



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 418 661 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **90117145.4**

51 Int. Cl.⁵: **C14C 9/00**

22 Anmeldetag: **06.09.90**

30 Priorität: **16.09.89 DE 3931039**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
27.03.91 Patentblatt 91/13

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

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

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

54 Verwendung von Copolymerisaten auf Basis von langkettigen ungesättigten Estern und ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren zum Hydrophobieren von Leder und Pelzfellen.

57 Verwendung von Copolymerisaten, die
a) 50 bis 90 Gew.-% C₈- bis C₄₀-Alkyl(meth)-acrylate, Vinylester von C₈-bis C₄₀-Carbonsäuren oder Mischungen und
b) 10 bis 50 Gew.-% monoethylenisch ungesättigte C₃- bis C₁₂-Carbonsäuren, monoethylenisch ungesättigte Dicarbonsäureanhydride, Halbestere oder Halbamide von monoethylenisch ungesättigten C₄- bis C₁₂-Dicarbonsäuren, Amide von C₃- bis C₁₂-Monocarbonsäuren oder Mischungen einpolymerisiert enthalten und Molmassen von 500 bis 30.000 g pro Mol haben, in zumindest partiell neutralisierter Form in wässriger Lösung oder in wässriger Dispersion als Mittel zum Hydrophobie-

ren von Leder und Pelzfellen.

EP 0 418 661 A1

VERWENDUNG VON COPOLYMERISATEN AUF BASIS VON LANGKETTIGEN UNGESÄTTIGTEN ESTERN UND ETHYLENISCH UNGESÄTTIGTEN CARBONSÄUREN ZUM HYDROPHOBIEREN VON LEDER UND PELZFELLEN

Aus der DE-OS 38 17 000 sind Kraftstoffe für Otto-Motoren bekannt, die unter anderem geringe Mengen an Copolymerisaten aus

a) C₈- bis C₄₀-Alkylacrylaten oder den entsprechenden Methacrylaten, Vinylestern von C₈- bis C₄₀-Carbonsäuren und

b) monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren mit 3 bis 12 C-Atomen enthalten. Die Copolymerisate haben eine Molmasse von 500 bis 20.000 g pro Mol. Die Carboxylgruppen der Copolymerisate liegen zumindest teilweise als Alkali- oder Erdalkalimetallsalz vor. Wie darin außerdem angegeben ist, kann ein Teil der Carboxylgruppen der Copolymerisate auch amidiert sein.

Aus der US-PS 4 190 687 ist bekannt, gefärbtes Leder mit Copolymerisaten aus monoethylenisch ungesättigten Carbonsäureestern mit 4 bis 22 C-Atomen und aliphatischen Olefinen mit 3 bis 20 C-Atomen zu behandeln. Die Copolymerisate werden dabei in Form einer Lösung in einem organischen Lösemittel behandelt. Als Lösemittel kommen vorzugsweise aromatische Kohlenwasserstoffe, Chlorkohlenwasserstoffe, Ketone, Ether, Ester und Amide in Betracht. Solche Lösungen sind jedoch aufgrund ihres Gehalts an organischen Lösemitteln für eine Hydrophobierung von Leder und Pelzfellen praktisch nicht brauchbar.

Die Verwendung wäßriger Polyacrylatdispersionen, bei denen das Copolymerisat zu einem überwiegenden Anteil aus Acrylsäure- oder Methacrylsäureestern von Alkoholen mit 1 bis 8 C-Atomen aufgebaut ist, zum Zurichten von Leder ist aus der DE-OS 33 44 354 und der EP-PS 0 065 253 bekannt. Zur Herstellung der wäßrigen Polymerdispersionen benötigt man jedoch immer Emulgatoren.

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

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch Verwendung von Copolymerisaten, die

a) 50 bis 90 Gew.-% C₈- bis C₄₀-Alkylacrylate, C₈- bis C₄₀-Alkylmethacrylate, Vinylester von C₈- bis C₄₀-Carbonsäuren oder deren Mischungen und

b) 10 bis 50 Gew.-% monoethylenisch ungesättigte C₃- bis C₁₂-Carbonsäuren, monoethylenisch ungesättigte Dicarbonsäureanhydride, Halbester oder Halbamide von monoethylenisch ungesättigten C₄- bis C₁₂-Dicarbonsäuren, Amide von monoethylenisch ungesättigten C₃- bis C₁₂-Carbonsäuren oder deren Mischungen ein-

polymerisiert enthalten und die Molmassen von 500 bis 30.000 g pro Mol haben, in zumindest partiell neutralisierter oder amidierter Form in wäßriger Lösung oder in wäßriger Dispersion als Mittel zum Hydrophobieren von Leder und Pelzfellen.

