

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **85115218.1**

51 Int. Cl.⁴: **C 14 C 9/02**

22 Anmeldetag: **30.11.85**

30 Priorität: **08.12.84 DE 3444864**

71 Anmelder: **Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien,
Postfach 1100 Henkelstrasse 67,
D-4000 Düsseldorf-Holthausen (DE)**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung: **18.06.86**
Patentblatt 86/25

72 Erfinder: **Friese, Hans-Herbert, Dr., Schlesshecke 53,
D-4019 Monheim (DE)**
Erfinder: **Ploog, Uwe, Dr., Haydnweg 6, D-5657 Haan
(DE)**
Erfinder: **Uphues, Günter, Robert-Koch-Strasse 45,
D-4019 Monheim (DE)**

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

54 **Verfahren zur Fettung von Leder und Pelzen.**

57 Verfahren zur Fettung von Leder und Pelzen unter Verwendung eines Amphotensids als Fettungsmittel, das hergestellt ist durch Kondensation von C₆-C₂₂-Fettsäuren oder entsprechenden Estern mit Aminoalkylalkanolaminen und nachfolgende Alkylierung mit vinylogenen Verbindungen.

EP 0 184 741 A2

Patentanmeldung
Henkelstr. 67

4000 Düsseldorf, 05.12.1984

- 1 -

0184741
HENKEL KGaA
ZR-FE/Patente

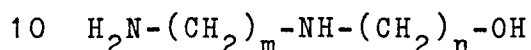
Dr. Bz/Ku

P a t e n t a n m e l d u n g

D 6910

"Verfahren zur Fettung von Leder und Pelzen"

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Fettung von Leder und Pelzen, dadurch gekennzeichnet, daß man als
5 Fettungsmittel ein Amphotensid verwendet, das hergestellt ist durch Kondensation von C₆-C₂₂-Fettsäuren oder entsprechenden Fettsäureestern mit Aminoalkylalkanolaminen der allgemeinen Formel



$m = 2 - 6$

$n = 2 \text{ oder } 3$

15 und nachfolgende Alkylierung durch Umsetzung mit vinylogenen Verbindungen.

Die Herstellung derartiger Amphotenside ist beispielsweise in der DE-OS 30 18 201 beschrieben. Danach werden
20 diese hergestellt durch Kondensation von C₆-C₂₂-Fettsäuren mit den Aminoalkylalkanolamiden der angegebenen allgemeinen Formel im Molverhältnis 1 : 1 bis 1 : 1,5 und nachfolgende Alkylierung mit vinylogenen Verbindungen, wobei die Alkylierungsprodukte je nach Struktur und Ausmaß
25 der Umsetzung ggf. quaternierte Stickstoffatome aufweisen können. Da die Kondensationsprodukte aus Fettsäure und Aminoalkylalkanolamin in der Regel einen mehr oder weniger hohen Anteil an Diamid enthalten, wird vorzugsweise

vor der Alkylierung eine alkalische Vorbehandlung durchgeführt, wobei das Diamid in das Monoamid übergeführt wird. Dies führt bei der anschließenden Alkylierung zu verbesserten Amphotensiden mit insbesondere erhöhter
5 Lagerstabilität.

Zur Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Amphotenside geht man vorzugsweise von gesättigten oder ungesättigten C₁₂-C₂₂-Fettsäuren oder entsprechenden Fettsäureestern aus. Diese können als reine Komponenten
10 oder vorzugsweise als Gemische natürlichen oder synthetischen Ursprungs vorliegen. Beispiele hierfür sind Kokosfettsäure-, Talgfettsäure-, Tranfettsäure-, Rübölfettsäuregemische, sowie entsprechende Methylester oder Triglyceride. Die Aminkomponente ist vorzugsweise Amino-
15 ethylethanolamin. Die Umsetzung erfolgt vorzugsweise im Molverhältnis von Fettsäure bzw. Fettsäurerest : Aminoalkylalkanolamin wie 1 : 1 bis 1 : 1,5. Als vinyloge Verbindungen eignen sich insbesondere Acrylsäure und Methacrylsäure sowie deren Ester, wie Acrylsäuremethylester
20 oder Methacrylsäureethylester. In letzterem Falle entstehen die Amphotenside durch nachfolgende Verseifung der Alkylierungsprodukte mit wäßriger Natronlauge.

25 Die beschriebenen Amphotenside weisen eine hohe Emulsionsbeständigkeit gegenüber den Härtebildnern des Wassers sowie gegenüber Alkalisalzen auf. Sie ergeben bei der Leder- und Pelzfettung bei guter Durchfettung der Leder einen angenehm weichen, schmalzigen und geschmeidigen Griff. Färbungen fallen bei guter Egalität sehr brillant
30 aus. Bei Veloursledern wird eine seidige Faser mit einem schönen Schreibeffekt erhalten.

