gerbstoffe (sofern sie entweder in bioabbaubarer Form oder in untergeordneter Menge vorliegen, damit sie den Abbau der Leder nicht behindern), pflanzliche oder tierische Fette (F. Stather, "Gerbereichemie und Gerbereitechnologie", Akademie Verlag Berlin 1967,
25 S.517 ff.), gegebenenfalls vor, bei oder nach der Gerbung oxidierte Fettstoffe, Füllstoffe auf pflanzlicher Basis wie Johannisbrotmehl, Guar usw.

Bevorzugte Polyesteramide III b) sind beispielsweise aus den US-PS 4 343 931 und 4 529 792 sowie den JP-A 79 119 593 und 79 119 594 bekannt. Besonders bevorzugte Polyesteramide III b) sind Polymere, die aliphatische Ester- und aliphatische
30 Amidstrukturen enthalten, wobei der Gewichtsanteil der Esterstrukturen 30 bis 80 % und der Anteil der Amidstrukturen 70 bis 20 % beträgt. Sie besitzen vorzugsweise ein mittleres Molekulargewicht (M_w ermittelt durch Gelchromatographie in m-Kresol

gegen Standard Polystyrol) von 10 000 bis 300 000, vorzugsweise 20 000 bis 150 000.

5 Die Ausgangsprodukte für die Herstellung der Polyesteramide III b) können aus folgenden Gruppen stammen:

Dialkohole wie Ethylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,3-Propandiol, 1,6-Hexandiol, Diethylenglykol

10 und/oder

Dicarbonsäuren wie Oxalsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure u. a. auch in Form ihrer jeweiligen Ester (Methyl-, Ethyl- usw.)

15 und/oder

Hydroxycarbonsäuren und Lactone wie Caprolacton

und/oder

20

Aminoalkohole wie Ethanolamin, Propanolamin

und/oder

25 cyclische Lactame wie ϵ -Caprolactam oder Laurinlactam

und/oder

ω -Aminocarbonsäuren wie Aminocaprinsäure

30

und/oder

Mischungen (1:1 Salze) aus Dicarbonsäuren wie Adipinsäure, Bernsteinsäure usw. und Diaminen wie Hexamethyldiamin, Diaminobutan

5 Ebenso können sowohl hydroxyl- oder säureterminierte Polyester mit Molekulargewichten zwischen 200 und 10 000 als esterbildende Komponente eingesetzt werden.

10 Bevorzugte Polyesteramide III b) können 0,01 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Summe sämtlicher Ausgangskomponenten, Verzweiger enthalten. Bevorzugte Verzweigungsmittel umfassen z.B. dreiwertige Alkohole wie Glycerin, Trimethylolethan und -propan, vierwertige Alkohole wie Pentaerythrit oder dreibasische Carbonsäuren wie Citronensäure.

15 Bevorzugte Polyesteramide III b) enthalten eingebaute Reste zweiwertiger aliphatischer C₂-C₁₂-, vorzugsweise C₂-C₆-Alkohole, aliphatischer C₂-C₁₂-, vorzugsweise C₂-C₆-Dicarbonsäuren, C₁-C₁₂-, vorzugsweise C₄-C₆-Aminocarbonsäuren oder cyclischer Lactame mit 5-12, vorzugsweise 6-11 Kohlenstoffatomen im Ring.

20 Die Polyesteramide III b) können auch mit Hilfe des 1:1-Salzes aus aliphatischer Dicarbonsäure und aliphatischem Diamin, z.B. dem "AH-Salz" aus Adipinsäure und 1,6-Hexamethyldiamin hergestellt werden.

Bevorzugte Polyesteramide III b) enthalten als Aminocarbonsäurebaustein 6-Aminohexansäurereste.

25 Polyesteramide III b) aus ε-Caprolactam, Adipinsäure und Butandiol-1,4 sind besonders bevorzugt.

Die Polyesteramide III b) besitzen vorzugsweise Esteranteile von 35 bis 65, insbesondere von 35 bis 55 Gew.-%.

30

Die Synthese der Polyesteramide III b) kann durch Polymerisation der Ausgangsverbindungen bei erhöhter Temperatur erfolgen. Das Reaktionswasser kann während

oder - vorzugsweise - nach der Reaktion abdestilliert werden (im letzten Fall gegebenenfalls zusammen mit überschüssigen Monomeren), gegebenenfalls unter vermindertem Druck. Die Ausgangsverbindungen werden dabei statistisch in das Polymere eingebaut.

