



(11)

EP 1 597 402 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
26.06.2019 Patentblatt 2019/26

(51) Int Cl.:
C14C 9/02 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **04705767.4**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2004/000706

(22) Anmeldetag: **28.01.2004**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2004/072307 (26.08.2004 Gazette 2004/35)

(54) VERFAHREN ZUR HYDROPHOBIERUNG VON LEDER UND PELZFELLEN

METHOD FOR HYDROPHOBING LEATHER AND FURSKINS

PROCEDE D'IMPERMEABILISATION DE CUIRS ET DE PELLETERIES

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IT LI LU MC NL PT RO SE SI SK TR

(30) Priorität: **17.02.2003 DE 10306748**
18.07.2003 DE 10332991

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
23.11.2005 Patentblatt 2005/47

(73) Patentinhaber: **Stahl International B.V.**
5145 PE Waalwijk (NL)

(72) Erfinder:
• **LUNKWITZ, Ralph**
67434 Neustadt (DE)

- **DANISCH, Peter**
67065 Ludwigshafen (DE)
- **RÄDLER, Thorsten**
67061 Ludwigshafen (DE)
- **JANSON, Werner**
67098 Bad Dürkheim (DE)
- **SATTLER, Friedrich**
55234 Monzernheim (DE)

(74) Vertreter: **V.O.**
P.O. Box 87930
Carnegieplein 5
2508 DH Den Haag (NL)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 1 087 021 WO-A-98/04748
DE-C- 19 646 916 US-A- 4 311 626

EP 1 597 402 B1

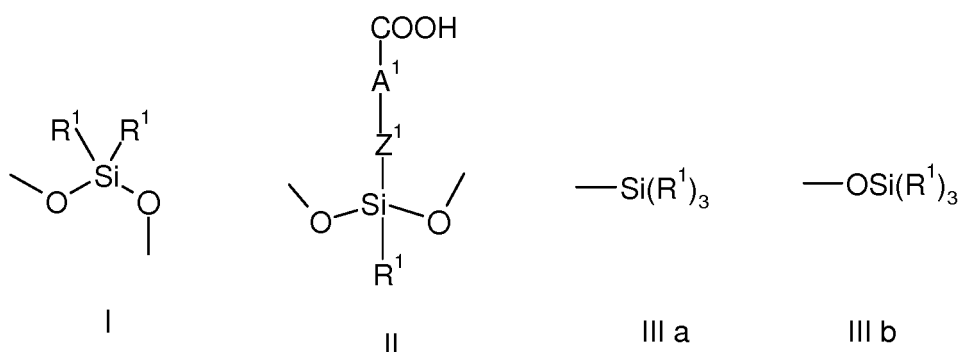
Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Hydrophobierung von Leder und Pelzfellen, dadurch gekennzeichnet, dass man Leder oder Pelzfelle vor, während oder nach der Nachgerbung mit einer oder mehreren Formulierungen behandelt, enthaltend 1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Formulierung, eines Gemisches von Polysiloxanen, enthaltend

10 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das Gemisch, an einem oder mehreren Carboxylgruppen-haltigen Polysiloxanen, 90 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gemisch, an einem oder mehreren Carboxylgruppen-freien Polysiloxanen,

- und 3 bis 25 Gew.-%, bezogen auf die Formulierung, mindestens eines Emulgators
- wobei
- es sich bei den Carboxylgruppen-haltigen Polysiloxanen um solche Polysiloxane handelt, die Strukturelemente der Formeln I, II und optional III a und III b



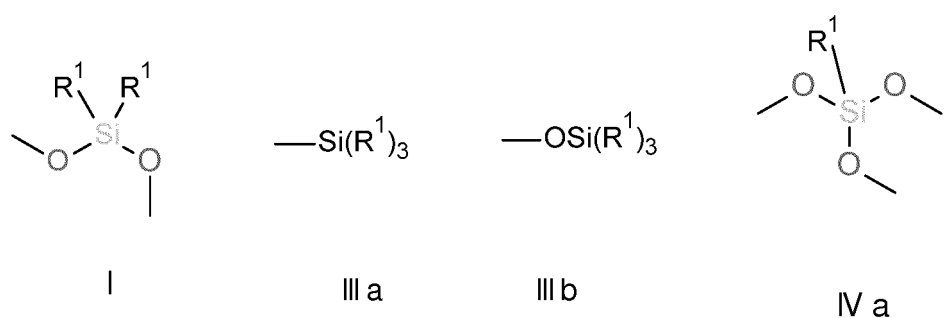
enthalten, in denen die Variablen wie folgt definiert sind:

R¹ ist gleich oder verschieden und unabhängig voneinander Wasserstoff, Hydroxyl, C₁-C₄-Alkyl, C₆-C₁₄-Aryl, C₁-C₄-Alkoxy, Amino, Mono- C₁-C₄-Alkyl-amino, Di-C₁-C₄-Alkylamino, oder Z¹-A¹-COOH;

A¹ gleich oder verschieden und lineares oder verzweigtes C₅-C₂₅-Alkylen,

Z¹ eine direkte Bindung, Sauerstoff oder eine Amino-, Carbonyl-, Amido- oder Estergruppe bedeutet und wobei

das oder die Carboxylgruppen-freien Polysiloxane linear oder cyclisch oder verzweigt sind und aus Strukturelementen der Formeln sowie optional IIIa, IIIb und/oder IVa aufgebaut sind,

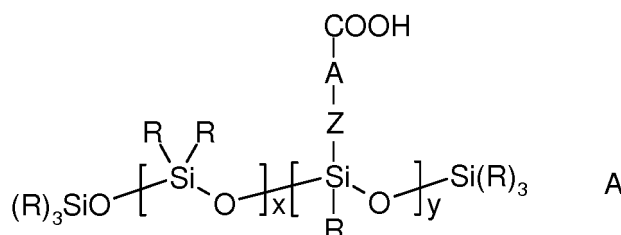


worin R¹ gleich oder verschieden und unabhängig voneinander Wasserstoff, Hydroxyl, C₁-C₄-Alkyl, C₆-C₁₄-Aryl, C₁-C₄-Alkoxy ist, wobei

- lineare Carboxylgruppen-freie Polysiloxane aus Strukturelementen der Formeln I, IIIa und/ oder IIIb bestehen,
- cyclische Carboxylgruppen-freie Polysiloxane aus Strukturelementen der Formel I bestehen,
- verzweigte Carboxylgruppen-freie Polysiloxane aus Strukturelementen der Formeln I, IVa, IIIa und/ oder IIIb bestehen,

[0002] Aus EP 0 213 480 B ist ein Verfahren zur Hydrophobierung von Leder und Pelzfellen bekannt, bei dem man eine wässrige Emulsion eines Silikonöls oder ein wasserfreies Gemisch aus einem Silikonöl und eines Alkanolaminsalzes einer Aminosäure vor, während oder nach der Nachgerbung auf Leder oder Pelze einwirken lässt. Als Polysiloxane sind beispielsweise genannt: Dimethylpolysiloxan, bei dem 3 % der Methylgruppen durch Mercaptopropyl ersetzt sind (Beispiele 1 bis 7), Dimethylpolysiloxan mit einer Viskosität von 80 bis 110 mPa·s, Phenylmethylpolysiloxane mit einer Viskosität von 85 bis 120 mPa·s, sowie Dimethylpolysiloxane mit durchschnittlich 2 bis 10 Carboxylgruppen pro Molekül. Die Gebrauchseigenschaften derartiger Hydrophobierungszubereitungen lassen sich jedoch noch verbessern. Auch lassen sich die mit Hilfe der offenbarten Polysiloxane hergestellten Leder in einigen Fällen noch hinsichtlich ihrer Gebrauchseigenschaften verbessern.

[0003] Aus WO 95/22627 ist ein Verfahren zur Hydrophobierung von Leder und Pelzfellen unter Verwendung von carboxylgruppenhaltigen Polysiloxanen in wässriger Emulsion bekannt, bei denen kammartig verzweigte Polysiloxane eingesetzt werden, welche die Formel A haben können:



[0004] Dabei können die Struktureinheiten beispielsweise statistisch verteilt sein. Die Variablen sind wie folgt definiert:

R ist gleich oder verschieden und unabhängig voneinander Wasserstoff, Hydroxyl, C₁-C₄-Alkyl, Phenyl, C₁-C₄-Alkoxy, Amino, Mono- oder Di-C₁-C₄-Amino, Chlor oder Fluor, wobei an den Kettenenden jeweils auch ein Rest R für die Gruppierung Z-A-COOH stehen kann;

A ist eine lineare oder verzweigte C₅-C₂₅-Alkylengruppe,

Z ist eine direkte Bindung, ein Sauerstoffatom oder eine Amino-, Carbonyl-, Amido- oder Estergruppe.

[0005] Pro Molekül sind im Durchschnitt vorzugsweise 2,5 bis 15 Carboxylgruppen vorhanden (Seite 4, Zeile 17).

[0006] Mit Hilfe derartiger kammartiger Polysiloxane behandelte Leder und Pelzfelle weisen im Allgemeinen eine sehr gute Hydrophobie auf.

[0007] Aus WO 98/04748 ist ein Verfahren zum Nachgerben von mit polymeren Gerbstoffen und gegebenenfalls Aldehydgerbstoffen hergestellten Ledern bekannt, die mit Polymergerbstoffen und mit kammartigen Polysiloxanen der oben bezeichneten Formel A behandelt werden.

[0008] Aus EP-A 1 087 021 ist bekannt, dass Lederbehandlungsmittel, enthaltend eine Kombination aus einem mit Carbonsäure- oder Carbonsäureanhydrid-Gruppen an α, ω -Position substituierte Polysiloxane, wobei die Carboxylgruppen des Polysiloxans in neutralisierter Form vorliegen, mit bestimmten amphiphilen Polymeren, einem Emulgator und einem Öl oder Wachs, als Lederbehandlungsmittel geeignet sind. Mit Hilfe der offenbarten Kombinationsprodukte wurden volle und weiche Leder hergestellt, die gut waschbar waren.

[0009] Es wird jedoch beobachtet, dass nach den vorstehend zitierten Schriften erhaltene Leder und Pelzfelle in vielen Fällen eine unerwünscht unegale Färbung aufweisen. Außerdem ist der hohe Preis der kammartig verzweigten Polysiloxane als nachteilig zu betrachten.

Es bestand also die Aufgabe, ein Verfahren zur Herstellung von Leder und Pelzfellen bereitzustellen, welches die oben aufgeführten Nachteile nicht aufweist. Weiterhin bestand die Aufgabe, Leder mit vorteilhaften Anwendungseigenschaften bereit zu stellen. Weiterhin bestand die Aufgabe, neue Formulierungen mit vorteilhaften Anwendungseigenschaften bereit zu stellen.

[0010] Demgemäß wurde eingangs definiertes Verfahren gefunden. Erfindungsgemäß behandelt man Leder vor, während oder nach der Nachgerbung mit einer Formulierung.

[0011] Mindestens eine im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Formulierung enthält 1 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 20, besonders bevorzugt 7 bis 12,5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Formulierung, eines Gemisches aus zwei oder mehr Polysiloxanen.

[0012] 10 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das Gemisch, der in mindestens einer Formulierung enthaltenen Polysiloxane sind Carboxylgruppen-haltige Polysiloxane, die Strukturelemente der Formeln I, II und optional IIIa und IIIb enthalten.

[0013] Die oben bezeichneten Strukturelemente sind jeweils so angeordnet, dass Si-O-Si-O-Ketten gebildet werden. Die Bildung von Si-Si-Gruppen ist theoretisch möglich, spielt aber in den meisten Fällen eine untergeordnete Rolle.

