

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: **88113247.6**

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

22 Anmeldetag: **16.08.88**

30 Priorität: **24.08.87 DE 3728162**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**15.03.89 Patentblatt 89/11**

64 Benannte Vertragsstaaten:  
**CH DE ES FR GB IT LI**

71 Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT**  
**Postfach 80 03 20**  
**D-6230 Frankfurt am Main 80(DE)**

72 Erfinder: **Münc, Norbert, Dr.**  
**Johann-Strauss-Strasse 39**  
**D-6233 Kelkheim Taunus(DE)**  
Erfinder: **Schlösser, Lothar, Dr.**  
**Lindenau 5**  
**D-6000 Frankfurt am Main 50(DE)**  
Erfinder: **Hudec, Gustav**  
**Ostring 29**  
**D-6231 Schwalbach am Taunus(DE)**

54 **Verfahren zur Hydrophobierung und Oleophobierung von Leder durch Imprägnierung mit Fluorchemikalien.**

57 Vor der Imprägnierung mit den Fluorchemikalien wird das Leder mit einem Harz, quartären Ammoniumverbindung, Amin oder Polymer behandelt. Durch diese Hilfsstoffe erreicht man eine gleichbleibende Wirksamkeit der an der Oberfläche wirkenden Fluorchemikalien, unabhängig von der Arbeitsweise oder von den zuvor in das Leder eingebrachten Chemikalien. Diese Hilfsmittel können wahlweise auch gemeinsam mit den Fluorchemikalien auf das Leder appliziert werden.

**EP 0 306 733 A1**

## Verfahren zur Hydrophobierung und Oleophobierung von Leder durch Imprägnierung mit Fluorchemikalien

Die Erfindung betrifft ein Verfahren, das die Wirksamkeit von Fluorchemikalien, die zur gleichzeitigen Hydrophobierung und Oleophobierung von Leder eingesetzt werden, erhöht. Das Verfahren kann vor oder während jedes Arbeitsganges nach der Gerbung, bevorzugt jedoch nach dem Absäuern, angewendet werden. Das Verfahren ist anwendbar auf zwischengetrocknete und nicht zwischengetrocknete (direkt gearbeitete) Leder.

Seit einigen Jahren zeichnet sich der Trend ab, alle Lederarten, insbesondere Bekleidungs-, Möbel- und Schuhoberleder, weniger oder gar nicht mehr zuzurichten. Dadurch werden Leder mit natürlicher Oberfläche, natürlichem Narbenbild und angenehmem Griff erhalten. Ein gravierender Nachteil einer schwächeren oder fehlenden Zurichtung liegt darin, daß die Pflegeleichtigkeit dieser Leder beträchtlich vermindert ist. Es fehlt die das Leder schützende Zurichtung ganz oder teilweise.

Die verminderte Pflegeleichtigkeit äußert sich beispielsweise in einer erhöhten Wasserzügigkeit, in der Ausbildung von Wasserrändern und einer stark erhöhten Anschmutzbarkeit.

Diese Nachteile lassen sich durch die Erhöhung der Oleophobie und Hydrophobie mit Hilfe von Fluor-Imprägnierchemikalien ausgleichen.

Auf dem Markt werden eine Reihe von Imprägnierchemikalien angeboten, die sich in ihrer Wirkung in fünf Klassen unterteilen:

1. Imprägnierung durch Einlagerung wasserunlöslicher Stoffe wie feste Fette, Wachse oder Polymere.

Diese Stoffe verringern die Luft- und Wasserdampfdurchlässigkeit und somit den Tragekomfort von Bekleidungs- und Schuhoberleder.

2. Imprägnierung durch Einlagerung wasserquellender Stoffe wie Dicarbonsäurederivate (z.B. Alkylbernsteinsäure), Partialester von Polyalkoholen (z.B. Sorbitanmonooleat), niedrig ethoxylierte Fettalkohole und Fettsäuren und sulfoxidierte Parffingatsche.

Bei diesen Stoffen handelt es sich um sogenannte W/O Emulgatoren.

3. Imprägnierung durch anionische Produkte wie z.B. Fettsäuren, die mit mehrwertigen Metallionen, wie z.B.  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ , hydrophobe Metallseifen bilden.

