

(19)



**Europäisches Patentamt**  
**European Patent Office**  
**Office européen des brevets**

(11)

Veröffentlichungsnummer: **0 087 799**  
**B1**

(12)

## **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45)

Veröffentlichungstag der Patentschrift:  
**15.10.86**

(51)

Int. Cl. 4: **C 14 C 9/00**

(21)

Anmeldenummer: **83101962.5**

(22)

Anmeldetag: **28.02.83**

(54)

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

(30)

Priorität: **03.03.82 DE 3207562**

(43)

Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**07.09.83 Patentblatt 83/36**

(45)

Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:  
**15.10.86 Patentblatt 86/42**

(84)

Benannte Vertragsstaaten:  
**AT CH GB IT LI NL SE**

(56)

Entgegenhaltungen:  
**CH-A-300 953**  
**FR-A-2 307 874**

**Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.**

(73)

Patentinhaber: **Münzing Chemie GmbH, Salzstrasse 174, D-7100 Heilbronn (DE)**

(72)

Erfinder: **Schmitz, Heribert, Dr., Guido- Hauck-Strasse 27, D-7100 Heilbronn (DE)**  
Erfinder: **Eberhardt, Wolfgang, Schozacher Strasse 27, D-7129 Talheim (DE)**

(74)

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

**EP 0 087 799 B1**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Fetten und gleichzeitigen Hydrophobieren von Leder, Pelz und Lederaustauschstoffen nach dem Oberbegriff des Patentanspruchs 1.

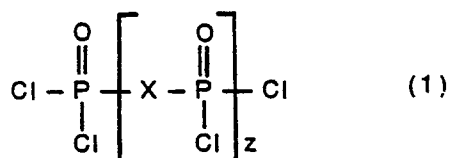
In der CH—A—300 953 ist ein solches Verfahren beschrieben, wobei als Mittel zur Durchführung des Verfahrens eine Stoffgruppe angegeben ist, die durch eine allgemeine Formel repräsentiert ist. Es wurde festgestellt, daß zahlreiche Verbindungen, die unter diese Formel fallen, für das Fetten und gleichzeitige Hydrophobieren von Leder nicht oder nur in sehr unbefriedigendem Ausmaß geeignet sind.

Es ist Aufgabe der Erfindung, das gattungsgemäße Fettungs- und Hydrophobierverfahren zu verbessern und spezielle Mittel anzugeben, mit denen sich das Verfahren erfolgreich durchführen läßt.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die kennzeichnenden Merkmale des Patentanspruchs 1 gelöst.

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

Zur Herstellung der Phosphorsäureester der allgemeinen, im Patentanspruch 1 angegebenen Formel geht man vorzugsweise in einem ersten Reaktionsschritt von Phosphoroxidchlorid ( $\text{POCl}_3$ ) und einem Diol  $X$  aus, die unter Abspaltung von Chlorwasserstoff kondensiert werden. Das mol-Verhältnis Phosphoroxidchlorid zu Diol beträgt 2 zu 1 bis 1.1 zu 1, vorzugsweise 1.5 zu 1. Man erhält durch die Kondensation Verbindungen der allgemeinen Formel (1), worin  $z$  eine ganze Zahl von 1—5 ist.



Als Diol  $X$  kommen infrage lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, acyclische Diole mit 2—16, vorzugsweise 2—10 C-Atomen, wie z.B. Butandiol-1.4, Hexandiol-2.5, Hexandiol-1.6 oder Decandiol-1.10, Buten-2-diol-1.4 oder Hexin-3-diol-2.5, oder cyclische Diole, wie z.B. Cyclohexandiol-1.4, oder aromatische Diole, wie z.B. Bisphenol A. Außerdem kann  $X$  sein ein Kondensationsprodukt des Ethylenoxids und/oder des Propylenoxids und/oder des Butylenoxids mit 2—8 mol Alkylenoxid, wie z.B. Tripropylenglykol oder Polyethylenglykol 200.

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

Als Hydroxiverbindung  $R$  kommen infrage lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Alkohole mit 12—18 C-Atomen, oder die vorgenannten Alkohole, kondensiert mit 1—6 mol Alkylenoxid, wie z.B. Oleylalkohol, Talgfettalkohol, synthetische Alfol-Alkohole, Isooctadecyl-

alkohol oder Oleylalkohol mit 4 mol Ethylenoxid, ferner Phenole oder Alkylphenole mit 6—30 C-Atomen, wie z.B. Octylphenol, Nonylphenol, Dinonylphenol, Dodecylphenol, oder die entsprechenden ethoxilierten Phenole und Alkylphenole (1—12 mol Ethylenoxid).