Die Copolymerisate sind beispielsweise aus der DE-OS 38 17 000 bekannt. Sie werden durch Copolymerisieren der Monomeren der Gruppe a) mit den Monomeren der Gruppe b) hergestellt. Falls als Monomere der Gruppe b) monoethylenisch ungesättigten Dicarbonsäureanhydride eingesetzt werden und die Copolymerisation unter Ausschluß von Wasser durchgeführt wird, erfolgt im Anschluß an die Copolymerisation eine Solvolyse der im Copolymerisat enthaltenen Anhydridgruppen. Die Solvolyse der Anhydridgruppen der Copolymerisate kann gleichzeitig mit einer partiellen oder vollständigen Neutralisation der Carboxylgruppen verbunden werden, indem man die Copolymerisate mit Basen behandelt. Falls man als Basen Ammoniak, primäre oder sekundäre Amine verwendet, können die Copolymerisate auch partiell amidiert werden. Als Monomere der Gruppe a) zur Herstellung der Copolymerisate kommen C₈- bis C₄₀-Alkylacrylate und C₈- bis C₄₀-Alkylmethacrylate in Betracht. Geeignete Verbindungen dieser Art sind beispielsweise 2-Ethylhexylacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, n-Decylacrylat, n-Decylmethacrylat, Dodecylacrylat, Dodecylmethacrylat, Isotridecylacrylat, Isotridecylmethacrylat, Tetradecylacrylat, Tetradecylmethacrylat, C₁₆/C₁₈-Talgfettalkoholacrylat, C₁₆/C₁₈-Talgfettalkoholmethacrylat, octadecylacrylat, octadecylmethacrylat, Palmitylacrylat, Palmitylmethacrylat, n-Eicosylacrylat, n-Eicosylmethacrylat, n-Docosylacrylat, n-Docosylmethacrylat, Tetracosylacrylat, Tetracosylmethacrylat, Hexacosylacrylat, Hexacosylmethacrylat, octocosylacrylat, octocosylmethacrylat sowie Acrylester und Methacrylester von C₄₀-Alkoholen. Außerdem eignen sich Mischungen von Acrylaten. Solche Mischungen sind beispielsweise durch Verestern von Alkoholen herstellbar, die entweder nach dem Oxoverfahren oder nach dem Ziegler-verfahren erhältlich sind. Vorzugsweise verwendet man die Acrylsäureester und Methacrylsäureester, die sich von Alkoholen mit 16 bis 28 Kohlenstoffatomen ableiten.

Als Komponente a) kommen außerdem Vinylester von Carbonsäuren mit 8 bis 40 C-Atomen in Betracht. Solche Verbindungen sind beispielsweise Vinyl-2-Ethylhexanoat, Vinyllaurat, Vinylpalmitat, Vinyltalgfettsäureester, Vinylmyristat, Vinylstearat, Vinyloleat sowie Mischungen der genannten Vinyle-

ster oder Mischungen mindestens eines Vinylesters mit mindestens einem der in Betracht kommenden Alkyl(meth)acrylate. Die Monomeren der Gruppe a) sind in den Copolymerisaten in Mengen von 50 bis 90, vorzugsweise 65 bis 85 Gew.-% in einpolymerisierter Form enthalten.