[0014] In den Formeln I, II, III a und III b sind die Variablen wie folgt definiert:

R¹ ist gleich oder verschieden und unabhängig voneinander

Wasserstoff,

Hydroxyl,

C₁-C₄-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl; insbesondere Methyl;

C₆-C₁₄-Aryl, beispielsweise Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl; C₁-C₄-Alkoxy, wie Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, n-Butoxy, iso-Butoxy, sec.-Butoxy, tert.-Butoxy;

Amino,

Mono-C₁-C₄-Alkylamino, beispielsweise -NHCH₃, -NHC₂H₅, -NH(CH₂)₂CH₃, -NH(CH₂)₃CH₃, -NH-CH(CH₃)₂, NHC(CH₃)₃;

Di-C₁-C₄-Alkylamino, -N(CH₃)₂, -N(C₂H₅)₂, -N(CH₃)(C₂H₅), -N[(CH₂)₂CH₃]₂, -N(CH₃)CH(CH₃)₂, oder Z¹-A¹-COOH.

[0015] In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind alle R¹ gleich und jeweils Methyl.

[0016] In einer anderen bevorzugten Ausführungsform sind die Strukturelemente I jeweils gleich, wobei in I jeweils ein R¹ gleich Methyl und das andere R¹ Phenyl ist.

[0017] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind die Strukturelemente der Formel III a ausgewählt aus den folgenden Gruppen: Si(CH₃)₃, Si(CH₃)₂C₆H₅, Si(CH₃)₂OH, Si(CH₃)C₆H₅OH.

[0018] A¹ gleich oder verschieden und lineares oder verzweigtes C₅-C₂₅-Alkylen, unsubstituiert oder substituiert mit einem oder mehreren C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl, beispielsweise -(CH₂)₅-, -(CH₂)₆-, -(CH₂)₇-, -(CH₂)₈-, -(CH₂)₉-, -(CH₂)₁₀-, -(CH₂)₁₁-, -(CH₂)₁₂-, -(CH₂)₁₃-, -(CH₂)₁₄-, -CH(CH₃)-CH₂-CH₂-CH₂-CH(CH₃)-, -C(CH₃)₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH(CH₃)-; -CH(C₆H₅)-CH₂-CH₂-CH₂-CH(CH₃)-; vorzugsweise -(CH₂)₈-, -(CH₂)₉-, -(CH₂)₁₀-, -(CH₂)₁₁-, -(CH₂)₁₂;

wobei C₅-C₂₅-Alkylen durch 1 bis 8 nicht direkt miteinander verbundene O-Atome unterbrochen sein kann.

Z¹ bedeutet

eine direkte Bindung,

Sauerstoff

Aminogruppe der Formel -NR²-

Carbonylgruppe,

Amidogruppe der Formel -NR²-CO- oder -CO-NR²- oder

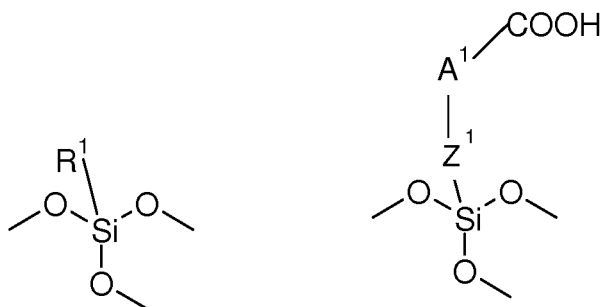
Estergruppe der Formel CO-O oder O-CO;

R² ist gleich oder verschieden und unabhängig voneinander gewählt aus

Wasserstoff,

C₁-C₄-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl.

[0019] Polysiloxane, welche die Strukturelemente der allgemeinen Formeln I, II sowie optional III a und/oder III b enthalten, können linear aufgebaut sein oder cyclische oder verzweigte Struktur haben. Verzweigte Polysiloxane, welche die Strukturelemente I, II sowie optional III a und/oder III b enthalten, enthalten im Allgemeinen zusätzlich Strukturelemente beispielsweise der Formel IV a oder IV b



IV a

IV b

in denen die Variablen wie oben stehend definiert sind. Cyclische unverzweigte Polysiloxane, welche die Strukturelemente der allgemeinen Formeln I, II enthalten, enthalten üblicherweise keine Strukturelemente der Formeln III a und III b.

[0020] Die Strukturelemente I, II, optional IV a und IV b können alternierend, blockweise und bevorzugt statistisch in

Carboxylgruppen-haltigen Polysiloxanmolekülen verteilt sein.

[0021] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten Carboxylgruppen-haltige Polysiloxane im Bereich von 1 bis 50, bevorzugt 2 bis 25, besonders bevorzugt im Mittel 2,5 bis 15 Carboxylgruppen pro Molekül.

[0022] Üblicherweise liegt das Molekulargewicht M_w der erfindungsgemäß eingesetzten Carboxylgruppen-haltigen Polysiloxane mit den Strukturelementen I, II, optional III a, III b, IV a und IV b im Bereich von 5000 g bis 150.000 g/mol, bevorzugt 10000 bis 100.000 g/mol.

[0023] Die Molekulargewichtsbestimmung kann durch dem Fachmann bekannte Methoden durchgeführt werden, beispielsweise durch Lichtstreuungsmethoden oder Viskositätsbestimmungen.

[0024] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind alle oder zumindest ein gewisser Anteil, beispielsweise ein Drittel oder die Hälfte, der Carboxylgruppen in den Carboxylgruppen-haltigen Polysiloxanen neutralisiert. Zur Neutralisation eignen sich beispielsweise basische Salze wie Hydroxide oder Carbonate der Alkalimetalle wie beispielsweise Na oder K. Zur Neutralisation eignen sich weiterhin Ammoniak, Alkylamine wie beispielsweise Methylamin, Dimethylamin, Trimethylamin, Ethylamin, Diethylamin, Triethylamin, Ethylendiamin, Alkanolamine wie beispielsweise Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, N-Methyl-Ethanolamin, N-Methyldiethanolamin oder N-(n-Butyl)-diethanolamin.

[0025] Die erfindungsgemäß eingesetzten Gemische enthalten beispielsweise 10 bis 90 Gew.-% Carboxylgruppenhaltiges Polysiloxan, bevorzugt 40 bis 60 Gew.-% und besonders bevorzugt etwa 50 Gew.-% Carboxylgruppenhaltiges Polysiloxan.

[0026] Die erfindungsgemäß eingesetzten Gemische enthalten weiterhin Polysiloxane, die keine Carboxylgruppen enthalten. Derartige Polysiloxane enthalten Strukturelemente der oben bezeichneten Formeln I, optional III a, III b und IV a, wobei die Variablen wie oben stehend definiert sind, aber R^1 nicht gleich $Z^1 - A^1 - COOH$ ist. Bevorzugt sind erfindungsgemäß eingesetzte Carboxylgruppen-freie Polysiloxane aus Strukturelementen der oben bezeichneten Formeln I, optional III a, III b und IV a aufgebaut.

[0027] Besonders bevorzugt eingesetzte Carboxylgruppen-freie Polysiloxane sind Poly(dimethyl)siloxane und Poly(phenylmethyl)siloxane.

[0028] Carboxylgruppen-freie Polysiloxane, welche die Strukturelemente der allgemeinen Formeln I sowie optional III a, III b und IV a enthalten, können linear aufgebaut sein oder cyclische oder verzweigte Struktur haben. Verzweigte Carboxylgruppen-freie Polysiloxane, welche die Strukturelemente I sowie optional III a und/oder III b enthalten, enthalten im Allgemeinen zusätzlich Strukturelemente beispielsweise der Formel IV a. Cyclische unverzweigte Carboxylgruppen-freie Polysiloxane, welche die Strukturelemente der allgemeinen Formel I enthalten, enthalten üblicherweise keine Strukturelemente der Formeln III a und III b.

[0029] In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind alle R^1 in Carboxylgruppen-freien Polysiloxanen gleich und jeweils Methyl.

[0030] In einer anderen bevorzugten Ausführungsform sind die Strukturelemente I in Carboxylgruppen-freien Polysiloxanen jeweils gleich, wobei in I jeweils ein R^1 gleich Methyl und das andere R^1 Phenyl ist.

[0031] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind die Strukturelemente der Formel III a in Carboxylgruppen-freien Polysiloxanen ausgewählt aus den folgenden Gruppen: $Si(CH_3)_3$, $Si(CH_3)_2C_6H_5$, $Si(CH_3)_2OH$, $Si(CH_3)C_6H_5OH$.

[0032] Üblicherweise liegt das Molekulargewicht M_w der erfindungsgemäß eingesetzten Carboxylgruppen-freien Polysiloxane mit den Strukturelementen I, II, optional III a, III b und IV a im Bereich von 500 g bis 150.000 g/mol, bevorzugt bis 10.000 g/mol.

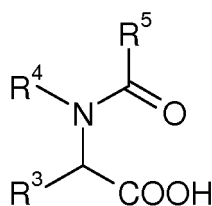
[0033] In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wählt man Carboxylgruppenhaltiges und Carboxylgruppen-freies Polysiloxan so aus, dass das Molekulargewicht des Carboxylgruppenhaltigen Polysiloxans höher ist als das Molekulargewicht des Carboxylgruppen-freien Polysiloxans.

[0034] Die erfindungsgemäß eingesetzten Gemische enthalten beispielsweise 10 bis 90 Gew.-% Carboxylgruppen-freies Polysiloxan, bevorzugt 40 bis 60 Gew.-% und besonders bevorzugt etwa 50 Gew.-% Carboxylgruppen-freies Polysiloxan.

[0035] Die erfindungsgemäß eingesetzten Formulierungen enthalten einen oder mehrere Emulgatoren. Bezogen auf die Formulierung, sind beispielsweise 3 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 20 und besonders bevorzugt 8 bis 18 Gew.-% eines oder mehrerer Emulgatoren.

[0036] Als Emulgatoren können im Prinzip alle in wässrigen Systemen oberflächenaktiven Verbindungen eingesetzt werden, die nichtionischer, anionischer, kationischer oder auch zwitterionischer Natur sein können.

[0037] Besonders gut geeignete Emulgatoren sind N-acylierte Aminosäurederivate beispielsweise der Formel V



V

in denen die Variablen wie folgt definiert sind:

R³ Wasserstoff,

C₁-C₄-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl, insbesondere Methyl;

C₆-C₁₄-Aryl, beispielsweise Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl;

R⁴ C₁-C₄-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl; insbesondere Methyl;

[0038] Die Gruppe CO-R⁵ ist üblicherweise von gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren abgeleitet. Unter gesättigten Fettsäuren sind Carbonsäuren mit C₉-C₂₀-Alkyl-gruppen zu verstehen, die linear linear oder verzweigt sein können, substituiert oder unsubstituiert. R⁵ kann beispielsweise sein: n-Nonyl, n-Decyl, n-Dodecyl, n-Tetradecyl, n-Pentadecyl, n-Octadecyl, n-Eicosyl.

[0039] CO-R⁵ kann von einer ungesättigten Fettsäure mit 9 bis 20 C-Atomen und einer bis 5 C-C-Doppelbindungen abgeleitet sein, wobei die C-C-Doppelbindungen beispielsweise isoliert oder allylisch sein können, beispielsweise der Acylrest der Linolsäure, der Linolensäure, und ganz besonders bevorzugt der Ölsäure.

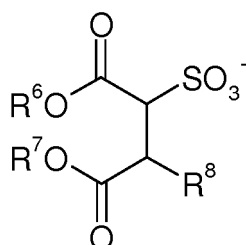
[0040] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind alle oder zumindest ein gewisser Anteil, beispielsweise ein Drittel oder die Hälfte, der Carboxylgruppen in als Emulgatoren eingesetzten N-acylierten Aminosäurederivaten neutralisiert. Zur Neutralisation eignen sich beispielsweise basische Salze wie Hydroxide oder Carbonate der Alkalimetalle wie beispielsweise Na oder K. Zur Neutralisation eignen sich weiterhin Ammoniak, Alkylamine wie beispielsweise Methylamin, Dimethylamin, Trimethylamin, Ethylamin, Diethylamin, Triethylamin, Ethylendiamin, und ganz besonders Alkanolamine wie beispielsweise Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, N-Methyl-Ethanolamin, N-Methyldiethanolamin oder N-(n-Butyl)-diethanolamin.

