

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 412 389 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **90114574.8**

(51) Int. Cl.⁵: **C14C 9/00, C08F 8/00,
C08F 210/00**

(22) Anmeldetag: **30.07.90**

(30) Priorität: **08.08.89 DE 3926167**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
13.02.91 Patentblatt 91/07

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT CH DE ES FR GB IT LI NL SE

(71) Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen(DE)**

(72) Erfinder: **Schaffer, Ortwin
Luitpoldstrasse 119
D-6700 Ludwigshafen(DE)
Erfinder: Bay, Herbert, Dr.
Brenzstrasse 22
D-7410 Reutlingen(DE)
Erfinder: Stork, Karl, Dr.
Kurweg 65
D-6719 Carlsberg(DE)
Erfinder: Greif, Norbert, Dr.
Im Woogtal 3
D-6719 Bobenheim(DE)
Erfinder: Oppenlaender, Knut, Dr.
Otto-Dill-Strasse 23
D-6700 Ludwigshafen(DE)
Erfinder: Denzinger, Walter
Wormser Landstrasse 65
D-6720 Speyer(DE)
Erfinder: Hartmann, Heinrich, Dr.
Weinheimer Strasse 46
D-6703 Limburgerhof(DE)**

(54) **Verwendung von Copolymerisaten auf Basis von langkettigen Olefinen und ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäureanhydriden zum Hydrophobieren von Leder und Pelzfellen.**

(57) Verwendung von Copolymerisaten, die durch radikalische Copolymerisation von (a) C₈- bis C₄₀-Monoolefinen mit (b) ethylenisch ungesättigten C₄- bis C₈-Dicarbonsäureanhydriden nach Art einer Substanzpolymerisation bei Temperaturen von 80 bis 300 °C zu Copolymerisaten mit Molmassen von 500 bis 20 000 g/Mol, anschließende Solvolyse der Anhydridgruppen der Copolymerisate und zumindest partielle Neutralisation der bei der Solvolyse entstehenden Carboxylgruppen in wässrigem Medium mit Basen erhältlich sind und die in Form von wässrigen Dispersionen oder Lösungen vorliegen, als Mittel zum Hydrophobieren von Leder und Pelzfellen.

EP 0 412 389 A1

VERWENDUNG VON COPOLYMERISATEN AUF BASIS VON LANGKETTIGEN OLEFINEN UND ETHYLENISCH UNGESÄTTIGTEN DICARBONSÄUREANHYDRIDEN ZUM HYDROPHOBIEREN VON LEDER UND PELZFELLEN

Aus der DE-OS 3 730 885 sind Kraftstoffe für Ottomotoren bekannt, die u.a. geringe Mengen an Copolymerisaten enthalten, die Olefine mit 2 bis 40 C-Atomen und Maleinsäureanhydrid einpolymerisiert enthalten, eine Molmasse von 500 bis 20 000 g/Mol aufweisen und bei denen die Anhydridgruppen der Copolymerisate ganz oder teilweise mit wäßrigen Alkalimetall- oder Erdalkalimetallbasen umgesetzt sind und der Rest der Carboxylgruppen mit Alkoholen und/oder Aminen in die entsprechenden Ester- und/oder Amidgruppen und/oder Ammoniumsalze umgesetzt ist.

Aus der DE-PS 2 629 748 ist die Verwendung von mit Alkalimetallbasen oder Aminen verseiften Copolymerisaten aus C₁₀- bis C₃₀-Olefinen und Maleinsäureanhydrid zum Füllen und Fetten von Leder und Pelzfellen bekannt. Die hydrolysierten Copolymerisate können noch mit Alkalibisulfit umgesetzt werden. Da die Copolymerisate in organischen Lösemitteln hergestellt und die Lösemittel nicht entfernt werden, enthalten die daraus hergestellten wäßrigen Copolymerisatdispersionen beträchtliche Mengen organischer Lösemittel, beispielsweise Xylol oder Dodecylbenzol. Solche Dispersionen eignen sich zwar zum Fetten von Leder und Pelzfellen, sie sind jedoch aufgrund ihres Gehalts an organischen Lösemitteln für eine Hydrophobierung von Leder und Pelzfellen praktisch nicht brauchbar.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein verbessertes Mittel für die Hydrophobierung von Leder und Pelzfellen zur Verfügung zu stellen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch die Verwendung von Copolymerisaten, die durch radikalische Copolymerisation von

(a) C₈- bis C₄₀-Monoolefinen mit

(b) ethylenisch ungesättigten C₄- bis C₆-Dicarbonsäureanhydriden nach Art einer Substanzpolymerisation bei Temperaturen von 80 bis 300 °C zu Copolymerisaten mit Molmassen von 500 bis 20 000 g/Mol, anschließende Solvolyse der Anhydridgruppen der Copolymerisate und zumindest partielle Neutralisation der bei der Solvolyse entstehenden Carboxylgruppen in wäßrigem Medium mit Basen erhältlich sind und die in Form von 0,5 bis 50 gew.-%igen wäßrigen Dispersionen vorliegen, als Mittel zum Hydrophobieren von Leder und pelzfellen.