Die Amphotenside können allein oder in Kombination mit
üblichen Lederfettungsmitteln auf der Basis von sulfa-
tierten, sulfitierten oder sulfochlorierten Ölen oder
5 Fetten sowie in Kombination mit anionischen und/oder
nichtionischen Emulgatoren, wie Alkylbenzolsulfonaten,
Fettalkoholsulfaten, Fettalkoholethosulfaten, Fettsäure-
alkanolamidethosulfaten, Sulfosuccinaten, Fettalkohol-
und Alkylphenol-Ethylenoxidaddukten eingesetzt werden.
10 Der Anteil der Amphotenside kann 10 - 100 Gew.-%, bezogen
auf fettende Substanz, betragen. Wegen des amphoteren
Charakters der beanspruchten Produkte sind auch Kombina-
tionen mit kationischen Fettungsmitteln bzw. Emulgatoren,
wie z. B. Dimethyldistearylammoniumchlorid möglich. Die
15 Amphotenside stellen problemlos anzuwendende Leder- und
Pelzfettungsmittel dar. Sie werden in üblicher Weise in
Form wäßriger Emulsionen in einer Menge von 3 - 15 Gew.-%
Aktivsubstanz, bezogen auf das Falzgewicht des Leders,
angewendet.

20

25

...

30

35

B e i s p i e l e

A. Herstellung verschiedener Amphotenside

5

1. Basis Talgfettsäure

2117,0 g (8,0 Mol) Talgfettsäure wurden in Gegenwart
von 3 g 50%iger unterphosphoriger Säure (zwecks Farb-
stabilisierung) mit 915 g (8,8 Mol) Aminoethylethanol-
amin in einem Dreihalskolben, versehen mit Rührer,
Thermometer, Stickstoffspülung und Destillationsauf-
satz, unter langsamen Aufheizen auf 200 °C zur Reak-
tion gebracht; bei ca. 151 °C setzte die Wasserabspal-
tung ein. Nach 1 Std. Rühren bei 200 °C unter Normal-
druck sowie einer weiteren Stunde bei 20 mbar wurden
als Rückstand erhalten: 2626 g Aminoamid (talgartige,
gelbliche Masse der Aminzahl 144)

Zur Herstellung des Amphotensids wurden 97,2 g (0,25
Mol) des Aminoamids in einem Dreihalskolben mit Rüh-
rung und Thermometer bei 90 °C mit 4 g 50%iger Natron-
lauge und 25 g Wasser versetzt und 1 Std. bei 90 - 95
°C zur Zerstörung von Diamid gerührt. Dann wurden
316,6 g Wasser und 18,0 g (0,25 Mol) Acrylsäure hinzu-
gefügt und das Gemisch 5 Std. bei 85 °C nachgerührt.
Es wurde eine feinteilige Dispersion mit 25 % Aktiv-
substanz erhalten.

2. Basis Rübölfettsäure, erucareich (55 % Erucasäure)

2191 g (7,0 Mol) Rübölfettsäure, erucareich, 800,8 g
(7,7 Mol) Aminoethylethanolamin und 3,0 g 50%ige
unterphosphorige Säure wurden wie unter 1 angegeben
zum Aminoamid umgesetzt.

...

Ausbeute: 2635 g eines viskosen, braunen Öls, Aminzahl 124.

5 Zur Herstellung des Amphotensids wurden 862,5 g (1,9 Mol) des Aminoamids, 30,5 g 50%ige Natronlauge, 2969,5 g Wasser und 137,5 g (1,91 Mol) Acrylsäure in der angeführten Reihenfolge wie unter 1 angegeben, umgesetzt. Auch hier wurde ein feindisperses Produkt mit 25 % Aktivsubstanz erhalten.

10 3. Basis Rüböl, erucasäurearm (2 % Erucasäure)

1109 g (1,25 Mol) Rüböl, erucasäurearm, und 391 g (3,75 Mol) Aminoethylethanolamin wurden in einem Dreihalskolben, versehen mit Rührer, Thermometer, Stickstoff-Spülung und Destillationsaufsatz in Gegenwart von 22,5 g 30%iger Natriummethylatlösung in 3 Std. auf 180 °C aufgeheizt, dann 3 Std. bei 180 °C gerührt. Das rohe Umsetzungsprodukt (Aminoamid) war ein bräunliches Öl, Aminzahl 142.

20 Zur Herstellung des Amphotensids wurden 847 g (2,14 Mol) des Aminoamids in 2000 g Wasser dispergiert und mit 153 g (2,13 Mol) Acrylsäure durch 8 Std. Rühren bei 80 - 90 °C zur Umsetzung gebracht. Das erhaltene Produkt war eine viskose braune Flüssigkeit mit 33 %
25 Aktivsubstanz.