Als Hydroxiverbindung  $R$  finden auch gesättigte oder ungesättigte Fettsäureester Anwendung, wobei der Fettsäurerest 8—22 C-Atome enthält und die Ester-Komponente Polyalkylenoxide mit 1—6 mol Ethylenoxid sind, wie z.B. Talgfettsäure mit 6 mol Ethylenoxid oder Ölsäure, verestert mit Polyethylenglykol 200, oder es findet ein gesättigtes oder ungesättigtes Mono- bzw. Diglycerid einer Fettsäure mit 8—22 C-Atomen pro Fettsäurerest, wie z.B. Ölsäuremonoglycerid Anwendung. Auch alkoxilierte, gesättigte oder ungesättigte Fettamine mit 8—22 C-Atomen pro Alkylrest und kondensiert mit 1—24 mol Alkylenoxid, wie Fettsäuremono- bzw. dialkanolamide, können verwendet werden. Beispiele hierfür sind Kokosfettamin mit 12 mol Ethylenoxid, Talgfettsäureamid mit 10 mol Ethylenoxid, Ölsäureamid mit 4 mol Ethylenoxid und Kokosfettsäurediethanolamid.

In einem dritten Reaktionsschritt werden die noch verbliebenden P-Cl-Bindungen des ursprünglichen Phosphoroxidchlorids ( $\text{POCl}_3$ ) mit einer Base  $M\text{—OH}$  abneutralisiert.

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

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

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

Der besondere Vorteil der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren behandelten Leder liegt in der gleichzeitig erreichten, außergewöhnlich hohen dynamischen Wasserfestigkeit.

### Beispiel 1

In üblicher Weise hergestelltes Chromnarbenleder wird mit 100% Flotte (= Wasser), 1% Farbstoff und 5% Lederbehandlungsmittel gemäß

Formel im Patentanspruch 1 praxisgerecht gelickert und aufgearbeitet. Die voranstehenden Prozentangaben beziehen sich auf das Ledergewicht. In der Formel bedeuten dabei X = Hexandiol-1,6, R = Oleylalkohol, M = Na und z = 2.

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

Wasserdurchtritt nach Minuten: >480 Minuten.

Wasseraufnahme nach 480 Minuten: 14%.

#### Beispiel 2

Chromnarbenleder wird in üblicher Weise mit 2% eines synthetischen Gerbstoffes nachgegerbt, gefärbt und mit 5% Lederbehandlungsmittel gemäß Formel im Patentanspruch 1 gelickert. Die voranstehenden Prozentangaben beziehen sich auf das Ledergewicht. In der Formel bedeuten dabei X = Ethylenglykol, R = Kokosfettalkohol, M = Ammonium und z = 3.

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

Wasserdurchtritt nach Minuten: >480 Minuten.

Wasseraufnahme nach 480 Minuten: 16%.

#### Beispiel 3

In bekannter Weise wird Chromnarbenleder mit 20% vegetabilischen Gerbstoffen nachgegerbt und mit 6% Lederbehandlungsmittel gemäß Formel im Patentanspruch 1 in 100% Flotte gelickert. Die voranstehenden Prozentangaben beziehen sich auf das Ledergewicht. In der Formel bedeuten dabei X = Butandiol-1,4, R = Nonylphenolpolyglykolether (5 mol EO), M = Na und z = 1.

Nach Aufarbeitung wird ein weiches und sehr wasserfestes Leder erhalten.

Wasserdurchtritt nach Minuten: >480

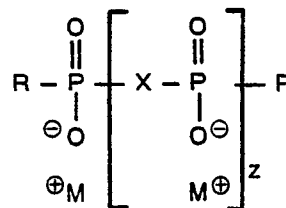
Wasseraufnahme nach 480 Minuten: 17%.