5

Die Synthese kann sowohl nach der "Polyamid-Methode" durch Mischung der Ausgangskomponenten, gegebenenfalls unter Zusatz von Wasser und anschließendes Entfernen von Wasser aus dem Reaktionsgemisch, als auch nach der "Polyester-Methode" durch Zugabe eines Überschusses an Diol mit Veresterung der Säuregruppen und nachfolgender Umesterung bzw. Umamidierung dieser Ester erfolgen. In diesem zweiten Fall wird neben Wasser auch der Überschuß an Glykol wieder abdestilliert.

10

Die Polykondensation kann durch den Einsatz von Katalysatoren beschleunigt werden. Sowohl die bekannten Phosphorverbindungen, die die Polyamidsynthese beschleunigen, als auch saure Katalysatoren und Salze wie Oxide, Acetate von Mg, Zn, Ca usw. für die Veresterung wie auch Kombinationen aus den beiden sind zur Beschleunigung der Polykondensation möglich.

15

Die besonders bevorzugten Polyesteramide III b) werden z.B. in der DE-OS 43 27 024 beschrieben.

20

Die erfindungsgemäß hergestellten Leder können mit Konservierungsmitteln auf Basis von Thiocyanatomethylbenzthiazol oder Pyrokohlensäureestern, z.B. Pyrokohlensäureethylester, behandelt werden. Dabei sind vor allem die Pyrokohlensäureester von Vorteil, weil sie in Gegenwart von Wasser in die ökologisch unbedenklichen Komponenten Kohlendioxid und Ethanol zerfallen und eine spätere Kompostierung nicht mehr behindern.

25

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Leder, die zu mindestens 30 Gew.-% gemäß DIN 54 900, Teil 3 (Entwurf), bioabbaubar sind und eine Schrumpfungstemperatur, gemessen nach DIN 53 336, von mindestens 65°C, vorzugsweise mindestens 70°C, insbesondere mindestens 80°C, besitzen.

30

Molekulargewichte von polymeren Verbindungen im Sinne dieser Erfindung sind als Zahlenmittel bestimmte Molekulargewichte (sofern nicht anders angegeben).

- 5 Die Prozentangaben der nachfolgenden Beispiele beziehen sich jeweils auf das Gewicht.

Beispiele**Verwendete Hilfsmittel**

5	BAYCHROM CP	Chromgerbstoff der Bayer AG mittlerer Reaktivität für das BAYCHROM C Verfahren mit 7,2 % Chromoxid
	BAYGENAL Grau S GL	Acid Black 220 der Bayer AG
10	BAYGENAL Braun S RL	Acid Brown 413 der Bayer AG
	BAYMOL FD fl.	80 %ige wäßrige Lösung eines nichtionischen Emulgators der Bayer AG
15	BAYMOL AN	33 %ige, wäßrige Lösung nichtionischer Emulgatoren der Bayer AG
	CHROMOSAL B	33 % basischer Chromgerbstoff mit 25 % Chromoxid der Bayer AG
20	CHROMOSAL BF	42 % basischer, schwach maskierter Chromgerbstoff der Bayer AG mit 25 % Chromoxid
25	ENSUL AM 90	ca. 92 %iges, sulfitiertes, natürliches Öl von Zschirmer und Schwarz, D-56112 Lahnstein
	EUKANOL Schwarz D	mit Hilfe von Kasein formierte wäßrige Rußzubereitung der Bayer AG
30	EUREKA 800 FR	Mischung natürlicher und synthetischer Öle der Atlas Oil, Newark N.J. (USA)

	Magnesiumoxid	Magnesia 322 der Fa. Magnesia GmbH, Lüneburg
	BAYGENAL Braun CGG	Acid Brown 83 der Bayer AG
5	PRINOL F41	Fettungsmittel auf Basis polymerer und synthetischer Produkte der Fa. Zschirmer & Schwarz
10	LEVADERM Mittelbraun	Chrom-Komplex-Farbstoff in Ethoxypropanol der Bayer AG
	LEVADERM Braun	Chrom-Komplex-Farbstoff in Ethoxypropanol der Bayer AG
15	LEVADERM Schwarzbraun	Chrom-Komplex-Farbstoff in Ethoxypropanol der Bayer AG
	BAYDERM Finish DLF	40 %ige Polyurethandispersion der Bayer AG
20	DEGRANIL DLN W 50	50 %ige Polyurethandispersion der Bayer AG
	EUDERM Mattierung SN	Mattiermittelslurry in wäßriger Zubereitung der Bayer AG
25	BAYDERM Additiv VL	Viskositätsregler auf PU-Basis der Bayer AG
	EUDERM Fluid G	Verlaufmittel auf wäßriger, organischer Basis der Bayer AG
30	Quebracho, Mimosa, Kastanie	handelsübliche Vegetabilgerbstoffe

