



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

Veröffentlichungsnummer:

**0 280 152
A2**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **88102224.8**

51 Int. Cl. 4: **C14C 9/00**

22 Anmeldetag: **16.02.88**

30 Priorität: **26.02.87 DE 3706203**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
31.08.88 Patentblatt 88/35

34 Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT LI NL

71 Anmelder: **BAYER AG**
Konzernverwaltung RP Patentabteilung
D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

72 Erfinder: **Schade, Franz, Dr.**
Steinknippen 3
D-5060 Bergisch-Gladbach 2(DE)
Erfinder: **Steinbach, Hans-Horst, Dr.**
Im Birkelshof 1
D-5060 Bergisch-Gladbach(DE)
Erfinder: **Schlak, Ottfreid, Dr.**
Kalkweg 2
D-5000 Köln 80(DE)

54 **Hydrophobiermittel für Leder.**

- 57 Die vorliegende Erfindung betrifft Hydrophobiermittel für Leder, enthaltend folgende Bestandteile:
- a) gesättigte, aliphatische geradkettige Kohlenwasserstoffe mit mindestens 10 C-Atomen, die gegebenenfalls teilweise halogeniert sind,
 - b) Aminosiloxane,
 - c) auf dem Leder fixierbare, carboxylgruppenhaltige Emulgatoren sowie gegebenenfalls
 - d) Wasser.

EP 0 280 152 A2

Hydrophobiermittel für Leder

Die vorliegende Erfindung betrifft Aminosiloxan-bzw. Aminopolysiloxan-haltige Hydrophobiermittel für Leder.

5 Das Wasserdicht-oder -abweisendmachen (Hydrophobieren) von Ledern während oder am Ende der Naßzurichtung sowie ganz oder teilweise an Stelle der Fettung (auch Faßhydrophobierung genannt) durch Behandeln mit Zubereitungen aus aliphatischen Kohlenwasserstoffen, synthetischen oder natürlichen Ölen und Fetten in Kombination mit halogenierten Kohlenwasserstoffen und geeigneten Emulgatoren hat sich neben anderen Hydrophobiermethoden in der Lederindustrie breit eingeführt. Besonderer Vorteil dieser
10 Faßhydrophobierung am nassen Leder gegenüber einer Hydrophobierung mit Siliconen oder Fluorkohlenwasserstoffen, die in einer Nachbehandlung auf das trockene Leder meistens aus nicht mit Wasser mischbaren organischen Lösungen aufgebracht werden, ist, daß sie ganz oder zumindest teilweise an Stelle der praxisüblichen Lickerfettung kostensparend eingesetzt werden kann und neben der eigentlichen Hydrophobierung das Leder weich macht (vgl. z.B. Zubereitungen aus natürlichen und/oder synthetischen
15 Fettstoffen und Wachsen sowie Paraffinkohlenwasserstoffen mit Emulgatoren, die durch Fixierung mit Säuren oder Metallsalzen fixiert werden und dadurch ihre Hydrophilie verlieren).

Als nachteilig erweist sich, daß bei hohen Ansprüchen an die Wasserdichtigkeit (bis zu mehrstündige Wasserdichtigkeit) bei hoher Stauch- und Biegebeanspruchung, wie sie beispielsweise für Militär-, Arbeitsschutz- und Bergstiefleder gefordert wird, die oben beschriebene Faßhydrophobierung am nassen Leder
20 allein nicht ausreicht, sondern einer zusätzlichen Behandlung mit Siliconen oder Fluorkohlenwasserstoffen bedarf.

Diese zusätzliche Nachbehandlung kann am trockenen Leder mit Siliconen oder Fluorkohlenwasserstoffen, die in organischen Lösungsmitteln gelöst sind oder am nassen Leder mit Siliconen erfolgen, die aus wäßriger Emulsion oder alkoholisch/wäßriger Dispersion angewandt werden. Um das Arbeiten mit organischen Lösungsmitteln zu vermeiden, ist man bestrebt, wäßrige oder aber zumindest mit Wasser verdünnbare Systeme einzusetzen.
25

Die Nachbehandlung mit wasserverdünnbaren Silicon-Emulsionen oder alkoholisch/wäßrigen Silicondispersionen hat nun aber den Nachteil, daß zusätzlich hydrophile Emulgatoren im Falle der Silicon-Emulsionen oder hydrophiler Alkohol in des Leder gebracht werden, die den Sitz und die Wirksamkeit der
30 vorausgegangenen Faßhydrophobierung nachteilig beeinflussen können und nur durch erhöhtes Angebot kompensierbar sind.