[0041] Als beispielhafte Vertreter für Verbindungen der Formel V seien N-Oleylsarcosin, N-Stearylsarcosin, N-Lauroylsarcosin und N-Isononanoylsarcosin sowie die jeweiligen Ethanolammoniumsalze, Diethanolammoniumsalze sowie N-Methyldiethanolammoniumsalze genannt.

[0042] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung setzt man Schwefel-haltigen Emulgator ein.

[0043] Als Schwefel-haltige Emulgatoren können im Prinzip alle in wässrigen Systemen oberflächenaktiven Schwefel-haltigen Verbindungen eingesetzt werden, die nichtionischer, anionischer, kationischer oder auch zwitterionischer Natur sein können.

[0044] Besonders gut geeignet sind Verbindungen der Formel VI



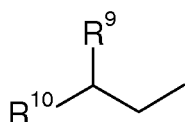
VI

in denen die Variablen wie folgt definiert sind:

R⁶, R⁷ gleich oder vorzugsweise verschieden und gewählt aus Wasserstoff,

C₁-C₃₀-Alkyl, verzweigt oder unverzweigt, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Tridecyl, n-Tetradecyl, n-Hexadecyl,

n-Octadecyl, n-Eicosyl, bevorzugt in β -Stellung verzweigte Reste der Formel VI a



VI a

$(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x\text{-O-R}$ oder $[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}]_x\text{-O-R}$, wobei x eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 20 ist, $\text{C}_6\text{-C}_{14}$ -Aryl, beispielsweise Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl;

R^8 ist gewählt aus $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl und insbesondere Wasserstoff;

$\text{R}^9, \text{R}^{10}$ gleich oder vorzugsweise verschieden und gewählt aus $\text{C}_1\text{-C}_{27}$ -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Tridecyl, n-Tetradecyl, n-Hexadecyl, n-Octadecyl, n-Eicosyl;

wobei die Summe der C-Atome von R^9 und R^{10} maximal 30 beträgt.

Vorzugsweise hat R^9 zwei C-Atome mehr als R^{10} ; bevorzugt sind beispielsweise die Kombinationen

$\text{R}^9 = \text{n-Undecyl}$ und $\text{R}^{10} = \text{n-Nonyl}$,

$\text{R}^9 = \text{n-Dodecyl}$ und $\text{R}^{10} = \text{n-Decyl}$,

$\text{R}^9 = \text{n-Tridecyl}$ und $\text{R}^{10} = \text{n-Undecyl}$,

$\text{R}^9 = \text{n-Tetradecyl}$ und $\text{R}^{10} = \text{n-Dodecyl}$,

$\text{R}^9 = \text{n-Pentadecyl}$ und $\text{R}^{10} = \text{n-Tridecyl}$,

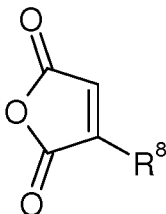
R^{11} ist gewählt aus $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, Phenyl, ortho-Tolyl, meta-Tolyl, para-Tolyl und insbesondere Wasserstoff.

[0045] In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist genau einer der Reste R^6 und R^7 Wasserstoff und der andere Rest gewählt aus $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ -Alkyl.

[0046] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wählt man ein Gemisch von mehreren Schwefel-haltigen Verbindungen beispielsweise der Formel VI, die sich beispielsweise dadurch unterscheiden können, dass in der ersten Verbindung der Formel VI R^6 gleich Wasserstoff und R^7 aus $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ -Alkyl gewählt wird und in der zweiten R^6 gleich Wasserstoff und R^7 aus $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ -Alkyl gewählt wird.

[0047] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind alle oder zumindest ein gewisser Anteil, beispielsweise ein Drittel oder die Hälfte, der Sulfonylgruppen in als Emulgatoren eingesetzten Schwefel-haltigen Verbindungen neutralisiert. Zur Neutralisation eignen sich beispielsweise basische Salze wie Hydroxide oder Carbonate der Alkalimetalle wie beispielsweise Na oder K. Zur Neutralisation eignen sich weiterhin Ammoniak, Alkylamine wie beispielsweise Methylamin, Dimethylamin, Trimethylamin, Ethylamin, Diethylamin, Triethylamin, Ethylendiamin, und ganz besonders Alkanolamine wie beispielsweise Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, N-Methyl-Ethanolamin, N-Methyldiethanolamin oder N-(n-Butyl)-diethanolamin.

[0048] Die Herstellung von Verbindungen der Formel VI ist an sich bekannt und in WO 01/68584 beschrieben. Sie gelingt beispielsweise durch einfache oder doppelte Veresterung von Dicarbonsäureanhydriden der allgemeinen Formel VII

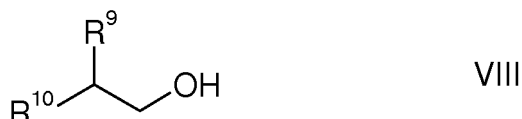


VII

mit entsprechenden Alkoholen, die nicht rein vorliegen müssen, gefolgt von einer Umsetzung mit Disulfit.

[0049] Man kann anstatt reiner Schwefel-haltiger Verbindungen, beispielsweise Schwefel-haltiger Verbindungen der Formel V, Gemische von verschiedenen Schwefel-haltigen Verbindungen verwenden. Beispielsweise ist es möglich, zur Veresterung das als Oxoöl 135 oder Oxodicköl 135 (WO 01/68584) bekannte Gemisch einzusetzen.

[0050] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung können im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Formulierungen bis zu 40 Gew.-%, bevorzugt bis zu 20 Gew.-%, bezogen auf Formulierung, mindestens einen Alkohols der Formel VII



enthalten, wobei in Formel VII die Variablen R^9 und R^{10} wie oben stehend definiert sind.

[0051] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung können im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Formulierungen bis zu 50 Gew.-%, bevorzugt bis zu 30 Gew.-%, bezogen auf Formulierung, mindestens einer Verbindung der Formel VIII enthalten.

[0052] In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung können im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Formulierungen bis zu 40 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 20 Gew.-% Mischungen enthalten, die mindestens einen Alkohol der allgemeinen Formel VIII umfassen; beispielhaft für derartige Mischungen sei Oxoöl 135 und Oxoöl 13 genannt.

[0053] Vorzugsweise ist die bzw. sind die erfindungsgemäß eingesetzten Formulierungen wässrig.

[0054] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält mindestens eine erfindungsgemäß eingesetzte Formulierung mindestens eine weitere hydrophobe Verbindung. Bei mindestens einer weiteren hydrophoben Verbindung handelt es sich dabei um eine Verbindung auf Kohlenstoffbasis, beispielsweise natürliches oder synthetisches Wachs, natives oder synthetisches Öl oder natives oder synthetisches Fett.

[0055] Als Beispiele für natürliche Wachse seien Bienenwachs, Korkwachs, Montanwachs oder Carnaubawachs genannt.

[0056] Als Beispiele für synthetische Wachse seien Polyethylenwachse oder Ethylencopolymerwachse genannt, wie sie beispielsweise durch radikalische Polymerisation von Ethylen oder radikalische Copolymerisation von Ethylen mit beispielsweise (Meth)acrylsäure oder durch Ziegler-Natta-Katalyse erhältlich sind. Weiterhin seien Polyisobutylenwachse genannt. Weiterhin seien Paraffingemische genannt; darunter sind Gemische von Kohlenwasserstoffen zu verstehen, die 12 oder mehr Kohlenstoffatome aufweisen und üblicherweise einen Schmelzpunkt im Bereich von 25 bis 45 °C aufweisen. Derartige Paraffingemische können beispielsweise in Raffinerien oder Crackern anfallen und sind dem Fachmann als Paraffingatsch und Sasolwachs bekannt. Ein weiteres Beispiel für synthetische Wachse sind Montanesterwachse.

[0057] Als Beispiele für natürliche Öle seien bei Raumtemperatur flüssige Triglyceride genannt, beispielsweise Fischöl, Rinderklauenöl, Olivenöl, Baumwollsaamenöl, Rizinusöl, Sonnenblumenöl und Erdnussöl genannt.

[0058] Als Beispiele für synthetische Öle seien Weißöl, Paraffinöl, funktionalisierte Paraffine wie beispielsweise chlorierte oder sulfochlorierte Paraffine oder auch Polyalkylenglykole wie beispielsweise Polyethylenglykol genannt.

[0059] Als Beispiele für natürliche Fette seien bei Raumtemperatur feste native Triglyceride genannt wie beispielsweise Lanolin, Schellackwachs sowie deren Gemische.

[0060] In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung handelt es sich bei der weiteren hydrophoben Verbindung um mindestens ein natives Triglycerid.

[0061] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform setzt man eine Kombination aus mindestens einem bei Raumtemperatur festen oder flüssigen nativen Triglycerid sowie einem Paraffingemisch mit einem Schmelzpunkt im Bereich von 25 bis 40°C ein. Das Mengenverhältnis ist an sich unkritisch, geeignet sind Gewichtsverhältnisse natives Triglycerid : Paraffingemisch im Bereich von 10 : 1 bis 1 : 10.

[0062] Erfindungsgemäß kann man etwa 10 bis 70, bevorzugt 20 bis 40 Gew.-% einer oder mehrerer weiterer hydrophober Verbindungen, bezogen auf die Formulierung, einsetzen.

[0063] Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens behandelt man Leder oder Pelzfelle in einer Flotte vor, während oder nach der Nachgerbung mit den erfindungsgemäß eingesetzten Formulierungen. Die erfindungsgemäße Behandlung kann einmal oder wiederholt durchgeführt werden. Die zu behandelnden Leder können nach beliebigen Methoden hergestellt worden sein, beispielsweise durch Mineralgerbung, insbesondere Chromgerbung, oder durch Polymergerbung, Gerbung mit Syntanen, Harzgerbung, Gerbung mit vegetabilen Gerbstoffen oder auch Gerbung mit Kombinationen aus den vorgenannten Gerbstoffen.

[0064] In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird mindestens eine erfindungsgemäße Formulierung in einer oder mehreren Portionen zu dem zu behandelnden Leder oder den zu behandelnden Pelzen gegeben. Diese Zugabe kann in einer wässrigen Flotte geschehen. Vorzugsweise kann die Flottenlänge 50 bis 2000 Gew.-%,

bevorzugt 100 bis 400 Gew.-% betragen, bezogen auf das Falzgewicht der Leder bzw. das Nassgewicht der Pelzfelle.

[0065] In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens gibt man die Komponenten Carboxylgruppenhaltiges Polysiloxan, Carboxylgruppen-freies Polysiloxan und Emulgator getrennt zu Leder und/oder Leder und Flotte und stellt die erfindungsgemäße Formulierung *in situ* her.

[0066] Das erfindungsgemäße Verfahren führt man im Allgemeinen so durch, dass man das zu behandelnde Leder bzw. die zu behandelnden Pelzfelle in geeigneten Gefäßen, beispielsweise in Fässern, insbesondere in drehbaren Fässern mit Einbauten, walkt. Auch andere dem Fachmann bekannte Methoden zur Durchmischung sind möglich.

[0067] Als Temperatur für das erfindungsgemäße Verfahren kann man Temperaturen im Bereich von 20 bis 65°C, bevorzugt 30 bis 60°C wählen.

[0068] Die Druckbedingungen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind im Allgemeinen unkritisch. Bevorzugt arbeitet man bei Normaldruck (1 atm), man kann aber auch bei verringertem Druck wie beispielsweise 0,5 bis 0,99 atm oder bei erhöhtem Druck wie beispielsweise 1,01 bis 2 atm arbeiten.

