

①9



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

①1

Veröffentlichungsnummer: **O 184 741 B1**

①2

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

④5 Veröffentlichungstag der Patentschrift:
26.07.89

⑤1 Int. Cl. 4: **C 14 C 9/02**

②1 Anmeldenummer: **85115218.1**

②2 Anmeldetag: **30.11.85**

⑤4 Verfahren zur Fettung von Leder und Pelzen.

③0 Priorität: **08.12.84 DE 3444864**

④3 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
18.06.86 Patentblatt 86/25

④5 Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
26.07.89 Patentblatt 89/30

⑧4 Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT LI

⑤6 Entgegenhaltungen:
DE-A- 2 219 806
FR-A- 962 038
GB-A- 773 825

Römpps Chemielexikon, Seite 3817 (1977)

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

⑦2 Erfinder: **Friese, Hans-Herbert, Dr., Schiesshecke 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)**

EP O 184 741 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

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



$$m = 2-6$$

$$n = 2 \text{ oder } 3$$

und nachfolgende Alkylierung durch Umsetzung mit Acrylsäure oder Methacrylsäure oder deren Ester.

Die Herstellung derartiger Amphotenside ist beispielsweise in der DE-OS 30 18 201 (EP-A 0 040 346) beschrieben. Danach werden diese hergestellt durch Kondensation von C₆-C₂₂-Fettsäuren mit den Aminoalkylalkanolaminen 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 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 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 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 Aminoethylethanolamin. Die Umsetzung erfolgt vorzugsweise im Molverhältnis von Fettsäure bzw. Fettsäurerest:Aminoalkylalkanolamin wie 1:1 bis 1:1,5. Die Alkylierung wird mit Acrylsäure oder Methacrylsäure sowie deren Ester, wie Acrylsäuremethylester oder Methacrylsäureethylester durchgeführt. In letzterem Falle entstehen die Amphotenside durch nachfolgende Verseifung der Alkylierungsprodukte mit wässriger Natronlauge.

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 aus. Bei Veloursledern wird eine seidige Faser mit einem schönen Schreibeffect erhalten.

Die Amphotenside können allein oder in Kombination mit üblichen Lederfettungsmitteln auf der Basis von sulfatierten, sulfitierten oder sulfochlorierten Ölen oder Fetten sowie in Kombination mit anionischen und/oder nichtionischen Emulgatoren, wie Alkylbenzolsulfonaten, Fettalkoholsulfaten, Fettalkoholethosulfaten, Fettsäurealkanamidethosulfaten, Sulfosuccinaten, Fettalkohol- und Alkylphenol-Ethylenoxidaddukten eingesetzt werden. Der Anteil der Amphotenside kann 10-100 Gew.-%, bezogen auf fettende Substanz, betragen. Wegen des amphoteren Charakters der beanspruchten Produkte sind auch Kombinationen mit kationischen Fettungsmitteln bzw. Emulgatoren, wie z.B. Dimethyldistearylammoniumchlorid möglich. Die 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.

Beispiele

A. Herstellung verschiedener Amphotenside

1. Basis Talgfettsäure

2117,0 g (8,0 Mol) Talgfettsäure wurden in Gegenwart von 3 g 50%iger unterphosphoriger Säure (zwecks Farbstabilisierung) mit 915 g (8,8 Mol) Aminoethylethanolamin in einem Dreihalskolben, versehen mit Rührer, Thermometer, Stickstoffpülung und Destillationsaufsatz, unter langsamen Aufheizen auf 200 °C zur Reaktion gebracht; bei ca. 151 °C setzte die Wasserabspaltung ein. Nach 1 Std. Rühren bei 200 °C unter Normaldruck 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 Rührung und Thermometer bei 90 °C mit 4 g 50%iger Natronlauge 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 hinzugefügt und das Gemisch 5 Std. bei 85 °C nachgerührt. Es wurde eine feinteilige Dispersion mit 25% Aktivsubstanz 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.

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.

3. Basis Rüßöl, erucasäurearm (2% Erucasäure)

1109 g (1,25 Mol) Rüßöl, 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.

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% Aktivsubstanz.

4. Basis Tranfettsäure

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

Ausbeute: 2450 g braunes Öl, Aminzahl 155.

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

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 Reaktionswasser 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 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) Acrylsäure 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.