Zu den Monomeren der Gruppe b) gehören monoethylenisch ungesättigte C₃- bis C₁₂-Carbonsäuren und monoethylenisch ungesättigten Dicarbonsäureanhydride. Geeignete monoethylenisch ungesättigte Carbonsäuren sind beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Vinylmilchsäure, Allylessigsäure, Propylidenessigsäure, Ethylacrylsäure, Dimethylacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itakonsäure, Glutakonsäure, Methylenmalonsäure, Zitronensäure und Tetrahydrophthalensäure. Ethylenisch ungesättigte Dicarbonsäureanhydride, die insgesamt 4 bis 12 C-Atome pro Molekül enthalten, sind beispielsweise Maleinsäureanhydrid, Itakonsäureanhydrid, Zitronensäureanhydrid, Methylenmalonsäureanhydrid und Tetrahydrophthalensäureanhydrid. Als Monomere der Gruppe b) kommen außerdem Monoester aus Dicarbonsäuren und Alkoholen mit 1 bis 40 C-Atomen in Betracht, beispielsweise Monomethylmaleinat, Monobutylmaleinat, Monododecylmaleinat, Monooctadecylmaleinat, Monotetracosylmaleinat, Monooctadecylfumarat, Monooctadecylitakonat, Mono-2-ethylhexylitakonat und Mischungen der genannten Verbindungen. Von den Monomeren der Gruppe b) sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Itakonsäure und Itakonsäureanhydrid bevorzugt.

Zu den Monomeren der Gruppe b) gehören außerdem Amide der monoethylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren sowie die Halbamide von monoethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren, z.B. Amide und Halbamide, die sich jeweils von den zugrunde liegenden Carbonsäuren und Ammoniak oder Aminen mit 1 bis 40 C-Atomen ableiten, beispielsweise N-Isotridecylacrylamid, N-Di(isotridecyl)acrylamid, N-Stearylacrylamid, N-Stearylmethacrylamid, Maleinsäuremonoisotridecylamid, Maleinsäurediisotridecylamid, Maleinsäuremonostearylamid und Maleinsäuredistearylamid.

Die Copolymerisate enthalten die Monomeren der Gruppe b) in Mengen von 10 bis 50, vorzugsweise 15 bis 35 Gew.-% einpolymerisiert.

Die Copolymerisate aus dem Monomeren der Gruppe a) und b) können noch gegebenenfalls durch Copolymerisieren in Gegenwart von Monomeren der Gruppe c) modifiziert werden. Zu den Monomeren der Gruppe c) gehören beispielsweise Styrol, Methylstyrol, Ethylstyrol, Butylstyrol, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylformamid, N-Vinyl-N-methylformamid, N-Vinylacetamid, N-Vinyl-N-methylacetamid, Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Acrylsäurepropyle-

ster, Acrylsäurebutylester, Acrylsäurehexylester, Methacrylsäuremethylester, Methacrylsäureethylester, Methacrylsäurepropylester, Methacrylsäurebutylester, Methacrylsäurehexylester, Hydroxiethylacrylat, Hydroxiethylacrylat, Hydroxiethylmethacrylat, Hydroxiethylacrylat, Hydroxiethylmethacrylat, Maleinsäuremonomethylester, Maleinsäuredimethylester, Maleinsäuremonoethylester, Maleinsäurediethylester, Maleinsäuremonopropylester, Maleinsäuredipropylester, Maleinsäuremonobutylester, Maleinsäuredibutylester, Maleinsäuremonohexylester, Maleinsäuredihexylester, Fumarsäuremonomethylester, Fumarsäuredimethylester, Fumarsäuremonoethylester, Fumarsäurediethylester, Fumarsäuremonopropylester, Fumarsäuredipropylester, Fumarsäuremonobutylester, Fumarsäuredibutylester, Fumarsäuremonohexylester, Fumarsäuredihexylester, Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Acrylnitril, Methacrylnitril, Dimethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat, Dimethylaminopropylacrylat, Diethylaminopropylacrylat, Dimethylaminopropylmethacrylat, Diethylaminopropylmethacrylat, Dimethylaminopropylacrylamid, 1-Vinylimidazol, 1-Vinyl-2-methylimidazol, 1-Vinyl-4-methylimidazol, 1-Vinyl-5-methylimidazol, Vinylsulfonsäure, Allylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure, Acrylamidomethylpropansulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Acrylsäure(3-sulfopropylester), Vinylphosphonsäure, Allylphosphonsäure sowie Mischungen untereinander.

Die Monomeren der Gruppe c) sind, sofern sie für die Modifizierung der Copolymerisate aus a) und b) eingesetzt werden, darin in Mengen von 1 bis 20 Gew.-% in einpolymerisierter Form enthalten.