Es war Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Hydrophobiermittel bereitzustellen, daß die obengenannten Nachteile nicht aufweist und zudem einfach handhabbar ist.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit Hydrophobiermittel für Leder enthaltend folgende
35 Bestandteile:

- a) gesättigte und ungesättigte, aliphatische gerad- und verzweigt-kettige Kohlenwasserstoffe mit mindestens 10 C-Atomen, die gegebenenfalls halogeniert sind,
- b) Aminosiloxane, bzw. Aminopolysiloxane,
- c) Carboxylgruppen-haltige Emulgatoren, die durch Säuren oder mehrwertige Metallionen im Leder
40 fixiert werden und dadurch ihre Hydrophilie verlieren, sowie gegebenenfalls
- d) Wasser.

Es hat sich überraschend herausgestellt, daß die erfindungsgemäßen Nachbehandlungsmittel hervorragende Ergebnisse hinsichtlich der Wasserdichtigkeit der Leder ergeben. Die Werte für die Wasserdichtigkeit liegen deutlich höher als bei der Faßhydrophobierung mit Silicon freien Emulsionen und sind - ohne
45 weitere Nachbehandlung - vergleichbar mit Wasserdichtigkeiten, die üblicherweise durch Faßhydrophobierung (siliconfrei) und zusätzliche Nachbehandlung mit Silicon- und/oder Fluorkohlenwasserstoffen erzielbar sind.

Als Kohlenwasserstoffe (a) kommen folgende in Frage:

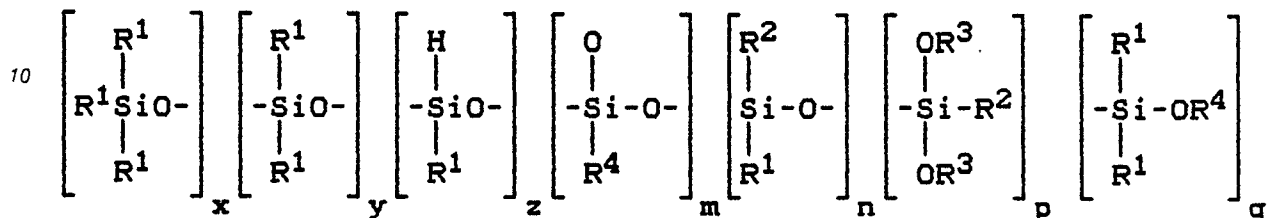
Bei 20°C flüssige, gesättigte und ungesättigte gerad- und verzweigt-kettige Paraffine mit C-Zahlen von 10
50 bis 24, vorzugsweise 15 bis 20, sowie feste überwiegend geradkettige und gesättigte Paraffine, vorzugsweise technische Paraffin-Gemische mit Erweichungspunkten von 35 bis 50°C, bevorzugt 40 bis 45°C und Ölteilen von weniger als 5 %.

Vorzugsweise werden die zuvor beschriebenen Kohlenwasserstoffe zusammen mit halogenhaltigen, bevorzugt chlorierten Kohlenwasserstoffen eingesetzt. Als besonders geeignet erweisen sich Chlorparaffine aus geradkettigen Paraffinen mit 10 bis 20, vorzugsweise 15-18 C-Atomen und 15 bis 25, vorzugsweise 18

bis 22 % Chlorgehalt.

Als Emulgatoren c) eignen sich besonders die Amide aus gesättigten und ungesättigten, aliphatischen Carbonsäure mit 15 bis 20, vorzugsweise 18 C-Atomen und Alkylaminoessigsäuren, vorzugsweise Methylaminoessigsäure bzw. deren Alkali-, Ammonium-, Mono-, Di-, Trialkylammonium-sowie der Mono-, Di- und Trialkanol-, bevorzugt Ethanolaminsalze.