	POLYZIM 202	proteolytisches Beizmittel auf Basis Pankreas der Fa. Diamalt, D-83064 Raubling
5	PREVENTOL WB	biologisch abbaubares Konservierungsmittel der Bayer AG
	TANIGAN 3 LN	lichtechter, synthetischer Austausch- und Weißgerbstoff der Bayer AG
10	TANIGAN TF 2N	organischer, synthetischer Gerbstoff der Bayer AG
	TANIGAN OS	organischer, synthetischer Gerbstoff der Bayer AG

15

Blockiertes Polyisocyanat 1

168 g (1.00 Mol) Hexamethylendiisocyanat werden bei Raumtemperatur mit 25 g (0,05 Mol) Polyether 2 (siehe unten) versetzt und auf 100°C erwärmt. Die Temperatur wird 2 Stunden gehalten und anschließend der NCO-Gehalt bestimmt (berechnet 42,4 %, gefunden 41,9 %). Nach Abkühlen auf 15°C wird mit 509 g (1,91 Mol) 39 %iger wäßriger Natriumhydrogensulfidlösung versetzt und 30 Minuten nachgerührt, wobei die Temperatur auf ca. 45°C ansteigt. Jetzt wird mit 276 ml entsalztem Wasser der Feststoffgehalt auf 40 % eingestellt. Nach 7 Stunden Rühren bei Raumtemperatur erhält man eine wasserklare Lösung mit einem pH-Wert von 5,8.

25

Polyether 2

Auf Methanol gestarteter Ethylenoxid-Polyether vom Molekulargewicht 500 mit einem Ethylenoxidgruppengehalt von 93,6 %.

30

Esterurethan 3

Als Apparatur dient ein beheizbarer, 500 ml fassender Dreihalsrundkolben, der mit Rührer, Rückflußkühler mit Trockenrohr sowie Tropftrichter versehen ist.

5

17,9 g Glycerinmonostearat (0,05 Mol) werden im Kolben vorgelegt. Nacheinander fügt man 45 mg Dibutylzinndiacetat, 50 ml wasserfreies Aceton und 14,72 ml (17,9 g) Toluylendiisocyanat-2,4/-2,6 (Verhältnis 80/20) (0,1028 Mol) zu. Nun wird 30 Minuten lang zum Sieden erhitzt. Anschließend läßt man 11,75 g des Triethylaminsalzes der 2,2-Bis(hydroxymethyl)-propionsäure (0,05 Mol), gelöst in 50 ml wasserfreiem Aceton, innerhalb 10 Minuten zutropfen. Nach einer Stunde Reaktionszeit unter Rückfluß ist die Bildung des Esterurethans beendet. Die Lösung ist klar, mäßig viskos und leicht gelb gefärbt. Zum Dispergieren werden jetzt unter Beibehaltung eines schwachen Rückflusses des Acetons 250 ml entionisiertes Wasser zugetropft. Nach Abzug des Acetons durch Vakuumdestillation resultiert eine ca. 17 %ige klare Lösung des Esterurethans.

10

15

Gerbstoff 4

100 g Polysuccinimid mit einem mittleren Molekulargewicht M_w von 3000 werden in 100 g N-Methylpyrrolidon mit 69,5 g Stearylamin (0,25 mol/mol Imid) bei 140°C umgesetzt. Der Ansatz wird bei dieser Temperatur 8 Stunden gerührt. Dann wird auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Reaktionsgemisch wird in überschüssiges (1500 ml) Methanol eingegossen, wobei das Reaktionsprodukt feinteilig ausfällt. Das Produkt wird über eine Nutsche abgesaugt und mit Methanol gewaschen und getrocknet. Man erhält ein helles Pulver.

20

25

100 g des erhaltenen Produkts werden in eine auf 80°C erwärmte Lösung gegeben, die aus 10 g Ölsäure, 4,3 g Monoethanolamin und 342,9 g Wasser besteht. Die Dispersion wird bei 80°C 60 Minuten homogenisiert. Die Teilchengröße beträgt weniger als 500 nm. Die Dispersion wird auf einen Festgehalt von 25 Gew.-% eingestellt.