4. Imprägnieren durch komplexaktive Emulgatoren, die mit dem Chrom des Gerbstoffes eine koordinative Bindung eingehen, z.B. Phosphorsäuremonoalkylester, Citronensäuremonoalkylester.

5. Imprägnierung mit fluorhaltigen Produkten, die nicht mit mehrwertigen Metallionen nachbehandelt werden müssen, z.B. fluorierte Additionsverbindungen.

Zwischen den Produkten, die unter Nr. 1 bis 4 genannt sind und den Produkten von Nr. 5, bestehen Unterschiede:

- Die Produkte 1 bis 4 lagern sich in die Faserzwischenräume ein (geschlossene Imprägnierung), die Produkte unter Nr. 5 umhüllen die Fasern (offene Imprägnierung).

Dadurch bleiben bei der offenen Imprägnierung Wasserdampf- und Luftdurchlässigkeit erhalten.

- Die Produkte 1 bis 4 verbessern nicht die Oleophobie, während ein wesentlicher Vorteil der Produkte unter Nr. 5 eine starke Erhöhung der Oleophobie der Leder ist. Je stärker ein Leder oleophobiert ist, desto stärker ist es auch schmutzabweisend.

- Die Produkte 1 bis 4 lagern sich über den gesamten Lederquerschnitt ein, während die Produkte unter Nr. 5 vorzugsweise auf der Oberfläche des Leders ihre Wirkung entfalten. Bei derartigen an der Lederoberfläche wirkenden fluorierten Imprägnierchemikalien wird ihre Wirksamkeit von der Arbeitsweise und von den in das Leder eingebrachten Chemikalien beeinflusst.

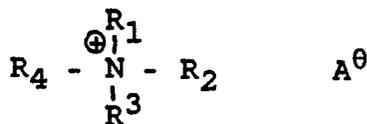
Aufgabe der Erfindung war deshalb, Hilfsstoffe zu finden, die eine gleichbleibende Wirksamkeit der an der Oberfläche wirkenden fluorierten Imprägnierchemikalien, unabhängig von der Arbeitsweise oder von den in das Leder zuvor eingebrachten Chemikalien, gewährleisten.

Es wurde nun ein Verfahren zur Hydrophobierung und Oleophobierung von Leder durch Imprägnierung mit Fluorchemikalien gefunden, indem man vor oder gleichzeitig mit der Imprägnierung mit den Fluorchemikalien das Leder mit Harzen, quartären Ammoniumverbindungen, Aminen oder Polymeren behandelt. Werden diese Produkte vor oder zusammen mit den Fluorchemikalien eingesetzt, erhöht sich die Wirksamkeit dieser Fluorchemikalien und wird nicht mehr von der Arbeitsweise oder von den in das Leder zuvor eingebrachten Chemikalien beeinflusst.

Als Harze für dieses Verfahren kommen in Frage Kondensationsprodukte des Formaldehyds mit Melamin (Molverhältnis 3 : 1 bis 12 : 1, vorzugsweise 4 : 1 bis 6 : 1), Dicyandiamin (Molverhältnis 1 : 1 bis 3 : 1), Harnstoff (Molverhältnis 1 : 1 bis 3 : 1, vorzugsweise 1,5 : 1 bis 2,8 : 1), Phenol (Molverhältnis 0,5 : 1

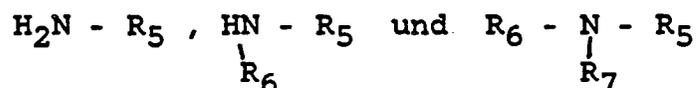
bis 2 : 1), Naphthol (Molverhältnis 0,5 : 1 bis 2 : 1) und aromatische Sulfonsäuren, vorzugsweise Naphthalinsulfonsäure (Molverhältnis 3 : 1 bis 12 : 1, vorzugsweise 5 : 1 bis 8 : 1).

Als quartäre Ammoniumverbindungen kommen Verbindungen der Formel



in Frage, worin  $\text{R}_1$  und  $\text{R}_2$  gleich oder verschieden sind und  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ -Alkyl oder  $\text{C}_2$ - $\text{C}_{20}$ -Alkenyl,  $\text{R}_3$  und  $\text{R}_4$  gleich oder verschieden sind und  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkyl oder Benzyl und  $\text{A}^{\ominus}$  ein Anion, wie etwa Chlorid, Methosulfat, Methosphat bedeuten.