Die Aminosiloxane b) lassen sich durch folgende allgemeine Formeleinheiten wiedergeben:



Darin bedeuten:

R¹ unabhängig voneinander eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen, eine Vinylgruppe oder eine Phenylgruppe, vorzugsweise eine Methylgruppe,

R² aminogruppenhaltige Alkyl- oder Arylreste mit primäre, sekundären, tertiären oder quaternären Aminogruppen,

R³ eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen,

R⁴ eine Alkylgruppe, Phenylgruppe oder Aminoalkylgruppe mit 1 bis 12 C-Atomen,

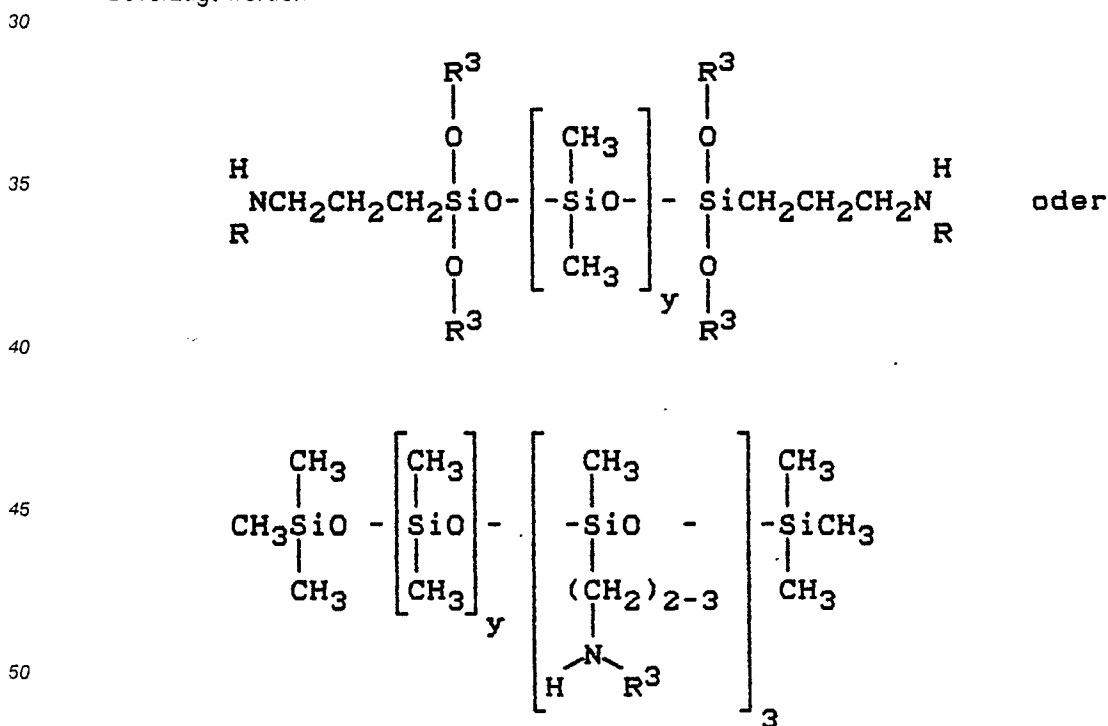
q, x und m = 0 bis 5,

m + n + p = 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 6,

y + z = 20 bis 1400, wobei z auch 0 sein kann.

Die Aminosiloxane können z.B. durch Umsetzung von γ -Aminopropyl-trialkoxysilan mit α,ω -hydroxyendständigen Polydimethylsiloxanen oder durch Äquilibrierung mit aminofunktionellen Siloxanen hergestellt werden.

Bevorzugt werden



wobei R³ die obige Bedeutung und Y den obigen Wert hat und R Wasserstoff, einen Alkyl- oder Aminoalkylrest bedeutet, eingesetzt.

Die Kohlenwasserstoffe werden in Mengen von 25 bis 65 Gew.-% - bezogen auf die Summe der Komponenten a) bis d) - eingesetzt; vorzugsweise 37 bis 52 Gew.-%. Dabei kann der Anteil der chlorierten Kohlenwasserstoffe 20 bis 40, vorzugsweise 25 bis 35 Gew.-% betragen. Der Emulgator wird in einer

Menge von 2 bis 15, vorzugsweise 5 bis 10 Gew.-% und das Aminosiloxan in einer Menge von 5 bis 20, vorzugsweise 10 bis 13 Gew.-% zugegeben.

Das Hydrophobiermittel kann wasserfrei oder als wäßrige Emulsion mit bis zu 68 % Wasser, vorzugsweise 24 bis 48 Gew.-% Wasser hergestellt werden.

- 5 Da die wasserfreien Zubereitungen aus den Komponenten a) bis c) bei Temperaturen unter 10°C entmischen können und vor der Anwendung auf Leder zweckmäßigerweise in Wasser emulgiert werden, empfiehlt sich besonders die Herstellung mit Wasser verdünnbarer Emulsionen.