30

Polyurethandispersion 5

83,4 g eines Polyesters aus Adipinsäure, Ethandiol und 1,4-Butandiol im Gewichtsverhältnis Ethandiol:Butandiol = 1,4:1 des Molekulargewichts \bar{M}_n 2000 und 3 g eines einwertigen Polyetheralkohols des Molekulargewichts \bar{M}_n 2240, hergestellt durch Alkoxylierung von n-Butanol unter Verwendung eines Gemischs aus Propylenoxid und Ethylenoxid im Molverhältnis PO:EO = 1:7,1 werden zusammen 30 Minuten bei 120°C und Vakuum entgast. Unter Stickstoff werden dem Ansatz 0,1 g Benzoylchlorid und 13,7 g Hexamethylendiisocyanat in einem Guß zugeführt. Nach 1 Std. Rühren bei 120°C beträgt der NCO-Gehalt 2,84 %. Das Präpolymer wird bei 50°C in 300 g Aceton gelöst und bei Raumtemperatur eine Mischung aus 4,8 g einer 50 %igen wäßrigen Lösung des Natriumsalzes der N-(2-Aminoethyl)-2-aminoethansulfonsäure (AAS-Salz) und 1,15 g Ethylendiamin und 20 g Wasser zugegeben. Nach 15 Minuten wird mit 230 g Wasser versetzt und das Aceton bis 60°C und 140 mbar entfernt. Als Destillationsrückstand verbleiben 337 g einer dünnflüssigen, weißen Dispersion mit 30 % Polyurethan.

Beispiel 1

Geäscherte Blöße wird auf 2,2 mm gespalten. Dann wird die Blöße in ein übliches Gerbfaß gegeben und einmal mit 200 % (%-Angaben beziehen sich hier und im folgenden auf Spaltgewicht) Wasser von 30°C 10 Minuten lang gewaschen. Dann läßt man die Flotte ab. In der anschließenden Entkalkung wird 30 % Wasser von 30°C, 2 % Ammoniumsulfat und 0,2 % Natrium-meta-bisulfit zugegeben und 10 Minuten bewegt. Danach gibt man 0,2 % Ameisensäure (1:10 verdünnt) und 0,2 % BAYMOL FD flüssig zu und läßt 20 Minuten laufen. Mit 0,5 % Polyzim 202 wird 30 Minuten in der gleichen Flotte gebeizt. Es resultiert ein pH-Wert von 8,4. (Schnitt der Blöße mit Phenolphthalein farblos.) Dann läßt man die Flotte ab.

Man wäscht 2 mal mit 150 % Wasser (von Raumtemperatur) und die Flotte wird abgelassen.

Man entnimmt eine Ledermenge, die entsprechend Beispiel 1.1 weiterverarbeitet wird. In der jetzt beginnenden Gerbung wird 30 % Wasser von 30°C eingefüllt und 0,35 % Magnesiumoxid (Magnesia 322) und nach 60 Minuten 75 % des blockierten Polyisocyanats 1 zugegeben. Nach einer Laufzeit von 5 Stunden stellt sich ein pH-Wert von 7,1 ein; man fügt weitere 0,35 % Magnesiumoxid (Magnesia 322) zu und läßt über Nacht laufen (End-pH-Wert 9,4); am nächsten Morgen hat das entstandene Leder eine Schrumpfungstemperatur von 78°C.

Die Flotte wird abgelassen, die Leder werden 10 Minuten bei Raumtemperatur gespült, dann werden sie abgewelkt und auf 1,0 mm Stärke gefalzt.

Man gibt die gefalzten Leder in ein Faß und wäscht sie 10 Minuten mit 200 % Wasser bei 30°C (%-Angaben beziehen sich auf Falzgewicht). Man läßt die Flotte ab.

In neuer Flotte von 100 % Wasser, 40°C, gibt man 0,5 % Ameisensäure (mit Wasser im Verhältnis 1:4 verdünnt) zu. Nach 60 Minuten stellt sich ein pH-Wert von 4,8 ein.

In diese Flotte gibt man nun 8,3 % des Gerbstoffs 4 und läßt 30 Minuten laufen. Danach gibt man 2 % ENSUL AM 90 dazu und läßt weitere 60 Minuten laufen, um anschließend 4 % des Esterurethans 3 zuzugeben. Nach 30 Minuten Laufzeit gibt man eine Mischung von 3 % TANIGAN 3 LN und 3 % gesüßte Kastanie zu und läßt dies 40 Minuten laufen.

Anschließend folgt eine 40-minütige Vorfärbung mit einer Mischung von 4 % BAYGENAL Grau S-GL und 0,4 % BAYGENAL Braun S-RL und eine Vorfettung in 30 Minuten mit 4 % EUREKA 800 FR (mit Wasser im Verhältnis 1:4 verdünnt). Danach erhöht man die Flotte um 100 % mit 50°C heißem Wasser, läßt das 5 Minuten laufen, um dann 2 % Ameisensäure (mit Wasser im Verhältnis 1:4 verdünnt) zuzugeben. Nach 15 Minuten Laufzeit stellt sich ein pH-Wert von 4,9 ein.