4. Basis Tranfettsäure

2014 g (7 Mol) Tranfettsäure (J. Z. 117), 800,8 g (7,7 Mol) Aminoethylethanolamin und 3,0 g unterphosphorige
30 Säure wurden wie unter 1 angegeben zum Aminoamid umgesetzt.

...

Ausbeute: 2450 g braunes Öl, Aminzahl 155.

5 Zur Herstellung des Amphotensids wurden 1267 g (3,5 Mol) des Aminoamids, 252 g (3,5 Mol) Acrylsäure und 4500 g Wasser umgesetzt. Es wurde eine viskose braune Flüssigkeit mit 25 % Aktivsubstanz erhalten.

5. Basis Kokosölfettsäure

10 412,0 g (2,0 Mol) Kokosölfettsäure wurden in Gegenwart von 0,5 ml 50%iger unterphosphoriger Säure mit 228,8 g (2,2 Mol) Aminoethylethanolamin in einem Dreihalskolben, versehen mit Rührer, Thermometer, Stickstoffspülung und Destillationsaufsatz unter langsamem Aufheizen auf ca. 200 °C zur Reaktion gebracht. Nach 1stündigem Rühren bei 200 °C hatten sich 46,5 ml Reaktions-

15 wasser abgeschieden. Es wurde eine weitere Stunde bei ca. 20 mbar gerührt, wobei weiteres Reaktionswasser sowie überschüssiges Amin abdestillierten (insgesamt 47 g). Als Rückstand verblieben 540,5 g eines schwach

20 gelben, bei Raumtemperatur langsam erstarrenden Öls, Aminzahl 180.

a) Zur Herstellung des Amphotensids wurden 311,8 g (1 Mol) des Aminoamids, 16,2 g 50%ige Natronlauge, 599,0 g Wasser und 72,0 g (1 Mol) Acryl-

25 säure in der angegebenen Reihenfolge wie unter 1 angegeben, umgesetzt. Das erhaltene Produkt war eine viskose, klare Flüssigkeit mit ca. 40 % Aktivsubstanz.

b) Eine weitere Umsetzung wurde wie unter a) angegeben durchgeführt, jedoch wurden statt 72,0 g Acrylsäure 86 g (1 Mol) Acrylsäuremethylester eingesetzt. Nach 4stündigem Rühren bei 70 °C wurde nicht umgesetzter Acrylsäuremethylester im Vakuum abgezogen und das rohe Umsetzungsprodukt durch Zugabe von 40 g NaOH und 650 ml Wasser durch 4stündiges Erwärmen auf 80 °C verseift. Es wurde eine viskose, klare Flüssigkeit mit ca. 40 % Aktivsubstanz erhalten.

10

15

20

25

30

35

...

B. Anwendungsbeispiele

6. Herstellung von Schafbekleidungsleder

5

Material: wet-blue

Gew.-% auf Falzgewicht

10	<u>Waschen:</u>	200	% Wasser 40 °C	10 min
			neue Flotte	
		100	% Wasser 40 °C	} 40 min
		1	% Na-Formiat	
		1	% Na-Bicarbonat	
15			Spülen 50 °C	
	<u>Nachgerbung:</u>	100	% Wasser 50 °C	
		4	% Phenolkondensationsprodukt	} 30 min
		0,5	% Ammoniak	
20		3	% Farbstoff	30 min
		3	% Produkt Beispiel 5a	} 40 min
		3	% sulfatiertes Esteröl	
		2	% sulfitiertes Esteröl	
		3	% Acrylatgerbstoff	30 min
25		0,5	% Ameisensäure	15 min

Weiches Leder mit vollem, rundem
Griff. Gleichmäßige, blumige Färbung

30

...

35

7. Streichfettung von Kaninfellen

50 Teile Produkt Beispiel 3

5 50 Teile sulfitiertes Esteröl

1 : 1 bis 1 : 2 mit Wasser emulgieren und mit der
Bürste auftragen.

10

Weiche, mollige, leichte Pelze.

15

20

...

25

30

35

8. Herstellung von Möbelleder

Material: wet-blue

Gew.-% auf Falzgewicht

5

<u>Waschen:</u>	200	% Wasser 45 °C	10 min
		neue Flotte	

10	<u>Nachgerung:</u>	100	% Wasser 45 °C	
		2	% Chromsulfat 33 % bas.	} 45 min
		2	% Phenolkondensationsprodukt	
		1	% Na-Aluminiumsilicat	
			Spülen 40 °C	

15

<u>Neutrali-</u>	100	% Wasser 40 °C	
<u>sation:</u>	2	% Na-Bicarbonat	60 min
		neue Flotte	

20	<u>Färbung</u>	100	% Wasser 50 °C	
	<u>und</u>	2	% Naphthalinkondensations-	} 15 min
	<u>Fettung:</u>		produkt	
		1	% Ammoniak	
		3	% Farbstoff	45 min

25		2	% Produkt Beispiel 5a	} 45 min
		5	% FS sulfatierte Esteröle	
		4	% FS sulfitierte Esteröle	
		1	% FS Sulfosuccinat	
		1,5	% Ameisensäure	15 min
30		1,5	% Ameisensäure	30 min

Es werden tuchweiche, mollige, leicht
schmalzige Möbelleder erhalten.