Die Copolymerisation der Monomeren der Gruppen a) und b) sowie gegebenenfalls c), erfolgt nach allen bekannten diskontinuierlichen oder kontinuierlichen Polymerisationsverfahren, wie Masse-, Suspensions-, Fällungs- und Lösungspolymerisation. Die Copolymerisation wird vorzugsweise in Gegenwart von Radikale bildenden Verbindungen durchgeführt. Man benötigt davon bis zu 10, vorzugsweise 0,2 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die bei der Copolymerisation eingesetzten Monomeren. Bei allen genannten Polymerisationsverfahren wird unter Ausschluß von Sauerstoff gearbeitet, vorzugsweise in einem Stickstoffstrom. Für alle Polymerisationsmethoden werden die üblichen Apparaturen verwendet, z.B. Autoklaven und Kessel, die beispielsweise mit Anker-, Blatt-, Impeller- oder Mehrstufenimpuls-Gegenstrom-Rührern ausgestattet sind. Besonders bevorzugt ist die Substanzpolymerisation der Monomeren der Gruppen (a) und (b). Sie wird bei Temperaturen von 80 bis 300, vorzugsweise von 120 bis 200 °C durchgeführt, wobei die niedrigste zu wählende Polymerisationstem-

peratur vorzugsweise etwa mindestens 20 °C über der Glastemperatur 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 Acetylcyclohexansulfonylperoxid, Diacetylperoxidicarbonat, Dicyclohexylperoxidicarbonat, Di-2ethylhexylperoxidicarbonat, Tertiär-butylperneodecanoat, 2,2'-Azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitril), Tertiär-butylperpivalat, Tertiär-butylper-2-ethyl-hexanoat, Tertiärbutylpermaleinat, 2,2'-Azobis(isobutyronitril), Bis-(tertiär-butylperoxy)-cyclohexan, Tertiär-butylperoxyisopropylcarbonat, Tertiär-butylperacetat, Di-tertiär-butylperoxid, 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 Monomer der Komponente (a) 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 Temperaturintervall 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, Allylalkohol, Buten-1-ol-3, 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.

Bei der Substanzpolymerisation kann mit besonderem Vorteil ein Druckkessel mit einem nachgeschalteten Reaktionsrohr, das mit einem statischen Mischer versehen ist, verwendet werden. Vorzugsweise polymerisiert man die Monomeren aus (Meth)acrylestern, Vinylestern und säuregruppenhaltigen monoethylenisch ungesättigten Verbindungen in mindestens 2 hintereinander geschalteten Polymerisationszonen. Dabei kann die eine Reaktionszone aus einem druckdichten Kessel, die andere aus einem beheizbaren statischen Mischer bestehen. Man erhält dabei Umsätze von mehr als 99 %. Ein Copolymerisat aus Stearylacrylat und Acrylsäure kann beispielsweise dadurch hergestellt werden, daß man die Monomeren und einen geeigneten Initiator einem Reaktor oder zwei hintereinandergeschalteten Reaktionszonen, beispielsweise einer Rührkesselkaskade, kontinuierlich zuführt, und das Reaktionsprodukt nach einer Verweilzeit von 2 bis 60, vorzugsweise von 5 bis 30 Minuten, bei Temperaturen zwischen 200 und 400 °C kontinuierlich aus der Reaktionszone ausschleust. Die Polymerisation wird zweckmäßig bei Drücken von mehr als 1 bar, vorzugsweise zwischen 1 und 200 bar, durchgeführt. Die erhaltenen Copolymeren mit Feststoffgehalten von über 99 % können dann weiter zu den entsprechenden Alkali- und Erdalkalisalzen bzw. Amiden und Ammonsalzen umgesetzt werden.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform für die Herstellung der Copolymeren ist die Lösungspolymerisation. Sie wird in Lösemitteln durchgeführt, in denen die Monomeren und die gebildeten Copolymeren löslich sind. Es sind hierfür alle Lösemittel geeignet, die diese Vorgabe erfüllen und die mit den Monomeren keine Reaktionen eingehen. Beispielsweise sind dies Aceton, Methyläthylketon, Diethylketon, Methylisobutylketon, Ethylacetat, Butylacetat, aliphatische, cycloaliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe wie n-Oktan, Isooktan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Benzol, Toluol, xylol, Ethylbenzol, Cumol, Tetrahydrofuran