30

Die Flotte wurde dann abgelassen. In frischer Flotte von 100 % Wasser, 50°C, wurde mit 8 % EUREKA 800 FR (mit Wasser im Verhältnis 1:4 verdünnt) in 30 Minuten nachgefettet. Die Flotte wird abgelassen. In neuer Flotte von 200 % Wasser, 50°C,

wurde dann mit 2 % BAYGENAL S-GL und 0,2 % BAYGENAL Braun S-RL in 30 Minuten überfärbt. Anschließend wurde durch Zugabe von 1 % Ameisensäure (mit Wasser im Verhältnis 1:4 verdünnt) in 20 Minuten ein End-pH-Wert von 3,1 eingestellt. Die Flotte wurde abgelassen und im Überlauf 5 Minuten mit 25°C warmem
5 Wasser gespült.

Die Leder wurden über Nacht auf dem Bock gelagert, anschließend naß gespannt, luftgetrocknet, klimatisiert, gestollt, gemillt, nochmals gespannt und zum Teil zuge-
richtet.

10

Beispiel 1.1 (Vergleich)

Ein Teil der im Beispiel 1 hergestellten, geäscherten und entkalkten Blöße wurde wie folgt mit Mineralgerbstoff gegerbt. Dazu wird die Blöße in 20 % Wasser, 20°C, mit
15 4 % Kochsalz (Angaben bezogen auf das Blößengewicht) 5 Minuten, mit 0,5 % PREVENTOL WB (mit Wasser im Verhältnis 1:2 verdünnt) 10 Minuten und mit 1 % Schwefelsäure 96 %ig (mit Wasser im Verhältnis 1:10 verdünnt) 60 Minuten be-
handelt. Es stellt sich ein pH-Wert von 3,0 ein. In die gleiche Flotte wird 4,8 % CHROMOSAL BF zugegeben und bei einer Laufzeit über Nacht (8 Stunden) im
20 Intervall bewegt. Es stellt sich ein pH-Wert von 3,7 ein. Die Flotte wird abgelassen, 5 Minuten im Überlauf mit 30°C warmem Wasser gespült. Dann welkt man die Leder ab und falzt auf 1 mm.

Man gibt die Leder erneut ins Faß und fügt 100 % Wasser, 40°C (%-Angaben ab jetzt
25 bezogen auf Falzgewicht), 1 % Natriumformiat und 1 % Natriumbicarbonat hinzu. Nach 45 Minuten stellt sich der pH-Wert auf 4,9 ein.

Dann fügt man 4 % CHROMOSAL B und nach 20 Minuten 4 % ENSUL AM 90 (mit
Wasser im Verhältnis 1:4 verdünnt) zu. Nach 60 Minuten Laufzeit stellt sich der pH-
30 Wert auf 4,2 ein.

Die Flotte wird abgelassen und in 300 % Wasser, 40°C, 10 Minuten gewaschen. In
frischer Flotte von 100 % Wasser, 40°C, werden 4 % des Esterurethans 3 zugegeben.

5 Nach 30 Minuten erfolgt eine weitere Zugabe von 3 % TANIGAN LN und 3 % gesüßter Kastanie. Nach weiteren 40 Minuten folgt die Vorfärbung mit 2 % TANIGAN FF-2N, 4 % BAYGENAL Grau S-GL und 0,4 % BAYGENAL Braun S-RL. Nach 60 Minuten erfolgt die Vorfettung mit 4 % EUREKA 800 FR (mit Wasser im Verhältnis 1:4 verdünnt). Nach 30 Minuten wird die Flotte mit 100 % Wasser von 50°C erhöht. Nach 5 Minuten wird 2 % Ameisensäure (mit Wasser im Verhältnis 1:10 verdünnt) in 2 Raten innerhalb 15 Minuten zugegeben. Es stellt sich ein pH-Wert von 3,0 ein.

10 Die Flotte wird abgelassen. In neuer Flotte, 100 % Wasser, 50°C, erfolgt die Hauptfettung mit 8 % EUREKA 800 FR (mit Wasser im Verhältnis 1:4 verdünnt) in 45 Minuten. Die Flotte wird abgelassen.

15 In neuer Flotte, 200 % Wasser, 50°C, wird mit 2 % BAYGENAL Grau S-GL und 0,2 % BAYGENAL Braun S-RL in 30 Minuten überfärbt. Danach wird mit 1 % Ameisensäure (mit Wasser im Verhältnis 1:10 verdünnt) in 30 Minuten auf pH 2,9 abgesäuert.

20 Die Flotte wird abgelassen und 5 Minuten im Überlauf mit Wasser von 25°C gespült. Die Leder werden über Nacht auf dem Bock abgelagert, anschließend naß gespannt, luftgetrocknet, klimatisiert, gestollt, gemillt, nochmals gespannt und zum Teil zuge richtet.