Die Copolymerisate sind beispielsweise aus der DE-OS 3 730 885 bekannt. Sie werden nach Art einer Substanzpolymerisation durch Copolymerisieren der Monomeren der Gruppe (a) mit den Monomeren der Gruppe (b) bei Temperaturen von 80 bis

300 °C erhalten. Geeignete Monoolefine mit 8 bis 40 Kohlenstoffatomen sind beispielsweise n-Octen-1, 2, 4, 4-Trimethylpenten-1, 2,4,4-Trimethylpenten-2, Diisobuten, das technisch als Isomerengemisch aus ca. 80 Gew.-% 2,4,4-Trimethylpenten-1 und ca. 20 Gew.-% 2, 4, 4-Trimethylpenten-2 vorliegt, 4,4-Dimethylhexen-1, Decen-1, Dodecen-1, Tetradecen-1, Hexadecen-1, Octadecen-1, C₂₀-Olefin-1, C₂₂-Olefin-1, C₂₄-Olefin-1, C₂₀- bis C₂₄-Olefin-1, C₂₄- bis C₂₈-Olefin-1, C₃₀-Olefin-1, C₃₅-Olefin-1 und C₄₀-Olefin-1. Die Olefine bzw. Mischungen von Olefinen sind Handelsprodukte. Außer den geradkettigen Olefinen kommen auch cyclische Olefine in Betracht wie Cycloocten. Die Olefine können von der Herstellung her geringe Mengen an inerten organischen Kohlenwasserstoffen enthalten, z.B. bis zu etwa 5 Gew.-%. Die Olefine werden üblicherweise in der im Handel erhältlichen Qualität eingesetzt. Sie brauchen keiner besonderen Reinigung unterworfen zu werden. Die bevorzugten Olefine sind C₁₆- bis C₃₀-Olefine.

Als Komponente (b) der Copolymerisate kommen monoethylenisch ungesättigte C₄- bis C₈-Dicarbonsäureanhydride in Betracht, z.B. Maleinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid, Mesaconsäureanhydrid, Citraconsäureanhydrid, Methylenmalonsäureanhydrid und Mischungen untereinander. Von den genannten Anhydriden wird vorzugsweise Maleinsäureanhydrid verwendet. Die Copolymerisate enthalten 40 bis 60 mol-% Monoolefine und 60 bis 40 mol-% der genannten Dicarbonsäureanhydride einpolymerisiert und haben eine Molmasse von 500 bis 20 000, vorzugsweise 800 bis 10 000 g/Mol. Sie sind dadurch erhältlich, daß man die Monomeren (a) und (b) im Molverhältnis 1,1:1 bis 1:1 polymerisiert. Vorzugsweise polymerisiert man die Monomeren (a) und (b) im Molverhältnis 1:1 oder verwendet lediglich einen 1 gew.-%igen Überschuß an Monomeren der Komponente (a). Die Monomeren der Gruppen (a) und (b) bilden bekanntlich alternierende Copolymerisate, die bei hohen Molekulargewichten die Monomeren (a) und (b) zu jeweils 50 mol-% einpolymerisiert enthalten. Bei sehr niedrigen Molekulargewichten der Copolymerisate kann je nach Art der Endgruppen eine Abweichung vom molaren Verhältnis in dem oben angegebenen Rahmen vorliegen, wenn beispielsweise die Copolymerisatkette mit dem Monomeren (a) startet und auch mit dem Monomeren (a) abbricht.

Die Substanzpolymerisation wird bei Temperaturen von 80 bis 300, vorzugsweise von 120 bis 200 °C durchgeführt, wobei die niedrigste zu wählende Polymerisationstemperatur vorzugsweise