[0069] Als pH-Wert kann man zu Beginn der erfindungsgemäßen Behandlung pH-Werte im Bereich von 4 bis 8, bevorzugt 4,5 bis 8 einstellen. Am Ende der erfindungsgemäßen Behandlung kann man den pH-Wert durch Zugabe einer Säure, beispielsweise Ameisensäure, auf einen pH-Wert von 3 bis 5 absenken.

[0070] Die erfindungsgemäße Behandlung ist im Allgemeinen nach einer Zeit von 20 Minuten bis 24 Stunden, bevorzugt 30 Minuten bis 12 Stunden, beendet. Wenn man die Behandlung wiederhol durchführt, so spricht man im Rahmen der vorliegenden Erfindung von erfindungsgemäßen Behandlungsschritten.

[0071] Die Menge der erfindungsgemäß verwendeten Formulierung kann 0,1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 15 Gew.-% betragen, bezogen auf das Falzgewicht der zu behandelnden Leder bzw. das Nassgewicht der zu behandelnden Pelze.

[0072] Während der erfindungsgemäßen Behandlung kann man der Flotte übliche Lederfarbstoffe zusetzen. Beispielfhaft seien saure, substantive oder basische Anilinfarbstoffe in Betracht, die in gerbereiüblichen Mengen eingesetzt werden können.

[0073] Wünscht man die erfindungsgemäße Behandlung während der Nachgerbung durchzuführen, so kann man mit beliebigen in der Gerberei üblichen Gerbstoffen, beispielsweise Mineralgerbstoffen, insbesondere Chromgerbstoffen, oder Polymergerbstoffen, Syntanen, Harzgerbstoffen, vegetabilen Gerbstoffen oder Kombinationen aus den vorgenannten Gerbstoffen

Während der erfindungsgemäßen Behandlung kann man organische Lösemittel wie beispielsweise Alkohole zusetzen.

Vorzugsweise arbeitet man jedoch ohne Zusatz von organischen Lösemitteln.

[0074] Die erfindungsgemäße Behandlung kann durch eine Nachbehandlung mit in der Gerberei üblichen Gerbstoffen, beispielsweise Mineralgerbstoffen, insbesondere Chromgerbstoffen, oder mit Polymergerbstoffen, Syntanen, Harzgerbstoffen, vegetabilen Gerbstoffen oder Kombinationen aus den vorgenannten Gerbstoffen ergänzt werden.

[0075] Im Anschluss an die erfindungsgemäße Behandlung kann man die erfindungsgemäß erhaltenen Leder bzw. Pelzfelle wie gerbereitechnisch üblich aufarbeiten.

[0076] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Leder, hergestellt nach dem erfindungsgemäßen Verfahren. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Leder zeichnen sich durch sehr gute Gebrauchseigenschaften aus, beispielsweise durch sehr gute Hydrophobie, sehr guten Griff und hervorragend egale Färbung.

[0077] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Leder zur Herstellung von Bekleidungsstücken, beispielsweise Jacken, Mänteln, Schuhen und insbesondere Stiefeln. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Leder zur Herstellung von Möbeln und Möbelteilen, beispielsweise Ledersofas, Ledersesseln, Armlehnen für Stühle, Sessel oder Sofas oder Bänke. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Leder zur Herstellung von Autoteilen, beispielsweise Autositzen, Teilen von Armaturenbrettern und Innenverkleidungsteilen, beispielsweise in Autotüren.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Pelzfelle, behandelt nach dem erfindungsgemäßen Verfahren.

[0078] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Formulierungen, enthaltend

1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Formulierung, eines Gemisches von Polysiloxanen, enthaltend

10 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das Gemisch, an einem oder mehreren Carboxylgruppen-haltigen Polysiloxanen,

90 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gemisch, an einem oder mehreren Carboxylgruppen-freien Polysiloxanen,

sowie 3 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 20 und besonders bevorzugt 8 bis 18 Gew.-%, bezogen auf die Formulierung, mindestens eines Emulgators.

, die dadurch gekennzeichnet sind, dass es sich bei den Carboxylgruppen-haltigen Polysiloxanen um solche Polysiloxane handelt, welche die Strukturelemente der Formeln I, II und optional III a und III b enthalten und dass die Carboxylgruppen-freien Polysiloxane aus Strukturelementen der oben bezeichneten Formeln I sowie optional III a, III b und/oder IV a aufgebaut sind.

[0079] Die Strukturelemente der Formeln I, II, III a und III b sind wie oben stehend definiert.

[0080] Die in erfindungsgemäßen Formulierungen enthaltenen Carboxylgruppen-haltigen Polysiloxane können wei-

terhin Strukturelemente der allgemeinen Formeln IV a und IV b enthalten.

[0081] Als Emulgatoren in den erfindungsgemäßen Formulierungen können im Prinzip alle in wässrigen Systemen oberflächenaktiven Verbindungen genannt werden, die nichtionischer, anionischer, kationischer oder auch zwitterionischer Natur sein können.

[0082] Besonders gut geeignete Emulgatoren sind N-acylierte Aminosäurederivate beispielsweise der Formel V, in denen die Variablen wie oben stehend definiert sind.

[0083] Andere gut geeignete Emulgatoren sind Schwefel-haltige Emulgatoren.

[0084] Als Schwefel-haltige Emulgatoren in den erfindungsgemäßen Formulierungen können im Prinzip alle Schwefel-haltigen in wässrigen Systemen oberflächenaktiven Verbindungen genannt werden, die nichtionischer, anionischer, kationischer oder auch zwitterionischer Natur sein können.

[0085] Besonders gut geeignete Emulgatoren sind Schwefel-haltige Verbindungen beispielsweise der Formel VI, in denen die Variablen wie oben stehend definiert sind.

[0086] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Formulierungen um solche Formulierungen, die dadurch gekennzeichnet sind, dass sie 10 bis 70 Gew.-%, bezogen auf die Formulierung, mindestens einer weiteren hydrophoben Verbindung enthalten.

[0087] Bei weiteren hydrophoben Verbindungen handelt es sich in einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung um eine Kombination von mindestens einem natürlichen, bei Zimmertemperatur festen oder flüssigen Triglycerid und einem Paraffingemisch.

[0088] Die erfindungsgemäßen Formulierungen können einen pH-Wert von 7 oder mehr aufweisen. Vorzugsweise weisen sie einen pH-Wert im Bereich von 7 bis maximal 10 auf.

[0089] Bei den erfindungsgemäßen Formulierungen kann es sich vorzugsweise um wässrige Formulierungen mit einem Feststoffgehalt von bis zu 50 Gew.-% handeln, bezogen auf die gesamte Formulierung.

[0090] Die erfindungsgemäßen Formulierungen weisen eine sehr gute Lagerstabilität auf. Außerdem lassen sich die erfindungsgemäßen Formulierungen ausgezeichnet im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzen.

[0091] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Formulierungen, im Folgenden auch erfindungsgemäßes Herstellverfahren genannt. Das erfindungsgemäße Herstellungsverfahren lässt sich im Allgemeinen so durchführen, dass man die Komponenten Carboxylgruppen-freies Polysiloxan, Carboxylgruppen-haltiges Polysiloxan und einen oder mehrerer Emulgatoren sowie gegebenenfalls hydrophobe Verbindung oder hydrophobe Verbindungen miteinander mischt. Die Reihenfolge der Zugabe der einzelnen Komponenten ist nicht kritisch. Das kann beispielsweise durch einfaches Verrühren der Komponenten geschehen, beispielsweise mit einem Mixer oder einem Ultra-Thurax-Rührer. In einigen Fällen erfolgt eine weitere Homogenisierung, z.B. mit einem Spalthomogenisator. Besonders lagerstabile erfindungsgemäße Formulierungen erhält man, wenn man eine weitere Homogenisierung durchführt.

[0092] Die Erfindung wird durch Beispiele erläutert.

1. Herstellung erfindungsgemäßer Formulierungen 1.1 bis 1.4 aus Carboxylgruppen-haltigem Polysiloxan, Carboxylgruppen-freiem Polysiloxan, Emulgator und hydrophoben Stoffen

[0093] In einem Becherglas wurden bei Zimmertemperatur die unten aufgeführten Komponenten gemäß Tabelle 1 verrührt.

[0094] Carboxylgruppen-haltiges Polysiloxan "PS 1": alle R^1 sind CH_3 , A^1 : $-(CH_2)_{10}-$, Z^1 : Einfachbindung, kinematische Viskosität v im Bereich 500 - 850 mm^2/s , bestimmt bei Zimmertemperatur, Molekulargewicht M_n : 10.000 g/mol, im statistischen Mittel 127 Strukturelemente I und 2 bis 3 Strukturelemente II pro Molekül, Strukturelemente II sind statistisch verteilt.

[0095] Carboxylgruppen-freies Polysiloxan "PS 2": alle R^1 sind CH_3 , kinematische Viskosität v von 350 mm^2/s , bestimmt bei Zimmertemperatur, Molekulargewicht M_n : 7.500 g/mol.

[0096] Emulgator: N-Oleylsarcosin als Natriumsalz, kommerziell erhältlich bei BASF Aktiengesellschaft.

[0097] Natives Triglycerid: Lipodermöl, ein Rinderklauenöl.

[0098] Synthetisches Öl: Paraffingatsch 36/38, kommerziell erhältlich bei Shell und bei Total-Fina.

[0099] Es wurden die erfindungsgemäßen Formulierungen 1.1. bis 1.4 sowie für Vergleichsexperimente die Formulierungen V 1.5 und V 1.6 hergestellt. Die Zusammensetzung der Formulierungen geht aus Tabelle 1 hervor.

[0100] Zur Qualitätskontrolle von den so erhaltenen Emulsionen 10 ml entnommen und mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt. Es entstanden über Nacht lagerstabile Emulsionen.

EP 1 597 402 B1

Tabelle 1

Komponente	1.1	1.2	1.3	1.4	V 1.5	V 1.6
PS 1 [g]	5,0	5,0	5,0	5,0	10,0	-
PS 2 [g]	10,0	5,0	5,0	5,0	-	10,0
N-Oleylsarcosin [g]	12,9	10,0	10,0	17,0	12,9	10,0
Triglycerid [g]	15,3	15,0	10,0	13,0	12,5	17,0
NaOH [g]	1,5	1,3	1,2	2,0	1,5	1,5
Paraffingatsch [g]	15,3	15,0	18,8	8,0	15,3	13,0
Wasser [ml]	45,0	51,3	50,0	50,0	50,0	50,0
pH-Wert	8,5	8,5	8,0	9,0	8,5	8,5

Beispiele 2: Behandlung von Leder

Beispiel 2.1 Behandlung von Leder mit den erfindungsgemäßen Formulierungen 1.1

[0101] Es wurde nach der folgenden allgemeinen Rezeptur vorgegangen.

[0102] Die Angaben in Gew.-% beziehen sich jeweils auf das Falzgewicht, wenn nicht anders angegeben. Bei allen Operationen wurde das Fass etwa 10 mal pro Minute gedreht, wenn nicht anders angegeben.

[0103] In einem drehbaren 50-l-Fass mit Einbauten wurden 2,5 kg Chrom-gegerbtes Rindsleder (wet blue) mit einer Falzstärke von 2,5 mm mit 100 Gew.-% Wasser, 3 Gew.-% Natriumformiat und 1 Gew.-% MgO versetzt. Nach 15 Minuten wurden 0,6 Gew.-% NaHCO₃ zugegeben und bei 35°C über eine Zeitdauer von 150 Minuten entsäuert, so dass sich ein pH-Wert von 4,8 einstellte.