Prüfung auf biologische Abbaubarkeit

25

Die zu testenden Lederstücke wurden zunächst bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und dann in 6x6 cm Diarahmen eingespannt. Kompost aus einer Kompostieranlage wurde 2 cm hoch in Plastischalen gefüllt und die Proben darin eingelegt. Die gefüllten Kästen wurden in einem Brutschrank für jeweils 4 Wochen nacheinander bei 30 60, 50 und 37°C inkubiert. Wasserverluste wurden über den Gewichtsverlust bestimmt und durch Zugabe von destilliertem Wasser ausgeglichen. Während der Inkubation wurde einmal pro Woche der pH-Wert des Komposts gemessen. Nach jeweils 4 Wochen wurde ein Ansatz abgebrochen, die Proben entnommen, gereinigt,

bei 80°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und fotografiert. Unmittelbar nach dem Trocknen wurde der Gewichtsverlust durch erneutes Wiegen bestimmt.

5 Ein Material wurde als abbaubar bezeichnet, wenn es ebenso wie die in einem Parallelversuch eingesetzte Cellulose-Folie völlig verschwand oder deutliche Abbauspuren aufwies.

Leder 1 war nach 3 Monaten vollständig abgebaut, Leder 1.1 nur zu 5 %.

10 **Beispiel 2**

Ein gemäß Beispiel 1 hergestelltes Leder wird nach der folgenden Methode zugerichtet:

15 **Grundierung:**

50 g EUKANOL Schwarz D und 150 g Polyurethandispersion 5 werden mit 500 g Wasser vermischt. Diese Mischung wird auf das nach Beispiel 1 hergestellte Leder gespritzt (3 (Kreuz) Spritzaufträge (8 / 5 / 4 g/qfs)). Dann wird ein weiterer Spritzauftrag (1 (Kreuz) (4 g/qfs)) vorgenommen, getrocknet und bei 80°C mit 200 bar 6 Sekunden gebügelt. Dann trägt man nochmals 1 Kreuz (4 g/qfs) der Grundierlösung im Spritzverfahren auf.

25 **Appretur:**

100 g Kaseinlösung (aus 13 g Kasein wird mit 8 g wäßrigem Ammoniak und 79 g Wasser bei 40°C eine wäßrige Lösung hergestellt) werden mit 30 g der Polyurethandispersion 5 versetzt und 500 g Wasser zugefügt. Von dieser Appreturlösung werden eineinhalb Kreuz (6 g/qfs) auf das grundierte Leder gespritzt. Dann spritzt man eineinhalb Kreuz einer 10 %igen wäßrigen Formalinlösung hinterher, trocknet, bügelt bei 80°C und 150 bar.

30

Das so zugerichtete Leder widerstand 20 000 Naßknickungen und 100 000 Trockenknickungen (nach DIN 53 351) sowie 2 000 Trocken- und 40 Naßreibungen (nach DIN 53 339) beschädigungslos.

Beispiel 3

In analoger Weise lassen sich auch erfindungsgemäße beschichtete Spaltleder herstellen, die ebenfalls biologisch abbaubar sind.

5

Gerbungsarbeitsweise

Material / Dicke	Blößenspalte	Farbe	Braun
Ledertyp	Chromfreie Spalte für die Beschichtung		
% bezogen auf	Blößengewicht		
Vorlage		gegerbt	in 2 Fässern
Blößengewicht	15.400 Gramm / 4700 und 2600 Gramm		

Arbeitsgang	+	%	Produkt	°C	Zeit Min	Bemerkungen
Waschen (2x)		150	Wasser	35	10	
Beize			ohne Flotte	35		(20 T)
Entkalkung		2,5	Ammoniumsulfat			
		0,3	Natriumbisulfit		10	
	+	0,4	Ameisensäure (1:10)			
		0,2	BAYMOL AN		50	
	+	30	Wasser	35		
		0,5	POLYZIM 202		45	PH: 7,7
			Farblos			Flotte ablassen
Waschen		150	Wasser	20	10	Flotte ablassen
Gerbung		50	Wasser	35		
		0,8	Magnesiumoxid (Typ 303)		120	PH: 9,94
	+	12,0	blockiertes Isocyanat 1			Über Nacht (10 T)
						PH: 7,7
			Spülen, abwelken, falzen:			Ts: 78°C

Nachgerbungsarbeitsweise

<u>Angaben bezogen auf Falzgewicht</u> (4.700 gr und 2.600 gr.)						
Waschen		100	Wasser	30	10	Flotte ab
		100	Wasser	30		
		2,0	NaCl		5	
		0,4	Ameisensäure (1:10)		60	Flotte ablassen
						PH: 5,01 / 5,05
Nachgerbung		100	Wasser	40		
		2,0	LEVOTAN C (1:3)			
		2,5	BAYTIGAN AR (1:3)		45	
	+	6,0	TANIGAN OS		15	
	+	5,0	BAYGENAL Braun CCG			
		2,0	BAYKANOL TF-2N		30	
	+	2,7	Chromopol SG		30	PH: 5,53 / 5,55
	+	1,6	Ameisensäure (1:10)		30	PH: 4,16 / 4,25
						Flotte ablassen
			Spülen	40	10	
Fettung		100	Wasser	60		
		11	PRINOL F 41 (in 2 Raten)		90	PH: 5,12 / 5,28
		1,5	Ameisensäure (1:10)			
				in 2	40	PH: 3,68 / 3,66
			Raten			
Spülen (2x)			Wasser	25	10	