etwa mindestens 20° C über der Glas-temperatur des gebildeten Polymeren liegt. Je nach Molekulargewicht, das die Copolymerisate haben sollen, werden die Polymerisationsbedingungen gewählt. Polymerisation bei hohen Temperaturen ergibt Copolymerisate mit niedrigen Molekulargewichten, während bei niedrigeren Polymerisationstemperaturen Polymerisate mit höheren Molekulargewichten entstehen. Auch die Menge des Polymerisationsinitiators hat einen Einfluß auf das Molekulargewicht. Man benötigt im allgemeinen 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die bei der Polymerisation eingesetzten Monomeren, an Radikale bildenden Polymerisationsinitiatoren. Höhere Initiator-mengen führen hierbei zu Copolymerisaten mit niedrigeren Molekulargewichten. Die Monomeren (a) und (b) können bei Temperaturen von oberhalb 200° C auch in Abwesenheit von Polymerisationsinitiatoren copolymerisiert werden. D.h. ein Einsatz von Initiatoren ist nicht unbedingt erforderlich, weil die Monomeren (a) und (b) bei Temperaturen von oberhalb 200° C auch in Abwesenheit von Initiatoren bereits radikalisch polymerisieren. Geeignete Polymerisationsinitiatoren sind beispielsweise Di-tertiär-butylperoxid, Acetylcyclohexansulfonylperoxid, Diacetylperoxidicarbonat, Dicyclohexylperoxidicarbonat, Di-2-ethylhexylperoxidicarbonat, Tertiär-butylperneodecanolat, 2,2' Azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitril), Tertiär-butylperpivalat, Tertiär-butylper-2-ethylhexanoat, Tertiär-butylpermaleinat, 2,2' -Azobis(isobutyronitril), Bis-(tertiär-butylperoxy)cyclohexan, Tertiär-butylperoxyisopropylcarbonat, Tertiär-butylperacetat, Di-tertiärbutylperoxid, Ditertiäramylperoxid, Cumolhydroperoxid und Tertiär-butylhydroperoxid. Die Initiatoren können allein oder in Mischung untereinander angewendet werden. Sie werden bei der Substanzpolymerisation vorzugsweise separat oder in Form einer Lösung oder Dispersion in dem Monoolefin in den Polymerisationsreaktor eingebracht. Bei der Copolymerisation können selbstverständlich auch Redox-Coinitiatoren mitverwendet werden, z.B. Benzoin, Dimethylanilin, Ascorbinsäure sowie organisch lösliche Komplexe von Schwermetallen, wie Kupfer, Cobalt, Eisen, Mangan, Nickel und Chrom. Die Mitverwendung von Redox-Coinitiatoren gestattet es, die Polymerisation bei tieferer Temperatur durchzuführen. Die üblicherweise verwendeten Mengen an Redox-Coinitiatoren betragen etwa 0,1 bis 2000, vorzugsweise 0,1 bis 1000 ppm bezogen auf die eingesetzten Mengen an Monomeren. Falls das Monomergemisch an der unteren Grenze des für die Polymerisation in Betracht kommenden Temperaturbereiches anpolymerisiert und anschließend bei einer höheren Temperatur auspolymerisiert wird, ist es zweckmäßig, mindestens zwei verschiedene Initiatoren zu verwenden, die bei unterschiedlichen Temperaturen zerfallen, so daß in jedem Tempera-

turintervall eine ausreichende Konzentration an Radikalen zur Verfügung steht.

Um niedrigmolekulare Polymerisate herzustellen, ist es oft zweckmäßig, die Copolymerisation in Gegenwart von Reglern durchzuführen. Hierfür können übliche Regler verwendet werden, wie z.B. C₁- bis C₄-Aldehyde, Ameisensäure und organische SH-Gruppen enthaltende Verbindungen, wie 2-Mercaptoethanol, 2-Mercaptopropanol, Mercaptoessigsäure, Mercaptopropionsäure, tertiär-Butylmercaptan, n-Dodecylmercaptan und tertiär-Dodecylmercaptan. Die Polymerisationsregler werden im allgemeinen in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-% bezogen auf die Monomeren, eingesetzt.

Die Copolymerisation wird in üblichen Polymerisationsapparaturen, beispielsweise einem druckdichten Kessel, der mit einem Rührer versehen ist, in druckdichten Rührkesselkaskaden oder in einem Rohrreaktor durchgeführt. Bei der Substanzpolymerisation erfolgt die Copolymerisation der Olefine und der Anhydride im molaren Verhältnis in Abwesenheit von Lösemitteln. Die Copolymerisation kann kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden. Beispielsweise kann man das Olefin oder ein Gemisch verschiedener Olefine im Reaktor vorlegen und unter Rühren auf die gewünschte Polymerisationstemperatur erhitzen. Sobald das Olefin die Polymerisationstemperatur erreicht hat, dosiert man das ethylenisch ungesättigte Dicarbonsäureanhydrid zu. Falls ein Initiator eingesetzt wird, wird er dem Reaktionsgemisch, vorzugsweise separat oder gelöst in einem zur Polymerisation gelangenden Olefin, zudosiert. Der Polymerisationsregler wird, sofern er eingesetzt wird, entweder separat oder ebenfalls in einem Olefin gelöst der polymerisierenden Mischung zugefügt. Die Säureanhydride, insbesondere Maleinsäureanhydrid, werden vorzugsweise in Form einer Schmelze dem Reaktionsgemisch zugegeben. Die Temperatur der Schmelze beträgt etwa 70 bis 90° C. Falls man bei der Copolymerisation das Olefin im Überschuß anwendet, z.B. in einem 10 %igen Überschuß, so kann es nach Abschluß der Copolymerisation ohne Schwierigkeit vom Reaktionsgemisch mit Hilfe einer Destillation, vorzugsweise unter vermindertem Druck, aus der Copolymerisatschmelze entfernt werden. Die Copolymerisatschmelze wird anschließend zweckmäßigerweise direkt weiter verarbeitet.