In den folgenden Beispielen werden Herstellung und Anwendung der beanspruchten Aminosiloxanhaltigen Zubereitungen für die Lederhydrophobierung erläutert:

10

Beispiel 1

1.1 Herstellung der Zubereitung zur Lederhydrophobierung:

15

- 79 g einer durch Umsetzung von 74 g α,ω -Hydroxyendständigem Polydimethylsiloxan der Viskosität 500 mm²/sec mit 5 g N- β -Aminoethyl-aminopropyltrimethoxysilan bei 70 bis 75°C (1 Stunde rühren) erhaltenen Aminosiloxan-Zubereitung werden mit 310,6 g Chlorparaffin (C-Kettenlänge 10 bis 18 und 20 % Chlorgehalt), 153,3 g n-Paraffin-Gemisch (Erweichungspunkt 40 bis 42°C und Ölgehalt ca. 2 %, Viskosität bei 99°C 2,4 Centistoke), 80,1 g Oleyl-Amid der Methylaminoessigsäure und 32 g Triethanolamin in einem geschlossenen Rührbehälter mit Rückflußkühler und Thermostat durch intensives Rühren bei 70°C gemischt. Bei dieser Temperatur werden dann 345 g entionisiertes, 70°C heißes Wasser eingerührt und die Mischung ohne weitere Wärmezufuhr 60 Minuten durch intensives Rühren homogenisiert.

25

1.2 Hydrophobierung schwerer Oberleder

Die folgenden Prozentangaben beziehen sich auf das Falzgewicht des Chromleders.

- 30 Praxisüblich chromgegerbte und auf 2,0 bis 2,1 mm gefalzte Rindleder werden, wie in der folgenden Rezeptur im Detail beschrieben, gewaschen, neutralisiert, wahlweise gefärbt und nachgegerbt, sodann mit 6,5 % einer nach Beispiel 1.1 hergestellten, mit Wasser verdünnbaren Hydrophobier-Emulsion behandelt und anschließend mit einem 33 % basischen Chrom-III-Sulfat fixiert. Nach Lagerung über Nacht in feuchtem Zustand, Vakuum- und Hängetrocknung sowie Stollen, Ablüften und Nachvakuumieren sind die Leder hervorragend wasserdicht.

- 35 Jeweils mehrere Prüfkörper der Leder, die nach diesem Verfahren mit der nach Beispiel 1.1 hergestellten Hydrophobier-Emulsion behandelt worden sind, zeigten im Test für dynamische Wasserpenetration (Maeser) bei kontinuierlicher, starker Stauch- und Biegebeanspruchung im Wasserbad nach 50 000 Biegebeanspruchungen (Flexen) innerhalb von ca. 8 Stunden noch keinen Wasserdurchtritt bei einer Wasseraufnahme von weniger als 12 %.

- 40 Unter im übrigen gleichen Bedingungen mit herkömmlicher Hydrophobier-Emulsion - ohne Aminosiloxan - hergestellte Leder halten unter den oben beschriebenen Prüfbedingungen etwa 3000 bis 5000 Flexe in 1/2 bis 1 Stunde bis zum ersten Wasserdurchtritt aus und mit einer nachträglichen Silicon-Behandlung sind in der Regel, abhängig von der aufgetragenen Silicon-Menge, etwa 15 000 bis 20 000 Stauch- und Biegebeanspruchungen (in 3 bis 4 Stunden) erreichbar.

45

50

55

5

Anwendungsrezeptur:

10

**Laufzeit in
Minuten**

15

Waschen: 200 % Wasser 40° C
 0,1 % Oxalsäure (1:10) 10
 Flotten-pH-Wert 3,3 - 3,5
 Flotte ablassen

20

Neutralisation:

25

 100 % Wasser 40° C
 1,5 % Natriumformiat 15
 + 0,6 % Natriumbicarbonat 60
 Flotten-pH-Wert 4,6 - 5,0

30

Nachgerbung:

35

 + 4,0 % Austauschgerbstoff*
 8,0 % Kastanienholz-Extrakt 120
 gesüßt
 Flotten-pH-Wert ca. 4,2
 Flotte ablassen

40

Waschen: 200 % Wasser 50° C 10
 Flotte ablassen

45

Hydrophobierung:

50

 50 % Wasser 50° C
 10 % Hydrophobier-Emulsion 60
 wie unter 1.1 beschrieben
 (1:4)

55

**Laufzeit in
Minuten**

Fixierung:

5			
	+	0,5 % Ameisensäure 85 %ig (1:10)	20
10	+	2,5 % technisches Chrom-III- Sulfat (26 Gew.-% Cr_2O_3)	45
	+	150 % Wasser 60°C	45
15		Flotten-pH-Wert 3,6 - 3,9	
		Spülen bei 20°C	5

Leder auf Bock über Nacht lagern, maschinell ausrecken, Vakuumtrocknung 2 Minuten bei 70°C, hängend fertig trocknen, klimatisieren, stollen, ablüften, nachstollen Vakuumtrocknung 1.2 Minuten bei 70°C.