Als Amine kommen Verbindungen der folgenden Formeln in Frage



worin  $\text{R}_5$   $\text{C}_7$ - $\text{C}_{20}$ -Alkyl oder  $\text{C}_7$ - $\text{C}_{20}$ -Alkenyl,  $\text{R}_6$   $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ -Alkyl,  $\text{C}_2$ - $\text{C}_{20}$ -Alkenyl oder Benzyl und  $\text{R}_7$   $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkyl oder Benzyl bedeuten.

Als polymere Verbindungen kommen Polymerisate in Frage, die aus folgenden Monomeren in verschiedenen Mengenverhältnissen polymerisiert werden können:

Acrylsäure und deren Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Hexyl-, Methylhexyl-, Octadecylester

Methacrylsäure und deren Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Hexyl-, Methylhexyl-, Octadecylester, Acrylamid, Acrylnitril, Vinylacetat, Ethylen, Styrol, Maleinsäureanhydrid.

Maleinsäure, Maleinsäuremono-, und Diester, N-Vinyl-N-methylacetamid, Acrylamidomethylenpropylsulfonat, Vinylformamid, Glycidylmethacrylat, Diallyldimethylammoniumchlorid.

Die Molekulargewichte dieser Polymeren liegen im Bereich 2000 bis 50000, vorzugsweise 5000 bis 20000. Bevorzugt sind Polymere aus 60 bis 80 % Vinylacetat und 20 bis 40 % Ethylen bzw. 30 bis 60 % Styrol und 40 bis 70 % Maleinsäureanhydrid.

Als fluorhaltige Imprägnierchemikalien kommen in Frage: Fluorcarbonharze, fluorierte Additions-, Polymerisations- und Kondensationsprodukte, perfluorierte Urethane, Harnstoffe, Ester, Sulfonamide, Carba-mide, Amine, Carbonsäure, Alkohole, fluorierte Alkyl- und Arylverbindungen, oxethylierte Perfluoralkohole.

Vorzugsweise kommen Umsetzungsprodukte in Frage, die aus folgenden Verbindungen hergestellt werden: Perfluoralkylethanol und Alkyl- oder Phenylisocyanat; Perfluoralkylethanol mit Epichlorhydrin und Alkyl- oder Phenylisocyanaten; polymere Perfluoracrylate. Die Perfluoralkylgruppen enthalten üblicherweise 4 bis 16 C-Atome.

Die obengenannten Harze, quartären Ammoniumverbindungen, Amine oder Polymere können entweder zusammen mit den Fluorchemikalien auf das Leder aufgebracht werden oder in einer separaten Behandlungsstufe nach dem Gerben, vorzugsweise nach dem Absäuern. Die Menge dieser Verbindungen beträgt 0,05 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Falzgewicht, oder 0,1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Trockengewicht. Die Behandlung des Leders mit den Fluorchemikalien und den genannten Hilfsmitteln erfolgt in üblicher Weise durch Imprägnieren mit einer Lösung, Emulsion oder Dispersion der genannten Produkte entweder in einem oder zwei Schritten wie oben dargelegt. Diese Imprägnierung geschieht durch Sprühen, im Tauchbad, im Faß, im Mischer oder in der Haspel. Man kann das erfindungsgemäße Verfahren auch kombinieren mit einer die Faserzwischenräume schließenden Füllimprägnierung wie eingangs erwähnt.

EP 0 306 733 A1

Beispiel 1

5	Ausgangsmaterial:		Chromgegerbtes, nachgegerbtes und gefettetes Crust; die %-Angaben sind auf Trockengewicht des Leders bezogen	
	1000,0 %		Wasser 45 ° C	2 h walken
	2,0 %		Ammoniak 25 %ig	
10			neue Flotte	
15	400,0 %		Wasser 45 ° C	1 h walken
	1,0 %		Kondensationsprodukt aus Formaldehyd und β-Naphthalinsulfonsäure	
	2,0 %		Farbstoff	
20	Zusatz:	1,5 %	Ameisensäure 85 %ig	20 min walken
			neue Flotte	
25		400,0 %	Wasser 45 ° C	30 min walken
		2,0 %	Farbstoff	
30	Zusatz:	0,5 %	Ameisensäure 85 %ig	20 min walken
			neue Flotte	
35		400,0 %	Wasser 45 ° C	20 min walken
		0,5 %	Ameisensäure 85 %ig	
		1,0 %	Kondensationsprodukt aus Formaldehyd mit Dicyandiamin (44 %)	
		4,0 %	fluoriertes Imprägniermittel (17 %ig an Wirkstoff)	
40			spülen, spannen, trocknen (50 ° C), millen	