Beschichtung

Deckstrich	1	2	3	4	Bemerkungen
BAYDERM Finish DLF	500				LEVADERM Mix aus: Mittelbraun 5 Tln. Braun 1 Tl. Schwarzbraun 1 Tl.
DEGRANIL DLN-W50	500				
EUDERM Mattierung SN	50				
LEVADERM Farbstoffe fl. Mix	7				
Hansa wet 5878 (HTC)	20				
BAYDERM Additiv VL	35				
EUDERM Fluid C	40				

Luftrakel 0,04 mm Feststoff-Auflage 15 g/m² Temperatur 130-160-190 °C

Deckstrich / Zwischenstrich	1	2	3	4	Bemerkungen
DEGRANIL DLN-W50	1000				EUDERM Pigm. Mix Karamel 44 Tln. Dunkelbraun 43 Tln. Weiß D-CR 13 Tln. Grundschwarz D-C Tl.
EUDERM Mattierung SN	40				
EUDERM Pigment Mix	150				
BAYDERM Additiv VL	35				

Rakelspalt 0,13 mm Feststoff-Auflage 55 g/m² Temperatur 130-160-190°C

Haftstrich	1	2	3	4	Bemerkungen
BAYDERM Grund DLN-W50	1000				
BAYDERM Additiv VL	40				

Rakelspalt 0,18 mm Feststoff-Auflage 55 g/m² Temperatur 100-120-130°C

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Leder, wonach man
 - 5 I. BlöÙe mit
 - a) Aldehyden oder
 - b) Bisulfit-blockierten Polyisocyanaten (vor)gerbt,
 - 10 II. gegebenenfalls das erhaltene Produkt mit
 - a) Polyasparaginsäure, ihren Salzen und/oder ihren Anhydriden und/oder
 - b) Polyasparaginsäureamiden (nach)gerbt,
 - 15 III. a) das erhaltene Produkt mit Polyurethan und Hilfsmittel auf Naturstoffbasis grundiert,
 - b) einen Finish aus Polyurethan und/oder Polyesteramid aufbringt
 - 20 und
 - IV. das so zugerichtete Leder gegebenenfalls mit einem Lederkonservierungsmittel nachbehandelt.
 - 25
2. Verfahren nach Anspruch 1, wonach die verwendeten Gerbstoffe und Hilfsmittel zu mindestens 30 Gew.-% gemäß DIN 54 900, Teil 3 (Entwurf) bioabbaubar sind.
- 30 3. Nach Verfahren gemäß Ansprüchen 1 und 2 erhältliche Leder.

4. Leder, die zu mindestens 30 Gew.-% gemäß DIN 54 900, Teil 3 (Entwurf) bioabbaubar sind und eine Schrumpfungstemperatur nach DIN 53 336 von mindestens 65°C besitzen.
5. Leder nach Anspruch 4, die eine Schrumpfungstemperatur von mindestens 70°C besitzen.
6. Leder nach Anspruch 4, die eine Schrumpfungstemperatur von mindestens 80°C besitzen.
7. Artikel, insbesondere Kleidungsstücke, Schuhe, Sitzmöbelbezüge, Kfz-Innenraumausstattungen, aus Leder nach Ansprüchen 3 bis 6.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. l. Application No
PCT/EP 98/00804

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C14C3/08 C14C3/28 C14C11/00 C14C9/00

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 6 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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 717 114 A (CIBA GEIGY AG) 19 June 1996 see claims 1,2 ---	1
Y A	GB 1 337 259 A (UCB SA) 14 November 1973 see page 3, line 55 - line 64; claim 1; example 6 ---	1 7
Y	US 4 413 997 A (MILLIGAN BRIAN ET AL) 8 November 1983 cited in the application see column 2, line 15 - line 60 ---	1
A	US 2 941 859 A (MARTIN L. FEIN) 21 June 1960 cited in the application ---	
	-/--	

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
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "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)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "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
- "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
- "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.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 July 1998

Date of mailing of the international search report

10/07/1998

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

Miller, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l. Application No
PCT/EP 98/00804