und Dioxan, wobei zur Erzielung niedermolekularer Copolymerer Xylol, Ethylbenzol, Cumol, Tetrahydrofuran und Dioxan besonders gut geeignet sind. Wie bei der Masse- und Fällungspolymerisation ist es auch hier zweckmäßig, das Lösemittel und einen Teil der Monomerenmischung (z.B. ca. 5 bis 20 %) vorzulegen und den Rest der Monomerenmischung mit dem Initiator und gegebenenfalls Co-Initiator und Regler zuzudosieren. Es können auch Lösemittel und (Meth)acrylester oder Vinylester im Polymerisationsreaktor vorgelegt und nach Erreichen der Polymerisationstemperatur dann das säuregruppenhaltige Monomere, gegebenenfalls gelöst im Lösemittel, und der Initiator sowie gegebenenfalls Coinitiator und Regler zudosiert werden. Die Konzentrationen der zu polymerisierenden Monomeren liegen zwischen 20 und 80 Gew.%, bevorzugt 30 und 70 Gew.%. Das feste Copolymer kann problemlos durch Verdampfen des Lösemittels isoliert werden.

Eine weitere Methode zur einfachen Herstellung der Copolymeren ist die Fällungspolymerisation. Bei der Fällungspolymerisation werden solche Lösemittel eingesetzt, in denen die Monomeren löslich und das gebildete Copolymere unlöslich ist und ausfällt. Solche Lösemittel sind beispielsweise Ether, wie Diethylether, Dipropylether, Dibutylether, Methyl-tert.butylether, Diethylen glykoldimethylether und Mischungen untereinander. Bei der Durchführung der Fällungspolymerisation ist es zweckmäßig, besonders wenn bei Konzentrationen von über 40 Gew.% gearbeitet wird, zur Verhinderung der Aggregatbildung in Gegenwart eines Schutzkolloids zu polymerisieren. Als Schutzkolloide sind polymere Stoffe geeignet, die in den Lösemitteln gut löslich sind und keine Reaktion mit den Monomeren eingehen. Geeignet sind beispielsweise Copolymere des Maleinsäureanhydrids mit Vinylalkylethern und/oder Olefinen mit 8 bis 20 C-Atomen sowie entsprechende Copolymere der Monoester der Maleinsäure mit C₁₀- bis C₂₀-Alkoholen oder der Mono- und Diamide der Maleinsäure mit C₁₀- bis C₂₀-Alkylaminen sowie Polyalkylvinylether, deren Alkylgruppe 1 bis 20 C-Atome enthält, wie beispielsweise Polymethyl-, Polyethyl-, Polyisobutyl- sowie Polyoktadecylvinylether. Die zugesetzten Mengen an Schutzkolloid liegen üblicherweise bei 0,05 bis 4 Gew.% (berechnet auf eingesetzte Monomere), vorzugsweise 0,1 bis 2 Gew.%, wobei es oftmals von Vorteil ist, mehrere Schutzkolloide zu kombinieren. Bei der Polymerisation ist es zweckmäßig, das Lösemittel, das Schutzkolloid und einen Teil der Monomermischung im Reaktor vorzulegen und bei gewählter Polymerisationstemperatur unter intensivem Rühren den Rest der Monomerenmischung und den Initiator sowie gegebenenfalls den Coinitiator und Regler zuzudosieren. Die Zulaufzeiten für Monomer und Initiator sind im allgemeinen

zwischen 1 und 10 Std., vorzugsweise 2 und 5 Std. Es ist auch möglich, alle Einsatzstoffe gemeinsam in einem Reaktor vorzulegen und darin zu polymerisieren, wobei jedoch Probleme mit der Wärmeabführung auftreten können, so daß eine solche Arbeitsweise weniger zweckmäßig ist. Die Konzentrationen der zu polymerisierenden Monomeren liegen zwischen 20 und 80 Gew.%, bevorzugt 30 bis 70 Gew.%. Die Polymeren können aus den Polymerisations suspensionen isoliert werden, z.B. durch Abdestillieren des Suspensionsmittels der Polymerisations suspensionen in Verdampfern, beispielsweise Bandtrocknern, Schaufeltrocknern, Sprühtrocknern und Wirbelbett-Trocknern.