Beispiel 2

5	Ausgangsmaterial:		Gefalztes Chromleder; die %-Angaben beziehen sich auf das Falsgewicht.	
	200,0 %		Wasser 50 ° C	1 h walken
	1,0 %		Natriumbikarbonat	
10		1,0 %	Natriumformiat	
			neue Flotte	
15	100,0 %		Wasser 50 ° C	1 h walken
	3,0 %		Glutardialdehyd	
20	Zusatz:	5,0 %	Fettlicker	30 min walken
			neue Flotte	
25	100,0%		Wasser 50 ° C	15 min walken
	5,0 %		Styrol-Maleinsäureanhydrid Kondensationsprodukt (50 %ig)	
30	Zusatz:	5,0 %	Styrol-Maleinsäureanhydrid Kondensationsprodukt (50 %ig)	15 min walken
35	Zusatz:	0,5 %	Farbstoff	30 min walken
40	Zusatz:	1,0 %	Ameisensäure (85 %ig)	30 min walken
			neue Flotte	
45	100,0 %		Wasser 60 ° C	30 min walken
	3,0 %		Fettlicker	
			neue Flotte	
50	100,0 %		Wasser 45 ° C	30 min walken
	0,5 %		Vinylacetat-Ethlen-Copolymer-Dispersion (50 %)	
55	Zusatz:	2,0 %	fluoriertes Imprägniermittel (17 %ig an Wirkstoff)	
			betriebsübliche Fertigstellung	

Beispiel 3

5	Ausgangsmaterial:		Chromgegerbtes, nachgegerbtes und gefettetes Crust; die %-Angaben sind auf 5 Trockengewicht des Leders bezogen	
	1000,0 % 2,0 %		Wasser 50 ° C Ammoniak (25 %ig)	2 h walken
10			neue Flotte	
15	400,0 % 1,0 % 10,0 %		Wasser 45 ° C Kondensationsprodukt aus Formaldehyd und $\beta$ -Naphthalinsulfosäure Kondensationsprodukt aus Formaldehyd und 4,4'-Dioxydiphenylsulfon und Phenol (95 %ig)	30 min walken
20	Zusatz:	2,0 %	Farbstoff	
25	Zusatz:	2,5 %	Ameisensäure (85 %ig)	20 min walken
			neue Flotte	
30	400,0 % 2,0 %		Wasser 45 ° C Farbstoff	30 min walken
35	Zusatz:	0,5 %	Ameisensäure (85 %ig)	
			neue Flotte	
40	400,0 % 0,5 %		Wasser 45 ° C Ameisensäure 85 %ig	10 min walken
45	Zusatz:	1,0 % 4,0 %	Dimethyldistearylammoniumchlorid fluoriertes Imprägniermittel (17 %ig an Wirkstoff)	
			betriebsübliche Fertigstellung	

50

**Ansprüche**

55 1. Verfahren zur Hydrophobierung und Oleophobierung von Leder durch Imprägnierung mit Fluorchemikalien, dadurch gekennzeichnet, daß man vor oder gleichzeitig mit der Imprägnierung mit den Fluorchemikalien das Leder mit Harzen, quartären Ammoniumverbindungen, Aminen oder Polymeren behandelt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Harze, quartären Ammoniumverbindungen, Amine oder Polymeren in einer Menge von 0,05 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Falzgewicht, oder 0,1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Trockengewicht, einsetzt.

5 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Imprägnierung mit den Fluorchemikalien und den Hilfsmitteln mit einer die Faserzwischenräume schließenden Füllimprägnierung kombiniert.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
X	EP-A-0 210 656 (WERNER & MERTZ GmbH) * Ansprüche 1,3-5 *	1,3	C 14 C 9/00
Y	EP-A-0 107 948 (MINNESOTA MINING) * Ansprüche 1,7-9 *	1	
Y	DE-A-1 545 192 (DIAMOND SHAMROCK) * Ansprüche 1,11,12 *	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
			C 14 C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 30-11-1988	Prüfer BUSCAGLIONE Y.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument ..... & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P0403)