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2 923 594 A (EMANUEL R. LIEBERMAN) 2 February 1960 cited in the application ---	
A	US 3 408 221 A (HOVEY EMERSON B) 29 October 1968 see column 2, line 44 - line 45 see column 2, line 61 - column 3, line 13 see column 3, line 56 - line 60 see example 1 ---	1,7
A	US 4 743 470 A (NACHTKAMP KLAUS ET AL) 10 May 1988 see column 2, line 67 - column 3, line 35 see column 11, line 55 - line 65 -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/00804

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0717114 A	19-06-1996	AU 689984 B	09-04-1998
		AU 4046195 A	20-06-1996
		JP 8232000 A	10-09-1996
		US 5733340 A	31-03-1998
		ZA 9510648 A	17-06-1996
GB 1337259 A	14-11-1973	AT 308955 B	15-06-1973
		AU 3365471 A	29-03-1973
		BE 772796 A	20-03-1972
		CH 546826 A	15-03-1974
		CS 157129 B	23-08-1974
		DE 2146889 A	23-03-1972
		FR 2108274 A	19-05-1972
		NL 7112678 A	23-03-1972
		ZA 7106294 A	31-05-1972
US 4413997 A	08-11-1983	NONE	
US 2941859 A	21-06-1960	NONE	
US 2923594 A	02-02-1960	NONE	
US 3408221 A	29-10-1968	NONE	
US 4743470 A	10-05-1988	DE 3507467 A	04-09-1986
		DE 3522464 A	02-01-1987
		CA 1274129 A	18-09-1990
		DE 3689312 D	05-01-1994
		EP 0193808 A	10-09-1986
		JP 8019621 B	28-02-1996
		JP 61218700 A	29-09-1986
		JP 2618844 B	11-06-1997
		JP 8060553 A	05-03-1996
		JP 2618845 B	11-06-1997
JP 8060552 A	05-03-1996		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In nationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/00804

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 6 C14C3/08 C14C3/28 C14C11/00 C14C9/00		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 6 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)		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie ^o	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 717 114 A (CIBA GEIGY AG) 19. Juni 1996 siehe Ansprüche 1,2 ---	1
Y A	GB 1 337 259 A (UCB SA) 14. November 1973 siehe Seite 3, Zeile 55 - Zeile 64; Anspruch 1; Beispiel 6 ---	1 7
Y	US 4 413 997 A (MILLIGAN BRIAN ET AL) 8. November 1983 in der Anmeldung erwähnt siehe Spalte 2, Zeile 15 - Zeile 60 ---	1
A	US 2 941 859 A (MARTIN L. FEIN) 21. Juni 1960 in der Anmeldung erwähnt ---	
	-/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> 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 "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 3. Juli 1998		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 10/07/1998
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 Miller, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In: ationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/00804

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 2 923 594 A (EMANUEL R. LIEBERMAN) 2.Februar 1960 in der Anmeldung erwähnt ---	
A	US 3 408 221 A (HOVEY EMERSON B) 29.Oktober 1968 siehe Spalte 2, Zeile 44 - Zeile 45 siehe Spalte 2, Zeile 61 - Spalte 3, Zeile 13 siehe Spalte 3, Zeile 56 - Zeile 60 siehe Beispiel 1 ---	1,7
A	US 4 743 470 A (NACHTKAMP KLAUS ET AL) 10.Mai 1988 siehe Spalte 2, Zeile 67 - Spalte 3, Zeile 35 siehe Spalte 11, Zeile 55 - Zeile 65 -----	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/00804

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0717114 A	19-06-1996	AU 689984 B	09-04-1998
		AU 4046195 A	20-06-1996
		JP 8232000 A	10-09-1996
		US 5733340 A	31-03-1998
		ZA 9510648 A	17-06-1996
GB 1337259 A	14-11-1973	AT 308955 B	15-06-1973
		AU 3365471 A	29-03-1973
		BE 772796 A	20-03-1972
		CH 546826 A	15-03-1974
		CS 157129 B	23-08-1974
		DE 2146889 A	23-03-1972
		FR 2108274 A	19-05-1972
		NL 7112678 A	23-03-1972
		ZA 7106294 A	31-05-1972
US 4413997 A	08-11-1983	KEINE	
US 2941859 A	21-06-1960	KEINE	
US 2923594 A	02-02-1960	KEINE	
US 3408221 A	29-10-1968	KEINE	
US 4743470 A	10-05-1988	DE 3507467 A	04-09-1986
		DE 3522464 A	02-01-1987
		CA 1274129 A	18-09-1990
		DE 3689312 D	05-01-1994
		EP 0193808 A	10-09-1986
		JP 8019621 B	28-02-1996
		JP 61218700 A	29-09-1986
		JP 2618844 B	11-06-1997
		JP 8060553 A	05-03-1996
		JP 2618845 B	11-06-1997
		JP 8060552 A	05-03-1996