Die Monomeren der Gruppe a) und b) sowie gegebenenfalls c) werden in der Weise nach den oben beschriebenen Verfahren copolymerisiert, daß man Copolymerisate mit Molmassen von 500 bis 30.000, vorzugsweise 1.000 bis 20.000 g pro Mol behält. Vorzugsweise eignen sich für die erfindungsgemäße Verwendung Copolymerisate aus Stearylacrylat und Maleinsäureanhydrid bzw. Maleinsäure, Copolymerisate aus C₁₈- bis C₂₂-Alkylmethacrylaten und Acrylsäure oder Methacrylsäure, Copolymerisate aus octadecylacrylat und Acrylsäure, Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid sowie Copolymerisate aus Vinyl-2-Ethylhexanoat oder Vinylstearat und Maleinsäureanhydrid. Die Copolymerisate aus den langkettigen Vinylestern und Maleinsäureanhydrid enthalten die Monomeren vorzugsweise im Molverhältnis 1:1 einpolymerisiert.

Die bei den oben beschriebenen Polymerisationsverfahren anfallenden Copolymerisate werden für die Herstellung gebrauchsfertiger wäßriger Präparationslösungen bzw. wäßriger Dispersionen zunächst weitgehend von flüchtigen Anteilen befreit. Hierzu werden die Copolymerisate vorzugsweise unter vermindertem Druck auf Temperaturen von bis zu 150°C erwärmt. Unter diesen Bedingungen destillierten flüchtige Anteile ab. So kann ein beispielsweise niedrig siedender Regler aus Copolymerisaten entfernt werden, die durch Substanzpolymerisation hergestellt werden. Bei Polymerisaten, die durch Lösungspolymerisation erhalten werden, destilliert man vorteilhafter Weise vor der Herstellung wäßriger Präparationslösungen das bei der Polymerisation verwendete Lösemittel ab. Maleinsäureanhydridgruppen enthaltende Copolymerisate können jedoch in Form der Lösung in einem organischen Lösemittel in die entsprechenden Halbamidgruppierungen überführt werden, indem man sie mit Ammoniak oder Aminen zur Reaktion bringt. Die Umsetzung von Anhydridgruppen enthaltenden Copolymerisaten mit Alkoholen, Ammoniak oder Aminen erfolgt vorzugsweise in Abwesenheit von Lösemitteln.

Die nach den oben beschriebenen Polymerisationsverfahren erhältlichen Copolymerisate werden

in Wasser gelöst bzw. dispergiert und zumindest teilneutralisiert. Die Copolymerisate können jedoch auch, sofern bei der Copolymerisation als Monomere der Gruppe b) monoethylenisch ungesättigte Carbonsäuren oder monoethylenisch ungesättigte Dicarbonsäureanhydride eingesetzt werden, in die entsprechenden Amide bzw. Halbamide überführt werden. Hierzu gibt man beispielsweise zu einer Schmelze der Copolymerisate, aus der die flüchtigen Anteile entfernt worden sind, Ammoniak, primäre und/oder sekundäre Amine. Die Umsetzung wird dabei soweit geführt, daß 20 bis 50 % der Carboxylgruppen der einpolymerisierten monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren oder 20 bis 50 % der aus den einpolymerisierten monoethylenisch ungesättigten Dicarbonsäureanhydriden durch Hydrolyse erhältlichen Carboxylgruppen amidiert und jeweils mindestens 10 % der insgesamt vorhandenen Carboxylgruppen im Copolymerisat neutralisiert sind. Für die Hydrophobierung von Leder und Pelzfellen gebrauchsfertige Lösungen werden erhalten, wenn man die Copolymerisate nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur oder vorzugsweise in Form einer Schmelze, die eine Temperatur in dem Bereich von 80 bis 180, vorzugsweise 90 bis 150 °C aufweist, neutralisiert oder - wie oben bereits beschrieben - partiell durch Zusatz von Ammoniak, primären und/oder sekundären Aminen amidiert. Die Mengen an Wasser und Neutralisationsmittel werden dabei so gewählt, daß 10 bis 60, vorzugsweise 20 bis 55 Gew.-% Feststoffe enthaltende Dispersionen oder Polymerlösungen entstehen, die in den Handel gebracht werden. Daraus werden dann durch Verdünnen mit Wasser Präparationslösungen mit Feststoffgehalten von 0,5 bis 50 Gew.-% hergestellt.