In allen Beispielen werden dem Lederfettungs- und Hydrophobierungsmittel je nach Bedarf übliche Lederadditive zugefügt, beispielsweise neutrale Lederbehandlungsmittel wie Öle, Fette, chlorierte Öle und Fette, Chlorparaffine, höhermolekulare Fettalkohole, Fettsäuren, Fettsäureester sowie Kohlenwasserstoffe, ferner anionische Emulgatoren beispielsweise sulfierte Kohlenwasserstoffe, sulfierte native Fette oder Öle, oder sulfierte Fettsäuren und Fettsäureester, und/oder schließlich nichtionogene Emulgatoren, beispielsweise Fettalkoholethoxilate oder Alkylphenolethoxilate.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zum Fetten und gleichzeitigen Hydrophobieren von Leder, Pelz und Lederausgangsstoffen, bei dem das zu fettende und zu hydrophobierende Material in einer wässrigen Flotte behandelt wird, die ein Fettungs- und Hydrophobierungsmittel enthält, dadurch gekenn-

zeichnet, daß das Fettungs- und Hydrophobierungsmittel aus einer Verbindung der allgemeinen Formel



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

X ist ein lineares oder verzweigtes, gesättigtes oder ungesättigtes, cyclisches, acyclisches oder aromatisches, gegebenenfalls auch Heteroatome enthaltendes Diol mit 2 bis 16 C-Atomen oder ein Kondensationsprodukt des Ethylenoxids und/oder des Propylenoxids und/oder des Butylenoxids mit 2 bis 8 mol Alkylenoxid oder ein Gemisch dieser Diole;

R ist eine als Veresterungskomponente dienende Hydroxiverbindung, nämlich ein linearer oder verzweigter, gesättigter oder ungesättigter Alkohol mit 12 bis 18 C-Atomen,

oder einer dieser Alkohole, kondensiert mit 1 bis 6 mol Alkylenoxid,

oder ein Phenol oder Alkylphenol mit 6 bis 30 C-Atomen,

oder eines dieser Phenole und Alkylphenole, kondensiert mit 1 bis 12 mol Ethylenoxid, oder ein gesättigter oder ungesättigter Fettsäureester, wobei der Fettsäurerest 8 bis 22 C-Atome enthält und die Esterkomponenten Polyalkylenoxide mit 1 bis 6 mol Ethylenoxid sind, oder ein gesättigtes oder ungesättigtes Fettsäuremono- bzw. diglyzerid mit 8 bis 22 C-Atomen pro Fettsäurerest,

oder ein gesättigtes oder ungesättigtes, primäres oder sekundäres Fettamin mit 8 bis 22 C-Atomen pro Alkylrest, kondensiert mit 1 bis 24 mol Alkylenoxid,

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

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

z ist eine ganze Zahl von 1 bis 5.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß dem Fettungs- und Hydrophobierungsmittel neutrale Lederbehandlungsmittel wie z.B. Öle, Fette, chlorierte Öle und Fette, Chlorparaffine, höhermolekulare Fettalkohole, Fettsäuren und Fettsäureester sowie Kohlenwasserstoffe beigegeben werden.

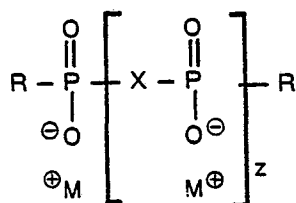
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß dem Fettungs- und Hydrophobierungsmittel zusätzlich anionische Emulgatoren, insbesondere sulfierte Kohlenwasserstoffe, sulfierte native Fette oder Öle oder sulfierte Fettsäuren und Fettsäureester beigegeben werden.

4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß dem Fettungs- und Hydrophobierungsmittel zusätzlich nichtionogene

gene Emulgatoren, insbesondere Fettalkoholethoxilate oder Alkylphenolethoxilate beigegeben werden.

### Revendications

1. Procédé de graissage et d'hydrofugation simultanés des cuirs, fourrures et succédanés de cuir, selon lequel la matière à graisser et à rendre hydrofuge est traitée dans un bain aqueux qui contient un agent de graissage et d'hydrofugation, caractérisé en ce que l'agent de graissage et d'hydrofugation est constitué par un composé de formule générale



dans laquelle les lettres *X*, *R*, *M* et *z* ont les significations suivantes:

*X* est un diol avec 2 à 16 atomes de C, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, cyclique, acyclique ou aromatique, contenant éventuellement aussi des hétéroatomes, ou un produit de condensation de l'oxyde d'éthylène et/ou de l'oxyde de propylène et/ou de l'oxyde de butylène avec 2 à 8 moles d'oxyde d'alkylène, ou bien un mélange de ces diols;