Die so hergestellten Copolymerisate werden nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur oder vorzugsweise in Form der Schmelze, die eine Temperatur in dem Bereich von 80 bis 180° C, vorzugsweise 90 bis 150° C hat, solvolysiert. Die Solvolyse der Anhydridgruppen der Copolymerisate besteht im einfachsten Fall in einer Hydrolyse und anschließender Neutralisation. Es ist besonders vorteilhaft, in druckdichten Apparaturen zu arbeiten und darin direkt durch Zugabe von Wasser zu einer

Schmelze der bei der Substanzpolymerisation erhältlichen Copolymerisate die Anhydridgruppen in Carboxylgruppen zu überführen und durch anschließende Zugabe von Basen mindestens 10 % der Carboxylgruppen der hydrolysierten Copolymerisate zu neutralisieren. Hydrolyse und Neutralisation können jedoch auch praktisch gleichzeitig durch Zugabe verdünnter wäßriger Basen zur Copolymerisatschmelze vorgenommen werden. Die Mengen an Wasser und an Neutralisationsmittel werden dabei so gewählt, daß 10 bis 60, vorzugsweise 20 bis 55 Gew.-% Feststoffe enthaltende Dispersionen oder Lösungen entstehen, die in den Handel gebracht werden. Daraus werden dann Präparationslösungen durch Verdünnen auf Feststoffgehalte von 0,5 bis 50 Gew.-% hergestellt.

Die durch Substanzpolymerisation erhältlichen Copolymerisate können auch durch Zugabe von primären und/oder sekundären Aminen solvolysiert werden. Die Solvolyse wird dabei mit solchen Mengen an Aminen durchgeführt, daß 10 bis 50 % der aus den einpolymerisierten Monomeren (b) insgesamt bei einer vollständigen Hydrolyse entstehenden Carboxylgruppen amidiert sind. Nach der Bildung von Halbamid-Gruppen im Copolymerisat erfolgt die Neutralisation. Sie wird soweit geführt, daß mindestens 10 % der Carboxylgruppen des bei der Substanzpolymerisation anfallenden Copolymerisates neutralisiert werden. Ferner kann auch mit Aminocarbonsäuren sowie Salzen von Aminocarbonsäuren, vorzugsweise den Alkalimetallsalzen, solvolysiert werden. Besonders bevorzugt werden Alkalimetallsalze von α -Aminocarbonsäuren eingesetzt, wobei die Alkalimetallsalze des Sarcosins ganz besonders vorteilhaft sind. Die Solvolyse mittels Salzen von Aminocarbonsäuren wird zweckmäßigerweise in wäßrigem Medium ausgeführt. Die Solvolyse wird dabei mit solchen Mengen an Aminocarboxylaten durchgeführt, daß 10 bis 50 % der aus den einpolymerisierten Monomeren (b) insgesamt bei einer vollständigen Hydrolyse entstehenden Carboxylgruppen amidiert sind. Nach der Bildung von Halbamid-Gruppen im Copolymerisat erfolgt die Neutralisation. Sie wird soweit geführt, daß mindestens 10 % der Carboxylgruppen des bei der Substanzpolymerisation anfallenden Copolymerisats neutralisiert werden.

Die Solvolyse kann auch durch Zugabe von Alkoholen zu einer Schmelze der bei der Substanzpolymerisation erhältlichen Copolymerisate vorgenommen werden. Man setzt dabei solche Mengen an Alkohol ein, daß 10 bis 50 % der aus den einpolymerisierten Dicarbonsäureeinheiten insgesamt entstehenden Carboxylgruppen verestert werden. Anschließend erfolgt eine Neutralisation, bei der mindestens 10 % der insgesamt aus dem Anhydridgruppen enthaltenden Copolymerisat entstehenden Carboxylgruppen neutralisiert sind.