* handelsübliches Kondensationsprodukt aus Bis-(4-hydroxyphenyl)-sulfon, β -Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd als Natriumsalz.

Nach dieser Arbeitsweise wurden 2 praxisüblich chromgegerbte Rindhälften mit dem erfindungs-
gemäßen Aminosiloxan-haltigen Hydrophobiermittel behandelt. Dazu wurden 2 chromgegerbte Rindhäute
nach dem Falzen entlang der Rückenlinie geteilt. Die linke Hälfte aus Haut I und die rechte Hälfte aus Haut
II wurden zusammen wie beschrieben mit Aminosiloxan-haltiger Zubereitung hydrophobiert und die korre-
spondierenden Hälften unter im übrigen ver gleichbaren Bedingungen mit einem konventionellen Hydropho-
biermittel ohne Aminosiloxan behandelt.

Beispiel 2

2.1 Herstellung der Aminosiloxan-Zubereitung:

In einem 1 l-Dreihalskolben mit Rührer, Thermometer und Rückflußkühler werden 935 g Octamethylcyc-
lotetrasiloxan, 27,5 g γ -Aminopropyltriethoxysilan und 37,5 g einer 10 %igen Lösung von Kaliumhydroxid in
Ethanol vorgelegt und 5 Stunden bei 140°C unter Destillatabnahme gerührt. Dann wird unter 80°C
abgekühlt, und es werden 4,4 g Essigsäure zugefügt. Es wird noch 1 Stunde bei 80°C gerührt und dann
3,7 g wasserfreie Soda zugegeben, der Druck auf 30 bis 40 mbar reduziert und bei diesem Druck bis
140°C Sumpftemperatur destilliert. Anschließend wird die Vorlage gewechselt, der Druck auf 5 bis 10 mbar
reduziert und 1 Stunde bei 140°C und 5 bis 10 mbar ausgeheizt. Nach Abkühlen auf unter 30°C und
Druckausgleich mit Stickstoff wird filtriert.

Das resultierende, klare und leicht gelbliche Aminosiloxan-Öl besitzt folgende Kenndaten:

Viskosität: 344 m.Pas (Köppler 23°C)
Feststoffgehalt: 95,1 % (nach DIN 53 182)
Titration: 0,133 mMol NH_2 /g
Dichte: 0,975 g/ml bei 23°C

2.2 Herstellung der Hydrophobiermittelzubereitung:

73,6 g der so erhaltenen Aminosiloxanzubereitung werden mit 316,6 g Chlorparaffin (C-Kettenlänge 10
bis 18 und 20 % Chlorgehalt), 156,3 g n-Paraffin-Gemisch (Erweichungspunkt 40 bis 42°C, Ölgehalt ca. 2
% und Viskosität bei 99°C 24 Centistoke), 90,1 g Oleylamid der Methylaminoessigsäure und 32 g
Triethanolamin in einem Dreihalskolben mit Rührwerk, Thermometer und Rückflußkühler bei 70°C gerührt.

Bei dieser Temperatur werden dann 655 g entionisiertes, 70°C heißes Wasser eingerührt und die
entstehende Emulsion ohne weitere Wärmezufuhr 60 Minuten durch intensives Rühren homogenisiert.

2.3 Hydrophobierung von schweren Schuhspaltvelourledern

Praxisüblich chromgegerbte und 1,5 bis 2,0 mm starke Rindlederspaltel werden, wie in der unten aufgeführten Rezeptur näher beschrieben, gewaschen, neutralisiert, wahlweise gefärbt und nachgegerbt, sodann mit 8 % einer nach Beispiel 2.2 hergestellten, mit Wasser verdünnbaren 50 %igen Hydrophobier-Emulsion behandelt und anschließend mit einem 33 % basischen Chrom-III-Sulfat fixiert. Nach Lagerung über Nacht im feuchten Zustand, Vakuum- und Hängetrocknung sowie Stollen, Ablüften und erneuter Vakuumtrocknung sind die Leder sehr gut wasserdicht und unterscheiden sich in den übrigen Ledereigenschaften nicht von Spaltvelourledern, die praxisüblich ohne Hydrophobiermittel hergestellt worden sind.