*R* est un composé hydroxylé servant de composant d'estérification, à savoir un alcool linéaire ou ramifié, saturé, ou insaturé, avec 12 à 18 atomes de C,

ou bien l'un de ces alcools condensé avec 1 à 6 moles d'un oxyde d'alkylène,

ou bien un phénol ou alkylphénol avec 6 à 30 atomes de C,

ou bien un de ces phénols et alkylphénols, condensé avec 1 à 12 moles d'oxyde d'éthylène ou un ester d'acide gras saturé ou insaturé, le radical acide contenant 6 à 22 atomes de C et les composants d'estérification étant des oxydes de polyalkylènes avec 1 à 6 moles d'oxyde d'éthylène, ou une monoglycérine ou diglycérine d'acide gras saturé ou insaturé avec 8 à 22 atomes de C par radical d'acide gras,

ou bien une amine grasse primaire ou secondaire, saturée ou insaturée avec 8 à 22 atomes de C par radical alkyle, condensée avec 1 à 24 moles d'oxyde d'alkylène,

ou bien un amide d'acide gras, saturé ou insaturé, avec 8 à 22 atomes de C, condensé avec 1 à 24 moles d'oxyde d'alkylène;

*M* est un cation métallique monovalent, un ion ammonium ou un composé ammonique organique;

*z* est un nombre entier de 1 à 5.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on ajoute à l'agent de graissage et d'hydrofugation des produits neutres de traite-

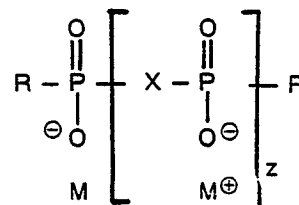
ment du cuir, tels que par exemple des huiles, des graisses, des huiles et graisses chlorées, de la paraffine chlorée, des alcools gras à poids moléculaire élevé, des acides gras et des esters d'acides gras ainsi que des hydrocarbures.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'on ajoute en supplément à l'agent de graissage et d'hydrofugation des émulsifiants anioniques, en particulier des hydrocarbures sulfurés, des graisses ou huiles naturelles sulfurées natives ou des acides gras sulfurés et des esters d'acides gras sulfurés.

4. Procédé selon la revendication 1, 2 ou 3, caractérisé en ce qu'on ajoute en supplément à l'agent de graissage et d'hydrofugation des émulsifiants non ionogènes, en particulier des éthoxylates d'alcools gras ou des alkylphénoléthoxylates.

### Claims

1. A method of stuffing and at the same time water-proofing leather, fleece and leather substitutes whereby the material to be stuffed and waterproofed is treated in an aqueous liquor which contains a stuffing and waterproofing agent, characterised in that the stuffing and waterproofing agent consists in a compound of general formula



wherein *X*, *R*, *M* and *z* have the following meanings:—

*X* is a straight or branched, saturated or unsaturated, cyclic, acyclic or aromatic, possibly also heteroatom, containing diol with 2 to 16 carbon atoms or a condensation product of ethylene oxide and/or propylene oxide and/or butylene oxide with 2 to 6 moles alkylene oxide or a mixture of said diols;

*R* is a hydroxy compound acting as an esterification compound, i.e. a straight or branched, saturated or unsaturated alcohol with 12 to 18 carbon atoms,

or one of said alcohols, condensed with 1 to 6 mols alkylene oxide,

or a phenol or alkyl phenol with 6 to 30 carbon atoms,

or one of said phenols and alkyl phenols, condensed with 1 to 12 moles ethylene oxide,

or a saturated or unsaturated fatty acid ester, the fatty acid radical containing 8 to 22 carbon atoms and the ester components being poly-

alkylene oxides with 1 to 6 mols ethylene oxide, or a saturated or unsaturated fatty acid mono-

or diglyceride with 8 to 22 carbon atoms per fatty acid radical, or a saturated or unsaturated,

primary or secondary fatty amine with 8 to 22

carbon atoms per alkyl radical, condensed with 1 to 24 mols alkylene oxide,

or a saturated or unsaturated fatty acid amide with 8 to 22 carbon atoms, condensed with 1 to 24 mols alkylene oxide;

*M* is a monovalent metal cation, ammonium ion or an organic ammonium compound;

*z* is an integer from 1 to 5.

2. A method according to Claim 1, characterised in that neutral leather treatment agents such as, e.g. oils, fats, chlorinated oils and fats, chloroparaffins, higher molecular fatty alcohols, fatty acids and fatty acid esters, as well as hydro-

carbons are added to the stuffing and waterproofing agent.

3. A method according to Claim 1 or 2, characterised in that anionic emulsifiers, particularly sulphided hydrocarbons, sulphided true fats or oils or sulphided fatty acids and fatty acid esters are also added to the stuffing and waterproofing agent.

4. A method according to Claims 1, 2 or 3, characterised in that nonionogenic emulsifiers, particularly fatty alcohol ethoxylates or alkyl phenol oxylates are subsequently added to the stuffing and waterproofing agent.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

5