Vorzugsweise werden jeweils 25 bis 50 % der aus den einpolymerisierten Dicarbonsäureanhydriden insgesamt entstehenden Carboxylgruppen amidiert oder verestert. Als Neutralisationsmittel eignen sich beispielsweise Ammoniak, Amine, Alkalimetall- und Erdalkalimetallbasen, z.B. Natronlauge, Kalilauge, Magnesiumhydroxid, Calciumhydroxid, Bariumhydroxid sowie sämtliche Amine, die auch zur Amidierung der Copolymerisate eingesetzt werden. Vorzugsweise erfolgt die Neutralisation durch Zugabe von wäßriger Natronlauge zum Copolymerisat. Die Neutralisation der Anhydridgruppen enthaltenden Copolymerisate wird mindestens bis zu einem solchen Grad durchgeführt, daß man in Wasser dispergierbare Copolymerisate erhält. Dieser Neutralisationsgrad liegt bei mindestens 10 % der insgesamt aus den Anhydridgruppen entstehenden Carboxylgruppen. Der Neutralisationsgrad ist außerdem von der Kettenlänge des jeweils verwendeten Olefins der Komponente (a) abhängig. Um gut in Wasser dispergierbare bzw. kolloidal lösliche Copolymerisate zu erhalten, wird ein Copolymerisat aus einem C₃₀-Olefin und Maleinsäureanhydrid zu mindestens 75 % neutralisiert, während beispielsweise ein Copolymerisat aus einem C₂₀/C₂₄-Olefin und Maleinsäureanhydrid bei einem Neutralisationsgrad von 50 % der aus diesem Copolymerisat entstehenden Carboxylgruppen bereits gut in Wasser dispergierbar ist. Bei einem Copolymerisat aus einem C₁₂-Olefin und Maleinsäureanhydrid reicht bereits ein Neutralisationsgrad von 20 % der aus dem einpolymerisierten Maleinsäureanhydrid entstehenden Carboxylgruppen für das Dispergieren des Copolymerisats in Wasser aus.

Zur Amidbildung kann man Ammoniak und primäre und sekundäre Amine einsetzen. Die Amidbildung erfolgt vorzugsweise in Abwesenheit von Wasser durch Reaktion der Anhydridgruppen des Copolymerisats mit Ammoniak oder den Aminen. Die in Betracht kommenden primären und sekundären Amine können 1 bis 40, vorzugsweise 3 bis 30 Kohlenstoffatome aufweisen. Geeignete Amine sind beispielsweise Methylamin, Ethylamin, n-Propylamin, Isopropylamin, n-Butylamin, Isobutylamin, Hexylamin, Cyclohexylamin, Methylcyclohexylamin, 2-Ethylhexylamin, n-Octylamin, Isotridecylamin, Talgfettamin, Stearylamin, Oleylamin, Dimethylamin, Diethylamin, Di-n-Propylamin, Di-Isopropylamin, Di-n-Butylamin, Di-Isobutylamin, Dihexylamin, Di-Cyclohexylamin, Di-Methylcyclohexylamin, Di-2-Ethylhexylamin, Di-n-Octylamin, Di-Isotridecylamin, Di-Talgfettamin, Di-Stearylamin, Di-Oleylamin, Ethanolamin, Di-Ethanolamin, n-Propanolamin, Di-n-Propanolamin und Morpholin. Vorzugsweise wird Morpholin verwendet.

Um die bei der Substanzpolymerisation erhaltenen Anhydridgruppen aufweisenden Copolymerisate partiell zu verestern, werden sie mit Alkoholen

umgesetzt. Auch die Veresterung erfolgt vorzugsweise unter Ausschluß von Wasser. Geeignete Alkohole können 1 bis 40, vorzugsweise 3 bis 30 C-Atome enthalten. Es können primäre, sekundäre und tertiäre Alkohole Verwendung finden. Man kann sowohl gesättigte aliphatische Alkohole als auch ungesättigte Alkohole, wie beispielsweise Oleylalkohol einsetzen. Vorzugsweise werden einwertige, primäre oder sekundäre Alkohole verwendet, z.B. Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, n-Pentanol und Isomere, n-Hexanol und Isomere, n-Octanol und Isomere, wie z.B. 2-Ethylhexanol, Nonanol, Decanol, Dodecanol, Tridecanol, Cyclohexanol, Talgfettalkohol, Stearylalkohol sowie die technisch durch Oxy-synthese leicht zugänglichen Alkohole bzw. Alkoholgemische mit 9 bis 19 C-Atomen, wie z.B. C_{9/11}-Oxoalkohol, C_{13/15}-Oxoalkohol sowie Ziegleralkohole, die unter den Namen Alfol bekannt sind mit 12 bis 24 C-Atomen. Vorzugsweise verwendet man Alkohole mit 4 bis 24 C-Atomen, wie z.B. n-Butanol, Isobutanol, Amylalkohol, 2-Ethylhexanol, Tridecanol, Talgfettalkohol, Stearylalkohol, C_{9/11}-Oxoalkohol, C_{13/15}-Oxoalkohol, C_{12/14}-Alfole und C_{16/18}-Alfole.