Im Bally-Penetrometer bei 10 % Stauchung zeigten die verfahrensgemäß hydrophobierten Leder nach 8 Stunden noch keinen Wasserdurchtritt und die Wasseraufnahme lag bei ca. 8 %.

Die Prozentangaben in der folgenden Rezeptur beziehen sich jeweils auf das Falzgewicht der chromgegerbten Spaltleder.

15

20

Laufzeit in
Minuten

25

Waschen: 200 % Wasser 50° C 10
Flotte ablassen

30

Neutralisation:

100 % Wasser 50° C

35

2,0 % neutralisierend wirkender

**Nachgerbstoff, bestehend aus
gleichen Teilen eines Diaryl-
ethersulfonsäure-Formaldehyd-
Kondensats als Na-Salz und Na-
Salzen aliphatischer Carbonsäu-
ren.**

40

45

1,0 % Natriumbicarbonat 60

Flotten-pH: ca. 5,3

50

Schnitt (Bromkresolgrün): blau

55

**Laufzeit in
Minuten**

5 **Nachgerbung und Färbung:**

+ 6,0 % synthetischer
 Austauschgerbstoff*

10 6,0 % Mimosaextrakt 120

1,2 % brauner Lederfarbstoff

Flotten-pH: ca. 5,0

Flotte ablassen

15

Waschen: 200 % Wasser 50° C 10

Flotte ablassen

20

Hydrophobierung:

200 % Wasser 50° C

8 % einer Zubereitung gemäß Beispiel

25

2.2, (1:4 in Wasser) 120

Flotten-pH: ca. 5,2

+ 1,5 % B eines Chromgerbstoffs

30

(33 % basisches Cr(III)-Sulfat

und 26 % Cr₂O₃) 30

+200 % Wasser 60° C 30

35

Flotten-pH: ca. 4,3

Spülen bei 20° C 5

40

Leder auf Bock, Vakuumtrocknung 2 1/2 min bei 70°C, hängend fertig trocknen, klimatisieren, stollen, ablüften, nachstollen, schleifen, entstauben, millen.

* handelsübliches Kondensationsprodukt aus Bis-(4-hydroxyphenyl)-sulfon, β -Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd als Natriumsalz.

45

Ansprüche

1. Hydrophobiermittel für Leder, enthaltend folgende Bestandteile:

a) gesättigte, aliphatische geradkettige Kohlenwasserstoffe mit mindestens 10 C-Atomen, die gegebenenfalls teilweise halogeniert sind,

50

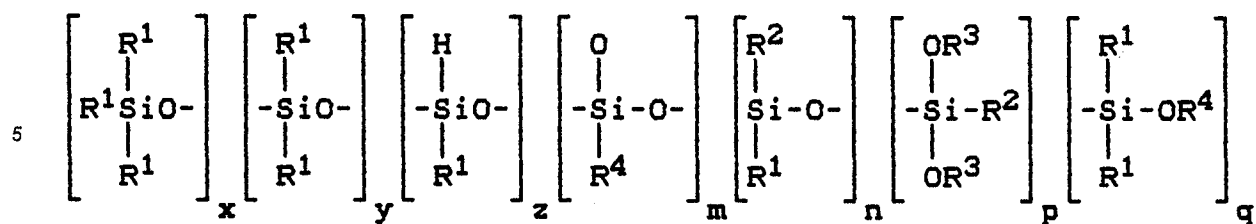
b) Aminosiloxane,

c) auf dem Leder fixierbare, carboxylgruppenhaltige Emulgatoren sowie gegebenenfalls

d) Wasser.

2. Hydrophobiermittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es als Aminosiloxane solche der allgemeinen Formel

55



worin

¹⁰ R¹ unabhängig voneinander eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen, eine Vinylgruppe oder eine Phenylgruppe, vorzugsweise eine Methylgruppe ist,

R² aminogruppenhaltige Alkyl-oder Arylreste mit primären, sekundären, tertiären oder quaternären Aminogruppen bedeuten,

R³ eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen ist,

¹⁵ R⁴ eine Alkylgruppe, Phenylgruppe oder Aminoalkylgruppe mit 1 bis 12 C-Atomen bedeuten,

q, x und m = 0 bis 5,

m + n + p = 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 6,

y + z = 20 bis 1400 ist und wobei Z auch O sein kann, enthält.

²⁰

²⁵

³⁰

³⁵

⁴⁰

⁴⁵

⁵⁰

⁵⁵