B. Anwendungsbeispiele

6. Herstellung von Schafbekleidungsleder

Material: wet-blue

Gew.-% auf Falzgewicht

5	Waschen:	200	%	Wasser 40 °C	10 min
				neue Flotte	
		100	%	Wasser 40 °C	40 min
		1	%	Na-Formiat	
		1	%	Na-Bicarbonat	
10				Spülen 50 °C	
	Nachger-	100	%	Wasser 50 °C	30 min
	bung:	4	%	Phenolkondensa-	
				tionsprodukt	
15		0,5%		Ammoniak	30 min
		3	%	Farbstoff	40 min
		3	%	Produkt Beispiel 5a	
		3	%	sulfatiertes Esteröl	
		2	%	sulfitiertes Esteröl	30 min
20		3	%	Acrylatgerbstoff	
		0,5%		Ameisensäure	15 min

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

25 7. Streichfettung von Kaninfellen
50 Teile Produkt Beispiel 3
50 Teile sulfitiertes Esteröl
1:1 bis 1:2 mit Wasser emulgieren und mit der Bürste auftragen.

30 Weiche, mollige, leichte Pelze.

8. Herstellung von Möbelleder

Material: wet-blue

Gew.-% auf Falzgewicht

35	Waschen:	200	%	Wasser 45 °C	10 min
				neue Flotte	
	Nachger-	100	%	Wasser 45 °C	45 min
	bung:	2	%	Chromsulfat	
40				33% bas.	
		2	%	Phenolkondensa-	
				tionsprodukt	
		1	%	Na-Aluminiumsilicat	60 min
				Spülen 40 °C	
45	Neutrali-	100	%	Wasser 40 °C	60 min
	sation	2	%	Na-Bicarbonat	
				neue Flotte	
50	Färbung	100	%	Wasser 50 °C	15 min
	und	2	%	Naphthalinkonden-	
	Fettung:			sationsprodukt	
		1	%	Ammoniak	45 min
		3	%	Farbstoff	
55		2	%	Produkt Beispiel 5a	45 min
		5	%	FS sulfatierte	
				Esteröle	
		4	%	FS sulfatierte	45 min
				Esteröle	
60		1	%	FS Sulfosuccinat	15 min
		1,5%		Ameisensäure	
		1,5%		Ameisensäure	30 min

Es werden tuchweiche, mollige, leicht schmalzige Möbelleder erhalten.

9. Herstellung von Rindvelour
Material: Crustleder
Gew.-% auf Trockengewicht

Broschie- ren:	0,5% FAS 1 % Ammoniak neue Flotte	}	2 Std
Färbung:	300 % Wasser 60 °C 2 % Phenolkondensa- tionsprodukt 1 % Ammoniak 7 % Farbstoff 2 % Ameisensäure 2 % Ameisensäure 1 % Produkt Beispiel 3 1,5% kat. Fettungsmittel gut waschen		

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

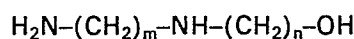
10. Herstellung von Rindoberleder
Material: wet-blue
Gew.-% auf Falzgewicht

Waschen:	200 % Wasser 40 °C neue Flotte	10 min
Neutrali- sation:	100 % Wasser 40 °C 0,5% Na-Formiat 0,5% Na-Aluminiumsilicat	15 min 30 min
Waschen:	100 % Wasser 60 °C neue Flotte	10 min
Nachger- bung:	100 % Wasser 60 °C 2 % amphoterer Färbe- reihilfsmittel 1 % Farbstoff 2 % Acrylatgerbstoff 3 % Phenolkondensa- tionsprodukt 2 % Produkt Beispiel 1 3 % sulfatiertes Fischöl 2 % Chlorparaffin- sulfonat 0,5% Ameisensäure	15 min 15 min 15 min 30 min 45 min 15 min

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

Patentansprüche

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



$$m = 2-6$$

$$n = 2 \text{ oder } 3,$$

und nachfolgende Alkylierung durch Umsetzung mit Acrylsäure oder Methacrylsäure oder deren Ester.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Amphotensid verwendet, das hergestellt ist durch Kondensation von gesättigten oder ungesättigten C₁₂-C₂₂-Fettsäuren oder entsprechenden Fettsäureestern mit Aminoalkylalkanolamin im Molverhältnis von Fettsäure bzw. Fettsäurerest:Aminoalkylalkanolamin wie 1:1 bis 1:1,5 und nachfolgende Alkylierung mit Acrylsäure oder Methacrylsäure oder deren Ester und ggf. nachfolgender Verseifung.