[0104] Anschließend wurde das Leder mit 3 Gew.-% mit den folgenden charakteristischen Daten versetzt: 30 Gew.-%ige wässrige, mit NaOH teilneutralisierte Polymerlösung; Homopolymer der Methacrylsäure, M_n ca. 10.000; K-Wert nach Fikentscher: 12, Viskosität der 30 Gew.-% Lösung: 65 mPa·s (DIN EN ISO 3219, 23°C), pH-Wert 5,1. Es wurde 30 Minuten nachgegerbt.

[0105] Im ersten Behandlungsschritt wurde 2 Gew.-% Formulierung 1.1 zugegeben und weitere 30 Minuten gewalkt. Anschließend wurden innerhalb von 10 Minuten 3 Gew.-% des Vegetabilgerbstoffs Mimosaeextrakt und 2 Gew.-% des Lederfarbstoffs Luganil® Black NT, kommerziell erhältlich bei BASF Aktiengesellschaft. Außerdem wurden 2 Gew.-% des Harzgerbstoffs Relugan® D, kommerziell erhältlich bei BASF Aktiengesellschaft, 3 Gew.-% des Vegetabilgerbstoffs Chestnut® und 3 Gew.-% des Syntans Basyntan SL® zugegeben, kommerziell erhältlich bei BASF Aktiengesellschaft. Die Behandlung wurde über einen Zeitraum von einer Stunde fortgesetzt.

[0106] Im zweiten Behandlungsschritt wurden weiter 7,5 Gew.-% Formulierung 1.1 zugesetzt und bei einem pH-Wert von 4,7 über 12 Stunden weiter gewalkt.

[0107] Anschließend wurden 100 Gew.-% Wasser mit einer Temperatur von etwa 70°C zugegeben, so dass sich eine Temperatur von 50°C einstellte, und mit Ameisensäure portionsweise über einen Zeitraum von 80 Minuten ein pH-Wert von 3,6 eingestellt.

[0108] Die Flotte wurde abgelassen, das Leder zweimal mit je 200 Gew.-% Wasser mit einer Temperatur von 40°C gewaschen. Anschließend wurde der Top mit 100 Gew.-% Wasser versetzt und bei einer Temperatur von 40°C mit einer Mischung aus 0,2 Gew.-% Leather Black VM und 0,3 Gew.-% des Lederfarbstoffs Luganil® Black AS, kommerziell erhältlich bei BASF Aktiengesellschaft, sowie 0,2 Gew.-% Ameisensäure bei einem pH-Wert von 3,6 die Topfärbung durchgeführt. Anschließend wurde die Flotte abgelassen, mit 100 Gew.-% Wasser versetzt und mit 3 Gew.-% Cr(III)-Sulfat bei einem pH-Wert von 3,5 behandelt.

[0109] Schließlich wurde zweimal mit Wasser gewaschen, getrocknet und gerbereiüblich aufgearbeitet. Man erhielt das erfindungsgemäße Leder 3.1.

[0110] Die Eigenschaften der erhaltenen Leder gehen aus Tabelle 2 hervor.

Beispiel 2.2

[0111] Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch wurde im ersten und im zweiten Behandlungsschritt jeweils Formulierung 1.2 statt 1.1 eingesetzt. Man erhielt das erfindungsgemäße Leder 3.2.

Beispiel 2.3

[0112] Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch wurde im ersten und im zweiten Behandlungsschritt jeweils Formulierung 1.3 statt 1.1 eingesetzt. Man erhielt das erfindungsgemäße Leder 3.3.

Beispiel 2.4

[0113] Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch wurde im ersten und im zweiten Behandlungsschritt jeweils Formulierung 1.4 statt 1.1 eingesetzt. Man erhielt das erfindungsgemäße Leder 3.4.

Vergleichsbeispiel V 2.5

[0114] Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch wurde im ersten und im zweiten Behandlungsschritt jeweils Formulierung 1.5 statt 1.1 eingesetzt. Man erhielt die Vergleichs-Lederprobe V 3.5.

Vergleichsbeispiel V 2.6

[0115] Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch wurde im ersten und im zweiten Behandlungsschritt jeweils Formulierung 1.6 statt 1.1 eingesetzt. Man erhielt die Vergleichs-Lederprobe V 3.6.

Tabelle 2 Eigenschaften der erfindungsgemäßen Leder und der in den Vergleichsversuchen erhaltenen Leder

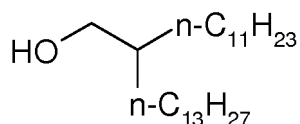
Leder bzw. Vergleichs-Lederprobe	3.1	3.2	3.3	3.4	V 3.5	V 3.6
Maesertest	18.000 26.000	15.000 12.000	15.000 17.000	15.000 18.000	7600 8700	400 700
Statische Wasseraufnahme nach 2 Stunden	18	20	19	22	21	27
Färbung	3	3,5	3,5	5,5	4 (Schatten)	4 (Schatten)

[0116] Die Maesermessungen wurden mit einem Maesertester nach ASTM D 2099 jeweils als Doppelbestimmungen durchgeführt. Die statische Wasseraufnahme wurde bei 15% Stauchung durchgeführt und in Gew.-% angegeben, bezogen auf das fertige Leder. Die Färbung wurde durch optische Inspektion durch ein Probandenteam beurteilt. Die Bewertungen erfolgte mit Noten wie in der Schule: 1 (sehr gut) bis 6 (ungenügend)

4. Herstellung Schwefel-haltiger Emulgatoren

4.1. Herstellung des Schwefel-haltigen Emulgators E 4.1

[0117] In einem 1000-ml-Dreihalskolben, ausgerüstet mit Rührer, Innenthermometer und Rückflusskühler wurden unter Ausschluss von Feuchtigkeit 115 g (0,3 mol) des verzweigten Alkohols der Formel VIII.1



vorgelegt und im Ölbad auf 100°C erwärmt. Unter Rühren wurden dann 29,4 g (0,3 mol) Maleinsäureanhydrid eingetragen und die so erhältliche Mischung 5 Stunden bei 100°C gerührt.

[0118] Der so erhältliche Monoester wurde auf 40°C abgekühlt und in 210 ml Wasser eingerührt, durch Zusatz von 17 g (0,21 mol) 50 Gew.-% wässriger NaOH teilneutralisiert und die erhaltene Mischung auf 80°C erwärmt. Danach wurden unter Rühren 28,5 g Natriumdisulfit zugefügt und die Mischung bei 80°C über einen Zeitraum von 6 Stunden weitergerührt. Anschließend wurde auf 40°C abgekühlt.

4.2. Herstellung des Schwefel-haltigen Emulgators E 4.2

[0119] Es wurde wie oben stehend vorgegangen, jedoch wurde statt 115 g des verzweigten Alkohols VIII.1. 148,9 g (0,3 Äquivalente, berechnet aus der OH-Zahl) Oxodicköl 135 eingesetzt.

5. Herstellung einer erfindungsgemäßen Formulierung 5.1 unter Verwendung von Carboxylgruppen-haltigem Polysiloxan, Carboxylgruppen-freiem Polysiloxan, Schwefel-haltigem Schwefel-haltigem Emulgator E 4.1. und hydrophoben Stoffen

[0120] In einem Becherglas wurden bei Zimmertemperatur die unten aufgeführten Komponenten gemäß Tabelle 1 mit einem Mixer verrührt.

[0121] Carboxylgruppen-haltiges Polysiloxan "PS 1": alle $R^1 = CH_3$, $A^1: -(CH_2)_{10}-$, Z^1 : Einfachbindung, kinematische Viskosität v im Bereich 500 - 850 mm^2/s , bestimmt bei Zimmertemperatur, Molekulargewicht M_n : 10.000 g/mol, im statistischen Mittel 127 Strukturelemente I und 2 bis 3 Strukturelemente II pro Molekül, Strukturelemente II statistisch verteilt.

[0122] Carboxylgruppen-freies Polysiloxan "PS 2": alle $R^1 = CH_3$, kinematische Viskosität v von 350 mm^2/s , bestimmt bei Zimmertemperatur, Molekulargewicht M_n : 7.500 g/mol.

Emulgator E 4.1.

[0123]

Natives Triglycerid: Lipodermöl, ein Rinderklauenöl.

Synthetisches Öl: Paraffingatsch 36/38, kommerziell erhältlich bei Shell und bei Total-Fina.

[0124] Anschließend wurde die so erhältliche Mischung mit Hilfe eines Spalthomogenisators SHL 105 der Fa. Brau und Luebbe homogenisiert, wobei ein Druck von 150 bar und eine Temperatur von 50°C gewählt wurde.

[0125] Es wurde die erfindungsgemäße Formulierung 5.1 erhalten.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Formulierungen 5.2 und 5.3 und der Vergleichsformulierungen V 5.4 bis V 5.5 wurde analog vorgegangen, jedoch wurden jeweils Zusammensetzungen gemäß Tabelle 3 gewählt. Die Zusammensetzung der Formulierungen geht aus Tabelle 3 hervor.

[0126] Zur Qualitätskontrolle von den so erhaltenen Emulsionen jeweils 10 ml entnommen und mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt. Es entstanden Emulsionen, die über Nacht lagerstabil waren.

Tabelle 3

Formulierung	5.1	5.2	5.3	V 5.4	V 5.5
PS 1 [g]	1,0	2,0	0,5	-	4,0
PS 2 [g]	3,0	2,0	3,5	4,0	-
Schwefel-haltiger Emulgator E 4.1 [g]	25	25	25	25	25
Oxoöl 135 [g]	17	17	17	17	17
Weißöl [g]	11,5	11,5	11,5	11,5	11,5
Vollentsalztes Wasser [ml]	42,5	42,5	42,5	42,5	42,5
pH-Wert	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5

[0127] Für Beispiel 5.6 wurde Beispiel 5.1 wiederholt, jedoch mit 25 g Schwefel-haltigem Emulgator E 4.2 statt E 4.1.

Beispiele 6: Behandlung von Leder

Beispiel 6.1 Behandlung von Leder mit erfindungsgemäßer Formulierung 5.1

[0128] Es wurde nach der folgenden allgemeinen Rezeptur vorgegangen.

Die Angaben in Gew.-% beziehen sich jeweils auf das Falzgewicht, wenn nicht anders angegeben. Bei allen Operationen wurde das Fass etwa 10 mal pro Minute gedreht, wenn nicht anders angegeben.

[0129] In einem drehbaren 50-l-Fass mit Einbauten wurden 2,5 kg Chrom-gegerbtes Rindsleder (wet blue) mit einer Falzstärke von 2,5 mm mit 100 Gew.-% Wasser, 3 Gew.-% Natriumformiat und 1 Gew.-% MgO versetzt. Nach 15 Minuten wurden 0,6 Gew.-% NaHCO₃ zugegeben und bei 35°C über eine Zeitdauer von 150 Minuten entsäuert, so dass sich ein pH-Wert von 4,8 einstellte.

[0130] Anschließend wurde das Leder mit 3 Gew.-% Polymerisat mit den folgenden charakteristischen Daten versetzt: 30 Gew.-%ige wässrige, mit NaOH teilneutralisierte Polymerlösung; Homopolymer der Methacrylsäure, M_n ca. 10.000; K-Wert nach Fikentscher: 12, Viskosität der 30 Gew.-% Lösung: 65 mPa·s (DIN EN ISO 3219, 23°C), pH-Wert 5,1.

[0131] Es wurde 30 Minuten nachgegerbt.

[0132] Im ersten Behandlungsschritt wurde 10 Gew.-% Formulierung 5.1 zugegeben und weitere 30 Minuten gewalkt. Anschließend wurden innerhalb von 10 Minuten 3 Gew.-% des Vegetabilgerbstoffs Mimosaeextrakt und 2 Gew.-% des Lederfarbstoffs Luganil® Black NT, kommerziell erhältlich bei BASF Aktiengesellschaft. Außerdem wurden 2 Gew.-% des Harzgerbstoffs Relugan® D, kommerziell erhältlich bei BASF Aktiengesellschaft, 3 Gew.-% des Vegetabilgerbstoffs Chestnut® und 3 Gew.-% des Sulfongerbstoffs aus EP-B 0 459 168, Beispiel K1 zugegeben. Die Behandlung wurde über einen Zeitraum von einer Stunde fortgesetzt.