Nach der partiellen Umwandlung der Anhydridgruppen in Halbamid- oder Halbesther-Gruppen erfolgt die Hydrolyse der noch vorhandenen Anhydridgruppen des Copolymerisats. Die Hydrolyse der restlichen Anhydridgruppen des Copolymerisats kann auch gleichzeitig mit der noch erforderlichen partiellen Neutralisation vorgenommen werden, indem man eine wäßrige Base zu dem partiell amidierten bzw. veresterten und noch Anhydridgruppen enthaltenden Copolymerisat zusetzt. Die Menge an Wasser und Basen wird so gewählt, daß die Konzentration der Copolymerisatdispersion oder Lösung vorzugsweise 20 bis 55 Gew.-% beträgt. Der pH-Wert der gebrauchsfertigen Mittel zum Hydrophobieren liegt in dem Bereich von etwa 4 bis 10.

Die so erhältlichen wäßrigen Copolymerisatdispersionen sind beständig und lagerstabil. Sie eignen sich in hervorragender Weise zur Veredlung von Leder und Pelzen, weil sie eine besonders ausgeprägte hydrophobierende Wirkung aufweisen und darüberhinaus noch eine fettende und nachgerbende Wirkung entfalten. Das mit diesen Copolymerisatdispersionen behandelte Leder- und Pelzmaterial zeigt nur noch eine geringe Wasseraufnahmekapazität und Wasserdurchlässigkeit. Die Dispersionen wirken gleichzeitig weichmachend, so daß man in den meisten Fällen keine zusätzlichen Fettungsmittel auf Basis natürlicher oder synthetischer Lickeröle benötigt. Die Dispersionen verleihen der Ware eine hohe Fülle und hohe Zug- und Weiterreißfestigkeiten, so daß eine zusätzliche Behandlung mit handelsüblichen Nachgerbstoffen,

beispielsweise mit vegetabilen Gerbstoffen oder synthetischen organischen Gerbstoffen (Synthanen) auf Basis von

Phenolsulfonsäure/Phenol/Formaldehyd-Kondensationsprodukten in den meisten Fällen nicht mehr erforderlich ist.

Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäß zu verwendenden wäßrigen Dispersionen besteht darin, daß sie keine zusätzlichen Emulgatoren enthalten. Leder und Pelze, die mit emulgatorhaltigen Produkten behandelt worden sind, müssen bekanntlich nach der Behandlung mit diesen Mitteln aufwendigen Prozessen, wie z.B. Nachbehandlung mit mehrwertigen Metallsalzen unterworfen werden, um die Emulgatoren im Leder oder in den Pelzfellen unwirksam zu machen.

Die oben beschriebenen Copolymerisatdispersionen eignen sich zur Behandlung von allen üblichen gegerbten Häuten, insbesondere mit Mineralgerbstoffen, wie Chrom-III-salzen gegerbten Häuten. Die gegerbten Häute werden üblicherweise vor der Behandlung entsäuert. Sie können bereits vor der Behandlung gefärbt worden sein. Eine Färbung kann jedoch auch erst nach der erfindungsgemäß erfolgenden Hydrophobierung vorgenommen werden.

Die gegerbten Häute werden mit den wäßrigen Dispersionen zweckmäßigerweise in wäßriger Flotte, die durch Verdünnen der Copolymerisatdispersionen mit Wasser erhältlich sind, bei pH-Werten von 4 bis 10, vorzugsweise 5 bis 8 und Temperaturen von 20 bis 60, vorzugsweise 30 bis 50 °C während eines Zeitraums von 0,1 bis 5, insbesondere 0,5 bis 2 Stunden, behandelt. Diese Behandlung erfolgt beispielsweise durch Walken in einem Faß. Die benötigte Menge an Copolymerisatdispersion beträgt, bezogen auf das Falzgewicht des Leders oder das Naßgewicht der Pelzfelle, 0,1 bis 30, vorzugsweise 1 bis 20 Gew.-%. Die Flottenlänge, d.h. das prozentuale Gewichtsverhältnis der Behandlungsflotte zur Ware, bezogen auf das Falzgewicht des Leders, das Naßgewicht der Pelzfelle, beträgt üblicherweise 10 bis 1000, vorzugsweise 30 bis 150 %, bei Pelzfellen 50 bis 500 %.

Nach der Behandlung mit der oben beschriebenen wäßrigen Flotte wird der pH-Wert der Behandlungsflotte durch Zusatz von Säuren, vorzugsweise verwendet man organische Säuren, wie Ameisensäure, auf einen pH-Wert von 3 bis 5, vorzugsweise 3,5 bis 4 eingestellt.