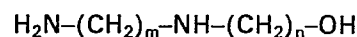
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Kondensationsprodukt aus Fettsäure und Aminoalkylalkanolamin vor der Alkylierung einer alkalischen Vorbehandlung bei Temperaturen zwischen 70 und 100 °C unterworfen wird.

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 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, ggf. in Verbindung mit anionischen und/oder nichtionischen, oder kationischen Emulgatoren, angewendet werden.

Revendications

1. Procédé de nourrissage du cuir et des peaux caractérisé en ce que l'on utilise comme agent de nourrissage un agent tensio-actif amphiphile, qui est produit par condensation d'acides gras en C₆-C₂₂ ou des esters d'acide gras correspondants, avec des aminoalcoylalcanolamines de formule générale:



$$m = 2 \text{ à } 6$$

$$n = 2 \text{ ou } 3$$

et alcoylation subséquente par condensation avec l'acide acrylique ou l'acide méthacrylique ou leurs esters.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on utilise un agent tensio-actif amphiphile qui est produit par condensation d'acides gras saturés ou insaturés, en C₁₂ à C₂₂ ou des esters d'acides gras correspondants, avec une aminoalcoylalcanolamine dans un rapport molaire en acide gras ou reste d'acide gras:aminoalcoylalcanolamine comme 1:1 à 1:1,5 et alcoylation subséquente avec l'acide acrylique ou l'acide méthacrylique ou de leurs esters, et le cas échéant saponification subséquente.

3. Procédé selon les revendications 1 et 2, caractérisé en ce que le produit de condensation au départ d'acide gras et d' aminoalcoylalcanolamine

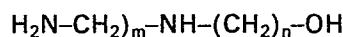
est soumis avant l'alcoylation, à un traitement préliminaire alcalin à une température entre 70 et 100 °C.

4. Procédé selon les revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'agent tensio-actif amphiphile est mis en œuvre sous forme d'émulsions aqueuses en quantité de 3 à 15% en poids de substance active, rapporté au poids plissé du cuir ou des peaux, dans le jus de léchage.

5. Procédé selon les revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'agent tensio-actif amphiphile est utilisé en combinaison avec les agents de nourrissage du cuir habituels à base d'huile ou de graisses sulfatées, sulfitées ou sulfochlorurées, le cas échéant en connexion avec des émulsifiants anioniques et/ou non ionogènes, ou cationiques.

Claims

1. A process for fat liquoring leather and skins, characterized in that the fat liquoring agent used is an amphoteric surfactant produced by condensation of C₆-C₂₂ fatty acids or corresponding fatty acid esters with aminoalkyl alkanolamines corresponding to the following general formula



in which

$$\begin{aligned} m &= 2-6 \\ n &= 2 \text{ or } 3, \end{aligned}$$

and subsequent alkylation by reaction with acrylic acid or methacrylic acid or esters thereof.

2. A process as claimed in Claim 1, characterized in that the amphoteric surfactant used is produced by condensation of saturated or unsaturated C₁₂-C₂₂ fatty acids or corresponding fatty acid esters with aminoalkyl alkanolamine in a molar ratio of fatty acid or fatty acid residue to aminoalkyl alkanolamine of from 1:1 to 1:1,5 and subsequent alkylation with acrylic acid or methacrylic acid or esters thereof, optionally followed by hydrolysis.

3. A process as claimed in Claims 1 and 2, characterized in that the condensation product of fatty acid and aminoalkyl alkanolamine is subjected before alkylation to an alkaline pre-treatment at temperatures in the range from 70 to 100 °C.

4. A process as claimed in Claims 1 to 3, characterized in that the amphoteric surfactants are used in the form of aqueous emulsions in a quantity of from 3 to 15% by weight of active substance, based on the pared weight of the leather or skins, in the fat liquoring bath.

5. A process as claimed in Claims 1 to 4, characterized in that the amphoteric surfactants are used in combination with standard fat liquoring agents based on sulfated, sulfited or sulfochlorinated oils or fats, optionally in conjunction with anionic and/or nonionic, or cationic emulsifiers.