[0133] Im zweiten Behandlungsschritt wurden weitere 7,5 Gew.-% Formulierung 5.1 zugesetzt und bei einem pH-Wert von 4,7 über 12 Stunden weiter gewalkt.

[0134] Anschließend wurden 100 Gew.-% Wasser mit einer Temperatur von etwa 70°C zugegeben, so dass sich eine Temperatur von 50°C einstellte, und mit Ameisensäure portionsweise über einen Zeitraum von 80 Minuten ein pH-Wert von 3,6 eingestellt.

[0135] Die Flotte wurde abgelassen, das Leder zweimal mit je 200 Gew.-% Wasser mit einer Temperatur von 40°C gewaschen. Anschließend wurde der Top mit 100 Gew.-% Wasser versetzt und bei einer Temperatur von 40°C mit einer Mischung aus 0,2 Gew.-% Leather Black VM und 0,3 Gew.-% des Lederfarbstoffs Luganil® Black AS, kommerziell erhältlich bei BASF Aktiengesellschaft, sowie 0,2 Gew.-% Ameisensäure bei einem pH-Wert von 3,6 die Topfärbung durchgeführt. Anschließend wurde die Flotte abgelassen, mit 100 Gew.-% Wasser versetzt und mit 3 Gew.-% Cr(III)-Sulfat bei einem pH-Wert von 3,5 behandelt.

[0136] Schließlich wurde zweimal mit Wasser gewaschen, getrocknet und gerbereiüblich aufgearbeitet. Man erhielt das erfindungsgemäße Leder 6.1.

[0137] Die Eigenschaften der erhaltenen Leder gehen aus Tabelle 4 hervor.

Beispiele 6.2, 6.5 und Vergleichsbeispiele V 6.3 bis V 6.4

[0138] Beispiel 6.1 wurde wiederholt, jedoch wurde im ersten und im zweiten Behandlungsschritt jeweils Formulierung 5.2 bis 5.3, V 5.4 bzw. V 5.5 statt 5.1 eingesetzt. Man erhielt das erfindungsgemäße Leder 6.2 bis 6.3 bzw. die Vergleichs-Lederproben V 6.4 bzw. V 6.5.

Tabelle 4 Eigenschaften der erfindungsgemäßen Leder und der in den Vergleichsversuchen erhaltenen Vergleichs-Lederproben

Leder bzw. Vergleichs-Lederprobe	6.1	6.2	6.3	V6.4	V6.5
Eingesetzte Formulierung	5.1	5.2	5.3	V5.4	V5.5
Bally-Penetrometer Wasserdurchtritt nach [min]	120	130	60	40	110
Statische Wasseraufnahme nach 6 Stunden [Gew.-%]	29 32	28 29	30 32	34 39	30 28
Färbung	3	3,5	3	4	5

[0139] Die Maesermessungen und die Wasseraufnahme wurden wie oben stehend durchgeführt.

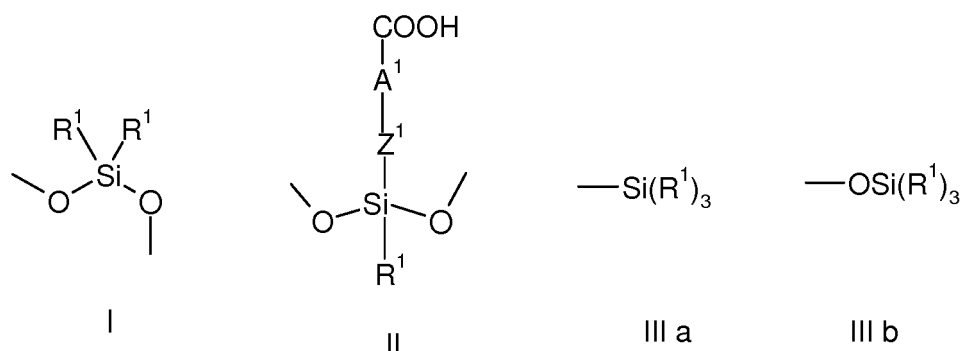
Patentansprüche

- Verfahren zur Hydrophobierung von Leder und Pelzfellen, **dadurch gekennzeichnet, dass** man Leder oder Pelzfelle vor, während oder nach der Nachgerbung mit einer oder mehreren Formulierungen behandelt, enthaltend 1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Formulierung, eines Gemisches von Polysiloxanen, enthaltend 10 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das Gemisch, an einem oder mehreren Carboxylgruppen-haltigen Polysiloxanen, 90 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gemisch, an einem oder mehreren Carboxylgruppen-freien Polysiloxanen,

und 3 bis 25 Gew.-%, bezogen auf die Formulierung, mindestens eines Emulgators

wobei

es sich bei den Carboxylgruppen-haltigen Polysiloxanen um solche Polysiloxane handelt, die Strukturelemente der Formeln I, II und optional III a und III b



enthalten, in denen die Variablen wie folgt definiert sind:

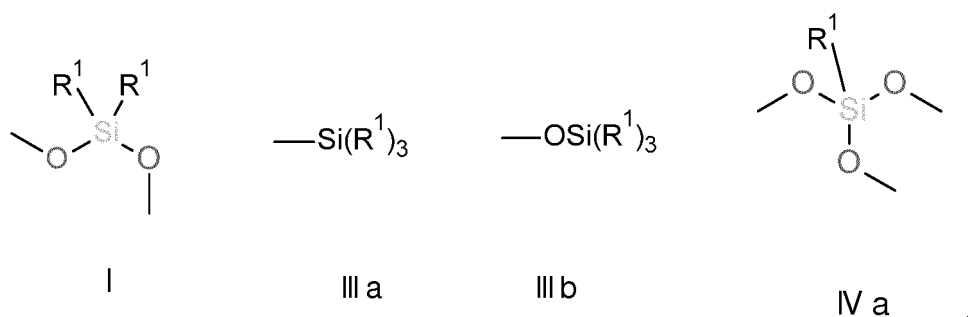
R¹ ist gleich oder verschieden und unabhängig voneinander Wasserstoff, Hydroxyl, C₁-C₄-Alkyl, C₆-C₁₄-Aryl, C₁-C₄-Alkoxy, Amino, Mono- C₁-C₄-Alkyl-amino, Di-C₁-C₄-Alkylamino, oder Z¹-A¹-COOH;

A¹ gleich oder verschieden und lineares oder verzweigtes C₅-C₂₅-Alkylen,

Z¹ eine direkte Bindung, Sauerstoff oder eine Amino-, Carbonyl-, Amido- oder Estergruppe bedeutet

und wobei

das oder die Carboxylgruppen-freien Polysiloxane linear oder cyclisch oder verzweigt sind und aus Strukturelementen der Formeln I sowie optional IIIa, IIIb und/oder IVa aufgebaut sind,



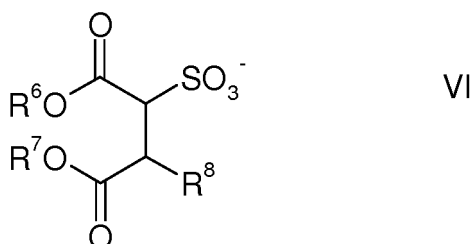
worin R¹ gleich oder verschieden und unabhängig voneinander Wasserstoff, Hydroxyl, C₁-C₄-Alkyl, C₆-C₁₄-Aryl, C₁-C₄-Alkoxy ist,

wobei

- lineare Carboxylgruppen-freie Polysiloxane aus Strukturelementen der Formeln I, IIIa und/ oder IIIb bestehen,
- cyclische Carboxylgruppen-freie Polysiloxane aus Strukturelementen der Formel I bestehen,
- verzweigte Carboxylgruppen-freie Polysiloxane aus Strukturelementen der Formeln I, IVa, IIIa und/ oder IIIb bestehen,

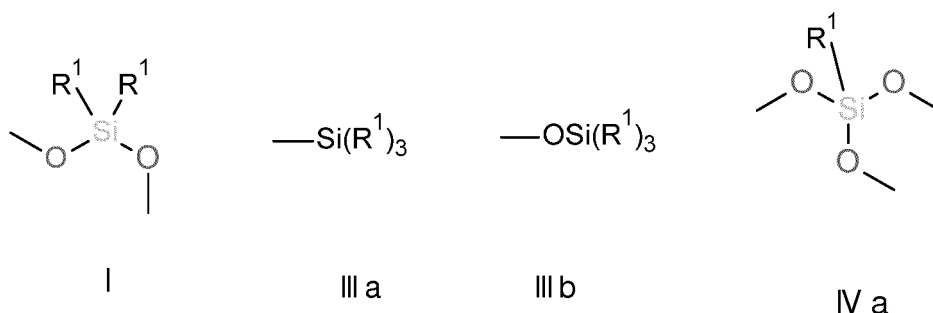
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Formulierung 10 bis 70 Gew.-%, bezogen auf die Formulierung, mindestens einer weiteren hydrophoben Verbindung enthält.
3. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei mindestens einem Emulgator um eine N-acylierte Aminosäure handelt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei mindestens einem Emulgator um einen Schwefel-haltigen Emulgator handelt.

5. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei mindestens einem Schwefel-haltigen Emulgator um eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel VI handelt



wobei die Variablen wie folgt definiert sind

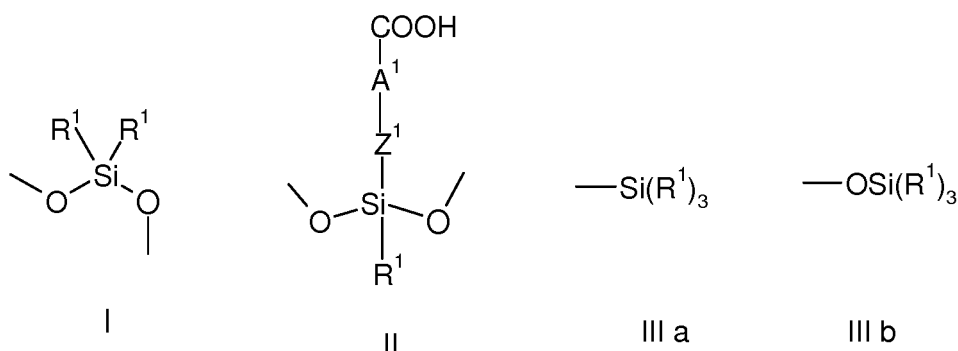
- R^6, R^7 gleich oder verschieden und gewählt aus Wasserstoff, $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ -Alkyl und $\text{C}_6\text{-C}_{14}$ -Aryl
 R^8 $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl oder Wasserstoff.
6. Verfahren nach Ansprüche 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei der weiteren hydrophoben Verbindung um eine Kombination von mindestens einem natürlichen bei Raumtemperatur festen oder flüssigen Triglycerid und einem Paraffingemisch handelt.
7. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** man die Behandlung bei pH-Werten im Bereich von 4 bis 9 durchführt.
8. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** man die Behandlung bei Temperaturen im Bereich von 20 bis 65°C durchführt.
9. Leder, hergestellt nach einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8.
10. Verwendung von Leder nach Anspruch 9 zur Herstellung von Bekleidungs-stücken, Möbeln oder Autoteilen.
11. Pelzfelle, hergestellt nach einem der Ansprüche 1 bis 8.
12. Formulierungen, enthaltend
 1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Formulierung, eines Gemisches von Polysiloxanen, bestehend aus
 10 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das Gemisch, an einem oder mehreren Carboxylgruppen-haltigen Polysiloxanen,
 90 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gemisch, an einem oder mehreren Carboxylgruppen-freien Polysiloxanen,
 3 bis 25 Gew.-%, bezogen auf die Formulierung, mindestens eines Emulgators,
 wobei das oder die Carboxylgruppen-freien Polysiloxane linear oder cyclisch oder verzweigt sind und aus Strukturelementen der Formeln I sowie optional IIIa, IIIb und/oder IVa aufgebaut sind,



worin R^1 gleich oder verschieden und unabhängig voneinander Wasserstoff, Hydroxyl, $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl, $\text{C}_6\text{-C}_{14}$ -Aryl, $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkoxy ist, wobei