9. Herstellung von Rindvelour

Material: Crustleder

Gew.-% auf Trockengewicht

5

<u>Broschieren:</u>	0,5 % FAS	} 2 std
	1 % Ammoniak	
	neue Flotte	

10

<u>Färbung:</u>	300 % Wasser 60 °C	} 60 min
	2 % Phenolkondensationsprodukt	
	1 % Ammoniak	
	7 % Farbstoff	
15	2 % Ameisensäure	15 min
	2 % Ameisensäure	30 min
	1 % Produkt Beispiel 3	} 30 min
	1,5 % kat. Fettungsmittel	

20

gut waschen

Es wird eine seidige Velourfaser
mit brillanter Färbung und schönem
Schreibeffekt erhalten.

25

...

30

35

10. Herstellung von Rindoberleder

Material: wet-blue

Gew.-% auf Falzgewicht

5

<u>Waschen:</u>	200	% Wasser 40 °C	10 min
		neue Flotte	

10	<u>Neutrali-</u>	100	% Wasser 40 °C	
	<u>sation:</u>	0,5	% Na-Formiat	15 min
		0,5	% Na-Aluminiumsilicat	30 min

15	<u>Waschen:</u>	100	% Wasser 60 °C	10 min
			neue Flotte	

	<u>Nachgerbung:</u>	100	% Wasser 60 °C	
		2	% amphoterer Färbereihilfs-	15 min
			mittel	
20		1	% Farbstoff	15 min
		2	% Acrylatgerbstoff	15 min
		3	% Phenolkondensationsprodukt	30 min
		2	% Produkt Beispiel 1	} 45 min
		3	% sulfatiertes Fischöl	
25		2	% Chlorparaffinsulfonat	
		0,5	% Ameisensäure	15 min

Das Leder ist sehr weich (Softyleder) mit
guter Fülle, gleichmäßiger, brillanter
Anilinfärbung.

30

...

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Fettung von Leder und Pelzen, dadurch
5 gekennzeichnet, daß man als Fettungsmittel ein Ampho-
tensid verwendet, das hergestellt ist durch Kondensa-
tion von C_6-C_{22} -Fettsäuren oder entsprechenden Fett-
säureestern mit Aminoalkylalkanolaminen der allgemei-
nen Formel
- 10 $H_2N-(CH_2)_m-NH-(CH_2)_n-OH$
- $m = 2 - 6$
 $n = 2$ oder 3 ,
- 15 und nachfolgende Alkylierung durch Umsetzung mit viny-
logen Verbindungen.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
man ein Amphotensid verwendet, das hergestellt ist
20 durch Kondensation von gesättigten oder ungesättigten
 $C_{12}-C_{22}$ -Fettsäuren oder entsprechenden Fettsäureestern
mit Aminoalkylalkanolamin im Molverhältnis von
Fettsäure bzw. Fettsäurerest : Aminoalkylalkanolamin
wie 1 : 1 bis 1 : 1,5 und nachfolgende Alkylierung mit
25 Acrylsäure oder Methacrylsäure oder deren Ester und
ggf. nachfolgende Verseifung.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeich-
net, daß das Kondensationsprodukt aus Fettsäure und
Aminoalkylalkanolamin vor der Alkylierung einer alka-
30 lischen Vorbehandlung gemäß DE-OS 30 18 201 unterwor-
fen wird.

...

4. Verfahren nach Anspruch 1 - 3, dadurch gekennzeichnet,
daß die Amphotenside in Form wäßriger Emulsionen in
einer Menge von 3 - 15 Gew.-% Aktivsubstanz, bezogen
auf das Falzgewicht der Leder oder Pelze, in der
5 Lickerflotte eingesetzt werden.
5. Verfahren nach Anspruch 1 - 4, dadurch gekennzeichnet,
daß die Amphotenside in Kombination mit üblichen
Lederfettungsmitteln auf der Basis von sulfatierten,
sulfitierten oder sulfochlorierten Ölen oder Fetten,
10 ggf. in Verbindung mit anionischen und/oder nicht-
ionischen, oder kationischen Emulgatoren, angewendet
werden.

15

20

25

30