Bei Mitverwendung von üblichen Nachgerbstoffen beim Veredelungsprozess des Leders und der Pelzfelle kann die Behandlung mit den erfindungsgemäß zu verwendenden wäßrigen Dispersionen vor oder nach dem Nachgerbeschritt oder auch mehrstufig erfolgen, wobei die wäßrigen Dispersionen anteilsweise vor, während und nach dem Nachgerbungsschritt eingesetzt werden. Die als

Hydrophobierungsmittel zu verwendenden wäßrigen Dispersionen können auch zusammen mit üblichen Leder- und Pelzveredlungsmitteln wie Hydrophoblickern auf Paraffinbasis, verwendet werden. Dadurch wird in einigen Fällen die Hydrophobierungs-, Fettungs- und Nachgerbwirkung verbessert.

Die Prozentangaben in den Beispielen sind, falls nicht anders angegeben, Gewichtsprozent. Die Molmassen der Copolymeren wurden durch Gel-permeationschromatographie bestimmt, wobei als Elutionsmittel Tetrahydrofuran und zur Eichung eng verteilte Fraktionen von Polystyrol eingesetzt wurden. Die Prüfung der behandelten Leder auf Wasseraufnahmebereitschaft und Wasserdurchlässigkeit erfolgte mit dem Bally-Penetrometer gemäß der Meßmethode IUP 10 der Internationalen Union der Leder-Chemiker-Verbände, Kommission für physikalische Lederprüfung, vgl. das Leder, Band 12, 36 bis 40 (1961).

Herstellung der wäßrigen Copolymerisatdispersionen

Dispersion I

In einem für Polymerisationen ausgerüsteten Reaktor aus Stahl, der mit einem Rührer und Dosierungsvorrichtungen versehen ist, werden 1195 g eines C₂₀- bis C₂₄-Olefin-1-gemisches (Gulftene 20-24, Handelsprodukt der Firma Gulf Oil Chemical Company, USA) vorgelegt und unter Rühren in einem schwachen Stickstoffstrom auf 190 °C erhitzt. Sobald diese Temperatur erreicht ist, fügt man gleichmäßig 392 g auf 70 °C erhitztes Maleinsäureanhydrid und separat davon 16 g Ditertiärbutylperoxid innerhalb von 4 Stunden zu. Anschließend wird das Reaktionsgemisch 2 Stunden bei 190 °C gerührt und unter Rühren auf 90 °C abgekühlt. Innerhalb einer halben Stunde gibt man dann jeweils getrennt voneinander 320 g einer 50 %igen wäßrigen Natronlauge und 3909 g Wasser zu, das auf 90 °C erwärmt ist. Das Reaktionsgemisch wird 4 Stunden in dem Temperaturbereich von 90 bis 95 °C gerührt und danach auf Umgebungstemperatur abgekühlt. Man erhält auf diese Weise eine schwachviskose wäßrige Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 30,2 %. Die Molmasse des nicht hydrolysierten Copolymerisats aus Olefin und Maleinsäureanhydrid betrug 8900 g/Mol, 50 mol-% der insgesamt entstehenden Carboxylgruppen waren neutralisiert.

Dispersion II

In dem Reaktor, in dem die Dispersion I hergestellt wurde, werden 1500 g Octadecen-1 vorgelegt und unter Rühren in einer Stickstoffatmosphäre auf 190 °C erhitzt. Sobald diese Temperatur erreicht ist, gibt man getrennt voneinander und jeweils innerhalb von 2 Stunden 588 g einer Schmelze von Maleinsäureanhydrid und eine Lösung von 27 g Ditertiärbutylperoxid in 42,8 g Octadecen-1 zu. Das Reaktionsgemisch wird nach Zugabe des Maleinsäureanhydrids und des Peroxids noch 2 Std. bei 190 °C nacherhitzt, dann auf 110 °C abgekühlt. Dann dosiert man innerhalb von 1 Stunde 522 g Morpholin zu. Die Umsetzungstemperatur wird bei 110 °C gehalten. Nach Beendigung der Morpholinzugabe wird das Reaktionsgemisch nach 2 Stunden bei 110 °C gerührt, um die Anhydridgruppen des Copolymerisats in die entsprechenden Halbamidgruppen umzuwandeln. Man kühlt das Reaktionsgemisch dann unter Rühren auf 90 °C ab und fügt, getrennt voneinander, 480 g einer 50 %igen wäßrigen Natronlauge und 8680 g Wasser, das eine Temperatur von 90 °C hat, innerhalb von einer halben Stunde zu und erhitzt noch 2 Std. bei 90 °C. Man erhält eine bei Raumtemperatur viskose Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 25,4 %. Die Molmasse des nicht solvolysierten Copolymerisats betrug 4800 g/Mol, 50 mol-% der insgesamt aus den Anhydridgruppen entstehenden Carboxylgruppen lagen als Amidgruppe vor und 50 mol-% waren neutralisiert.

Beispiel 1

Chromgegerbtes Rindleder mit einer Falzstärke von 1,8 mm, das auf einen pH-Wert von 5,0 entsäuert worden war, wurde mit 15 der Dispersion I, bezogen auf Falzgewicht, 2 Stunden bei 40 °C im Gerbfaß gewalkt. Die Gesamt-Flottenlänge betrug 150 %.