- lineare Carboxylgruppen-freie Polysiloxane aus Strukturelementen der Formeln I, IIIa und/ oder IIIb bestehen,
- cyclische Carboxylgruppen-freie Polysiloxane aus Strukturelementen der Formel I bestehen,
- verzweigte Carboxylgruppen-freie Polysiloxane aus

Strukturelementen der Formeln I, IVa, IIIa und/ oder IIIb bestehen, und wobei die Strukturelemente so angeordnet sind, dass Si-O-Si-O-Ketten gebildet werden und wobei es sich bei den Carboxylgruppen-haltigen Polysiloxanen um solche Polysiloxane handelt, die Strukturelemente der Formeln I, II und optional III a und III b



enthalten, in denen die Variablen wie folgt definiert sind:

R¹ ist gleich oder verschieden und unabhängig voneinander Wasserstoff, Hydroxyl, C₁-C₄-Alkyl, C₆-C₁₄-Aryl, C₁-C₄-Alkoxy, Amino, Mono- C₁-C₄-Alkyl-amino, Di-C₁-C₄-Alkylamino, oder Z¹-A¹-COOH;
 A¹ gleich oder verschieden und lineares oder verzweigtes C₅-C₂₅-Alkylen,
 Z¹ eine direkte Bindung, Sauerstoff oder eine Amino-, Carbonyl-, Amido- oder Estergruppe bedeutet

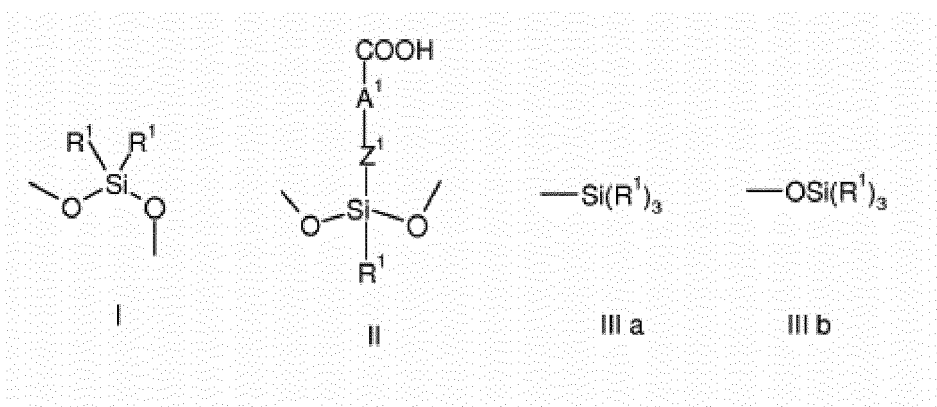
13. Formulierungen nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie 10 bis 70 Gew.-%, bezogen auf die Formulierung, mindestens einer weiteren hydrophoben Verbindung enthalten.

14. Formulierungen nach einem der Ansprüche 12 bis 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei weiteren hydrophoben Verbindungen um eine Kombination von mindestens einem natürlichen, bei Zimmertemperatur festen oder flüssigen Triglycerid und einem Paraffingemisch handelt.

15. Verfahren zur Herstellung von Formulierungen nach einem der Ansprüche 12 bis 146 durch Mischen der Komponenten Carboxylgruppen-freies Polysiloxan, Carboxylgruppen-haltiges Polysiloxan und einem oder mehrerer Emulgatoren.

Claims

1. Method for hydrophobing leather and furskins, **characterised in that** leather or furskins are treated before, during or after the retanning process with one or more formulations containing 1 to 30 wt. %, in relation to the formulation, of a mixture of polysiloxanes containing
 10 to 90 wt. %, in relation to the mixture, of one or more carboxyl group-containing polysiloxanes,
 90 to 10 wt. %, in relation to the mixture, of one or more carboxyl group-free polysiloxanes,
 and 3 to 25 wt. % in relation to the formulation of emulsifier,
 wherein
 the carboxyl group-containing polysiloxanes comprise polysiloxanes that contain the structural elements of formulas I, II and optionally IIIa and IIIb



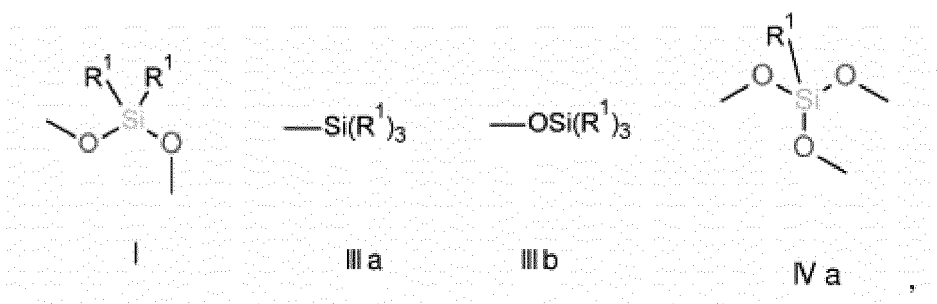
the variables of which are defined as follows:

R_1 are equal or different and independently of one another are hydrogen, hydroxyl, C_1 - C_4 -alkyl, C_6 - C_{14} -aryl, C_1 - C_4 -alkoxy, amino, mono- C_1 - C_4 -alkyl-amino, di- C_1 - C_4 -alkylamino or Z^1 - A^1 -COOH;

A^1 are equal or different and are a linear or branched C_5 - C_{25} -alkylene;

Z^1 is a direct bond, oxygen or an amino, carbonyl, amido or ester group and wherein

the carboxyl group-free polysiloxane(s) are linear or cyclic or branched and are formed of structural elements of formula I and optionally IIIa, IIIb and/or IVa



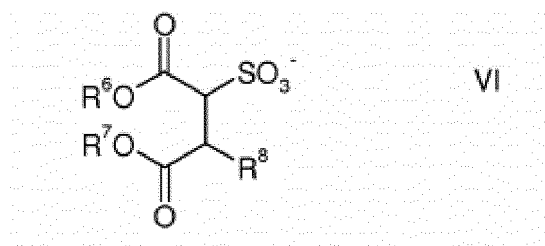
where R^1 are equal or different and independently of one another are hydrogen, hydroxyl, C_1 - C_4 -alkyl, C_6 - C_{14} -aryl, C_1 - C_4 -alkoxy, wherein

- linear carboxyl group-free polysiloxanes comprise structural elements of formulas I, IIIa and/or IIIb,

- cyclic carboxyl group-free polysiloxanes comprise structural elements of formula I,

- branched carboxyl group-free polysiloxanes comprise structural elements of formulas I, IVa, IIIa and/or IIIb.

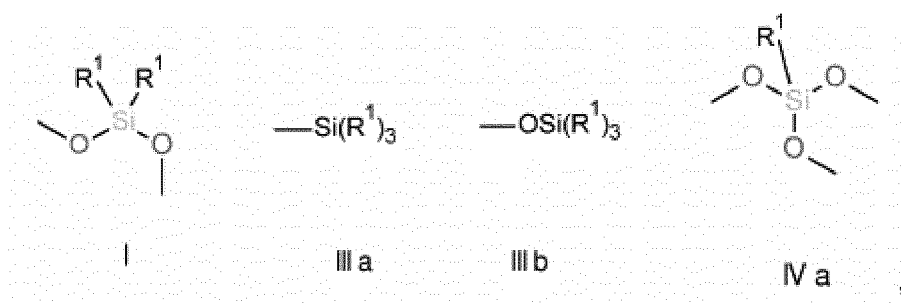
2. Method according to claim 1, **characterised in that** the formulation contains 10 to 70 wt. % in relation to the formulation of at least one further hydrophobic compound.
3. Method according to any one of the preceding claims, **characterised in that** the at least one emulsifier is an N-acylated amino acid.
4. Method according to any one of claims 1 to 2, **characterised in that** the at least one emulsifier is a sulphur-comprising emulsifier.
5. Method according to claim 4, **characterised in that** the at least one sulphur-containing emulsifier comprises one or more compounds of the general formula VI



wherein the variables are defined as follows:

R^6 , R^7 are equal or different and are selected from hydrogen, C_1 - C_{30} -alkyl and C_6 - C_{14} -aryl;
 R^8 is C_1 - C_4 -alkyl or hydrogen.

6. Method according to claim 2, **characterised in that** the further hydrophobic compound comprises a combination of at least one natural triglyceride that is solid or liquid at room temperature and a paraffin mixture.
7. Method according to any one of the preceding claims, **characterised in that** the treatment is carried out at a pH value in the range of 4 to 9.
8. Method according to any one of the preceding claims, **characterised in that** the treatment is carried out at temperatures in the range of 20 to 65°C.
9. Leather produced according to a method according to any one of claims 1 to 8.
10. Use of leather according to claim 9 for producing articles of clothing, furniture or car parts.
11. Furskin produced according to any one of claims 1 to 8.
12. Formulation containing
 - 1 to 20 wt. %, in relation to the formulation, of a mixture of polysiloxanes containing
 - 10 to 90 wt. %, in relation to the mixture, of one or more carboxyl group-containing polysiloxanes,
 - 90 to 10 wt. %, in relation to the mixture, of one or more carboxyl group-free polysiloxanes,
 - 3 to 25 wt. %, in relation to the formulation, of at least one emulsifier,
 wherein the carboxyl group-free polysiloxane(s) are linear or cyclic or branched and are formed of structural elements of formula I and optionally IIIa, IIIb and/or IVa,

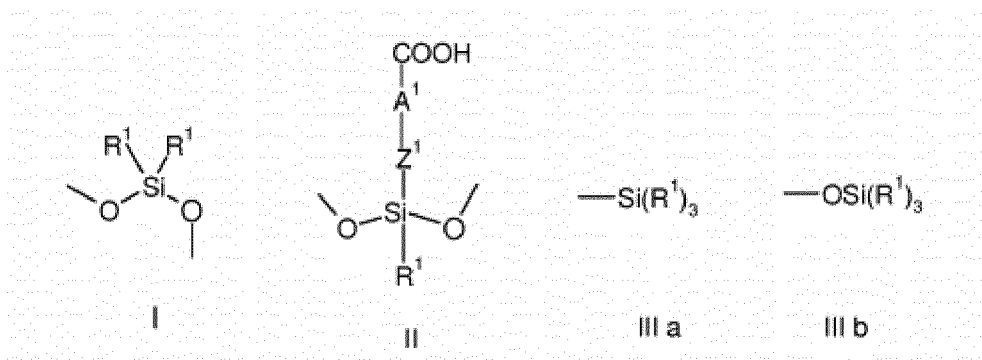


where R^1 are equal or different and independently of one another are hydrogen, hydroxyl, C_1 - C_4 -alkyl, C_6 - C_{14} -aryl, C_1 - C_4 -alkoxy, wherein

- linear carboxyl group-free polysiloxanes comprise structural elements of formulas I, IIIa and/or IIIb,
- cyclic carboxyl group-free polysiloxanes comprise structural elements of formula I,
- branched carboxyl group-free polysiloxanes comprise structural elements of formulas I, IVa, IIIa and/or IIIb,

and wherein the structural elements are arranged such that Si-O-Si-O chains are formed
 and wherein

carboxyl group-containing polysiloxanes comprise such polysiloxanes that contain the structural elements of formulas I, II and optionally IIIa and IIIb



in which the variables are defined as follows:

R_1 are equal or different and independently of one another hydrogen, hydroxyl, C_1 - C_4 -alkyl, C_6 - C_{14} -aryl, C_1 - C_4 -alkoxy, amino, mono- C_1 - C_4 -alkylamino, di- C_1 - C_4 -alkylamino or Z^1 - A^1 -COOH;

A^1 are equal or different and linear or branched C_5 - C_{25} -alkylene;

Z^1 is a direct bond, oxygen or an amino, carbonyl, amido or ester group.