Das Leder wurde anschließend mit 1 Gew.-% eines üblichen anionischen Anilinfarbstoffs gefärbt. Danach wurde es mit Ameisensäure auf einen pH-Wert von 3,8 eingestellt. Es wurde abschließend gewaschen, mechanisch ausgereckt und getrocknet.

Das erhaltene Leder war sehr weich, geschmeidig, gut gefüllt, gleichmäßig gefärbt und hatte eine hervorragende dynamische Wasserfestigkeit. Die Prüfung mit dem Bally-Penetrometer ergab bei 15 % Stauchung für die Wasseraufnahme nach 24 Stunden einen Wert von 20,9 Gew.-% und ließ während dieser Zeitspanne keinen Wasserdurchtritt erkennen.

Beispiel 2

Chromgegerbtes Rindleder mit einer Falzstärke von 1,8 mm, das auf einen pH-Wert von 5,0 entsäuert und mit 0,7 Gew.-% eines üblichen anionischen Anilinfarbstoffs gefärbt worden war, wurde mit 20 % der Dispersion II, bezogen auf Falzgewicht, eineinhalb Stunden bei 40 °C im Gerbfaß gewalkt. Im Anschluß an diese Behandlung wurde das Leder mit Ameisensäure auf einen pH-Wert von 3,6 gebracht und wie üblich fertiggestellt.

Das so erhaltene Leder war sehr weich und griffig und wies eine hohe dynamische Wasserfestigkeit auf. Die Prüfung mit dem Bally-Penetrometer ergab bei 15 % Stauchung für die Wasseraufnahme nach 24 Stunden einen Wert von 23,7 Gew.-% und ließ während dieser Zeitspanne keinen Wasserdurchtritt erkennen.

Ansprüche

1. Verwendung von Copolymerisaten, die durch radikalische Copolymerisation von
(a) C₈- bis C₄₀-Monoolefinen mit
(b) ethylenisch ungesättigten C₄- bis C₈-Dicarbonsäureanhydriden

nach Art einer Substanzpolymerisation bei Temperaturen von 80 bis 300 °C zu Copolymerisaten mit Molmassen von 500 bis 20 000 g/Mol, anschließende Solvolyse der Anhydridgruppen der Copolymerisate und zumindest partielle Neutralisation der bei der Solvolyse entstehenden Carboxylgruppen in wäßrigem Medium mit Basen erhältlich sind und die in Form von wäßrigen Lösungen oder Dispersionen vorliegen, als Mittel zum Hydrophobieren von Leder und Pelzfellen.

2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Solvolyse durch Zugabe von Wasser zu einer Schmelze der bei der Substanzpolymerisation erhältlichen Copolymerisate durchführt und mindestens 10 % der Carboxylgruppen der hydrolysierten Copolymerisate mit Ammoniak, Aminen, Alkalimetall- oder Erdalkalimetallbasen neutralisiert.

3. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Solvolyse durch Zugabe von primären und/oder sekundären Aminen zu einer Schmelze der bei der Substanzpolymerisation erhältlichen Copolymerisate so durchführt, daß 10 bis 50 % der aus den einpolymerisierten Monomeren (b) insgesamt entstehenden Carboxylgruppen amidiert und mindestens 10 % der insgesamt entstehenden Carboxylgruppen neutralisiert sind.

4. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Solvolyse der bei der Substanzpolymerisation erhältlichen Copolymerisate in wäßrigem Medium durch Zugabe von Salzen von Aminocarbonsäuren so durchführt, daß 10 bis 50 % der aus den einpolymerisierten Monomeren (b)

insgesamt entstehenden Carboxylgruppen amidiert und mindestens 10 % der insgesamt entstehenden Carboxylgruppen neutralisiert sind.

5. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Solvolyse durch Zugabe von Alkoholen zu einer Schmelze der bei der Substanzpolymerisation erhältlichen Copolymerisate so durchführt, daß 10 bis 50 % der aus den einpolymerisierten Monomeren (b) insgesamt entstehenden Carboxylgruppen verestert und mindestens 10 % der insgesamt entstehenden Carboxylgruppen neutralisiert sind.

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 90114574.8

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
D, A	DE - C2 - 2 629 748 (ZSCHIMMER & SCHWARZ CHEMISCHE FABRIKEN) * Anspruch 1 * --	1	C 14 C 9/00 C 08 F 8/00 C 08 F 210/00
D, A	DE - A1 - 3 730 885 (BASF AG) * Zusammenfassung * ----	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)
			C 14 C C 08 F
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort WIEN		Abschlußdatum der Recherche 19-09-1990	
		Prüfer HEIN	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN 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 Patentedokument, 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			