13. Formulations according to claim 12, **characterised in that** they contain 10 to 70 wt. % in relation to the formulation of at least one further hydrophobic compound.

14. Formulations according to any one of claims 12 to 13, **characterised in that** the further hydrophobic compounds comprise a combination of at least one natural triglyceride that is solid or liquid at room temperature and a paraffin mixture.

15. Method for preparing formulations according to any one of claims 12 to 146 by mixing the components carboxyl group-free polysiloxane, carboxyl group-containing polysiloxane and one or more emulsifiers.

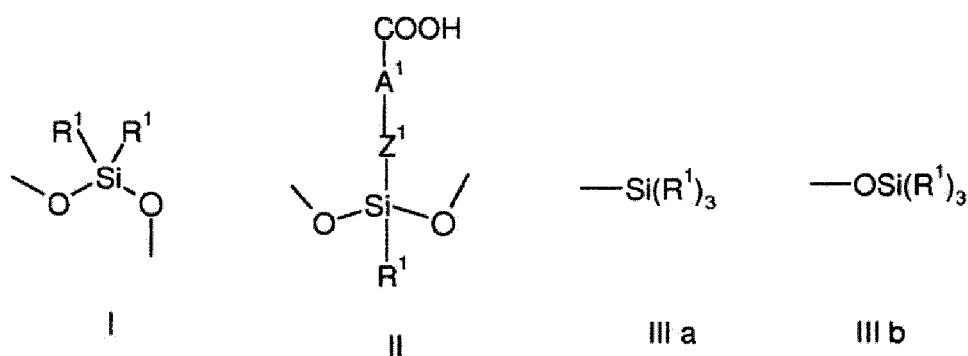
Revendications

1. Procédé d'imperméabilisation de cuirs et de fourrures, **caractérisé en ce que** l'on traite les cuirs ou les fourrures avant, pendant ou après le retannage avec une ou plusieurs formulations contenant 1 à 30 % en poids, par rapport à la formulation, d'un mélange de polysiloxanes contenant

10 à 90 % en poids, par rapport au mélange, d'un ou plusieurs polysiloxanes contenant des groupes carboxyle, 90 à 10 % en poids, par rapport au mélange, d'un ou plusieurs polysiloxanes sans groupes carboxyle, et 3 à 25 % en poids, par rapport à la formulation, d'au moins un émulsifiant

où

les polysiloxanes contenant des groupes carboxyle sont des polysiloxanes qui contiennent des éléments structuraux des formules I, II et éventuellement III a et III b



dans lesquels les variables sont définies comme suit :

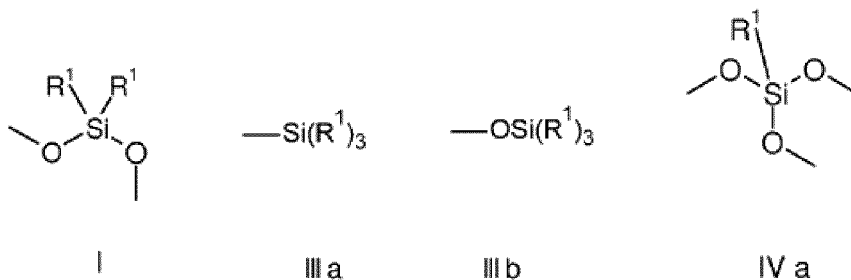
R¹ est identique ou différent et représente indépendamment les uns des autres l'hydrogène, hydroxyle, C₁-C₄-alkyle, C₆-C₁₄-aryle, C₁-C₄-alcoxy, amino, mono-C₁-C₄-alkyl-amino, Di-C₁-C₄-alkylamino ou Z¹-A¹-COOH ;

A¹ identique ou différent et représente C₅-C₂₅-alkylène linéaire ou ramifié,

Z¹ représente une liaison directe, l'oxygène ou un groupe amino, carbonyle, amido ou ester

et où

le ou les polysiloxanes sans groupes carboxyle sont linéaires ou cycliques ou ramifiés et sont construits à partir d'éléments structuraux des formules I et éventuellement IIIa, IIIb et/ou IVa,



où

R¹ est identique ou différent et représente indépendamment les uns des autres l'hydrogène, hydroxyle, C₁-C₄-alkyle, C₆-C₁₄-aryle, C₁-C₄-alcoxy,

où

- les polysiloxanes sans groupes carboxyle linéaires consistent en éléments structuraux des formules I, IIIa et/ou IIIb,

- les polysiloxanes sans groupes carboxyle cycliques consistent en éléments structuraux de formule I,

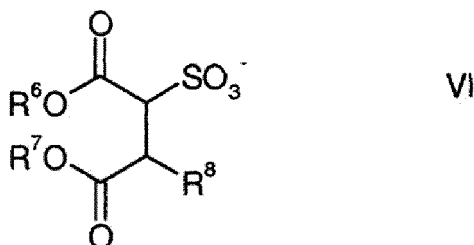
- les polysiloxanes sans groupes carboxyle ramifiés consistent en éléments structuraux des formules I, IVa, IIIa et/ou IIIb.

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la formulation contient 10 à 70 % en poids, par rapport à la formulation, d'au moins un autre composé hydrophobe.

3. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le au moins un émulsifiant est un acide aminé N-acylé.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 2, **caractérisé en ce que** le au moins un émulsifiant est un émulsifiant contenant du soufre.

5. Procédé selon la revendication 4, **caractérisé en ce que** le au moins un émulsifiant contenant du soufre est un ou plusieurs composés de formule générale VI



où les variables sont définies comme suit

R⁶, R⁷ sont identiques ou différents et sont choisis parmi l'hydrogène, C₁-C₃₀-alkyle et C₆-C₁₄-aryle

R⁸ est C₁-C₄-alkyle ou l'hydrogène.

6. Procédé selon la revendication 2, **caractérisé en ce que** l'autre composé hydrophobe est une combinaison d'au moins un triglycéride naturel solide ou liquide à la température ambiante et d'un mélange de paraffines.

7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'on réalise le traitement à des pH dans le domaine de 4 à 9.

8. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'on réalise le traitement à des températures dans le domaine de 20 à 65°C.

9. Cuirs, produits selon un procédé selon l'une des revendications 1 à 8.

10. Utilisation de cuirs selon la revendication 9 pour la production de pièces d'habillement, de meubles et de pièces d'automobiles.

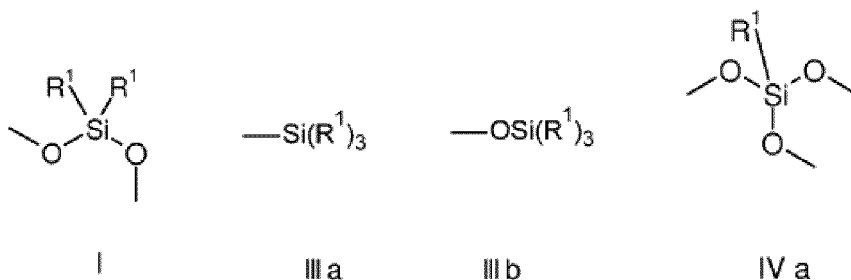
11. Fourrures, produites selon l'une des revendications 1 à 8.

12. Formulations, contenant

1 à 20 % en poids, par rapport à la formulation, d'un mélange de polysiloxanes consistant en 10 à 90 % en poids, par rapport au mélange, d'un ou plusieurs polysiloxanes contenant des groupes carboxyle, 90 à 10 % en poids, par rapport au mélange, d'un ou plusieurs polysiloxanes sans groupes carboxyle, 3 à 25 % en poids, par rapport à la formulation, d'au moins un émulsifiant

où

le ou les polysiloxanes sans groupes carboxyle sont linéaires ou cycliques ou ramifiés et sont construits à partir d'éléments structuraux des formules I et éventuellement IIIa, IIIb et/ou IVa,



où

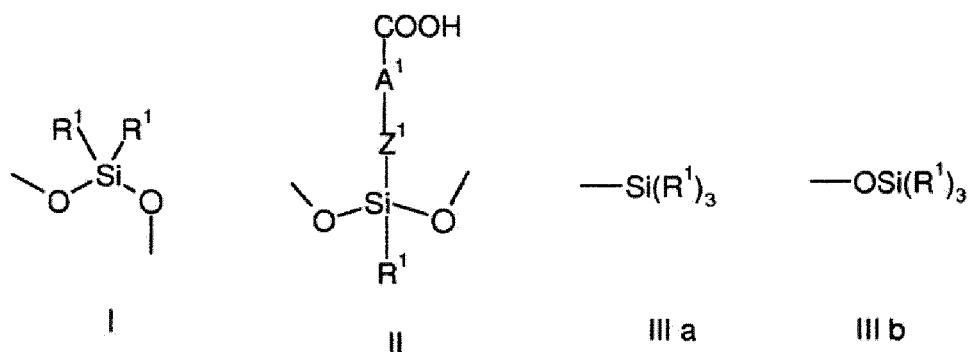
R¹ est identique ou différent et représente indépendamment les uns des autres l'hydrogène, hydroxyle, C₁-C₄-alkyle, C₆-C₁₄-aryle, C₁-C₄-alcoxy,

où

- les polysiloxanes sans groupes carboxyle linéaires consistent en éléments structuraux des formules I, IIIa et/ou IIIb,
- les polysiloxanes sans groupes carboxyle cycliques consistent en éléments structuraux de formule I,
- les polysiloxanes sans groupes carboxyle ramifiés consistent en éléments structuraux des formules I, IVa, IIIa et/ou IIIb,

et où les éléments structuraux sont disposés de telle manière que des chaînes Si-O-Si-O- sont formées et où

les polysiloxanes contenant des groupes carboxyle sont des polysiloxanes qui contiennent des éléments structuraux des formules I, II et éventuellement III a et III b



dans lesquels les variables sont définies comme suit :

R^1 est identique ou différent et représente indépendamment les uns des autres l'hydrogène, hydroxyle, C_1 - C_4 -alkyle, C_6 - C_{14} -aryle, C_1 - C_4 -alcoxy, amino, mono- C_1 - C_4 -alkyl-amino, Di- C_1 - C_4 -alkylamino ou Z^1 - A^1 -COOH ;

A^1 identique ou différent et représente C_5 - C_{25} -alkylène linéaire ou ramifié,

Z^1 représente une liaison directe, l'oxygène ou un groupe amino, carbonyle, amido ou ester.

13. Formulations selon la revendication 12, **caractérisées en ce qu'**elles contiennent 10 à 70 % en poids, par rapport à la formulation, d'au moins un autre composé hydrophobe.

14. Formulations selon l'une des revendications 12 à 13, **caractérisées en ce que** les autres composés hydrophobes sont une combinaison d'au moins un triglycéride naturel solide ou liquide à la température ambiante et d'un mélange de paraffines.

15. Procédé de production de formulations selon l'une des revendications 12 à 146 par mélange des composants polysiloxane sans groupes carboxyle, polysiloxane contenant des groupes carboxyle et un ou plusieurs émulsifiants.

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- EP 0213480 A [0002]
- WO 9522627 A [0003]
- WO 9804748 A [0007]
- EP 1087021 A [0008]
- WO 0168584 A [0048] [0049]
- EP 0459168 B [0132]