Ferner kann auch mit Aminocarbonsäuren sowie Salzen von Aminocarbonsäuren, vorzugsweise die Alkalimetallsalze, 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 20 bis 50 % der Carboxylgruppen der einpolymerisierten monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren oder 20 bis 50 % der aus den einpolymerisierten monoethylenisch ungesättigten Dicarbonsäureanhydriden durch Hydrolyse erhältlichen 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 bei der Copolymerisation anfallenden

Säure- oder Anhydridgruppen enthaltenden Copolymerisate können auch durch Reaktion mit Alkoholen verestert werden. Die Veresterung wird dabei nur zu einem Anteil durchgeführt, daß 10 bis 50 % der Säuregruppen des Copolymerisates verestert sind. Anschließend erfolgt dann eine Neutralisation der partiell veresterten Copolymerisate, bei der mindestens 10 % der Carboxylgruppen neutralisiert werden. Die Neutralisation der Anhydrid- bzw. Säuregruppen enthaltenden Copolymerisate wird mindestens zu einem solchen Grad durchgeführt, daß man in Wasser dispergierbare Copolymerisate erhält. Dieser Neutralisationsgrad liegt bei mindestens 10 % der Carboxylgruppen des Copolymerisates bzw. mindestens 10 % der insgesamt aus den Anhydridgruppen des Copolymerisates entstehenden Carboxylgruppen. Der Neutralisationsgrad ist außerdem von der Kettenlänge des jeweils verwendeten Alkylacrylats bzw. Alkylmethacrylats oder der Vinylester abhängig. Um gut in Wasser dispergierbare bzw. kolloidal lösliche Copolymerisate zu erhalten, wird beispielsweise ein Copolymerisat aus einem C₃₀-Alkylacrylat und Maleinsäure zu mindestens 75 % neutralisiert, während beispielsweise ein Copolymerisat aus einem C₂₀-Alkylacrylat und Maleinsäureanhydrid bei einem Neutralisationsgrad von 50 % der aus diesem Copolymerisat entstehenden Carboxylgruppen bereits gut in Wasser dispergierbar sind. Bei einem Copolymerisat aus einem C₁₂-Alkylacrylat oder Alkylmethacrylat und Maleinsäureanhydrid oder Maleinsäure reicht bereits ein Neutralisationsgrad von 20 % der aus dem einpolymerisierten Maleinsäureanhydrid entstehenden Carboxylgruppen für das Dispergieren des Copolymerisats in Wasser aus.

Falls man als Monomere der Gruppe b) bei der Copolymerisation keine Halbamide eingesetzt hat und die Bildung von Halbamidgruppen im Copolymerisat erwünscht ist, kann man Copolymerisate, die als Monomer der Gruppe b) eine ethylenisch ungesättigte Carbonsäure oder vorzugsweise ein monoethylenisch ungesättigtes Dicarbonsäureanhydrid einpolymerisiert enthalten, in Abwesenheit von Wasser mit Ammoniak, primären und/oder sekundären Aminen zu den entsprechenden Halbamiden umsetzen. Geeignete primäre und sekundäre Amine können 1 bis 40, vorzugsweise 3 bis 30 Kohlenstoffatome aufweisen. Bei solchen Stoffen handelt es sich beispielsweise um 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, Diisobutylamin, Dihexylamin, Dicyclohexylamin, Dimethylcyclohexylamin, Di-2-ethylhexylamin, Di-n-Octylamin, Diisotridecylamin, Ditalgfettamin, Di-Stearylamin, Di-

Oleylamin, Ethanolamin, Diethanolamin, n-Propanolamin, Di-n-Propanolamin und Morpholin. Vorzugsweise wird Morpholin verwendet.

Die Neutralisation der Copolymerisate kann mit den oben angegebenen Aminen oder Ammoniak sowie mit Alkalimetall- und/oder Erdalkalimetallbasen vorgenommen werden, z.B. Natronlauge, Kalilauge, Natriumbicarbonat, Soda, Kaliumcarbonat, Magnesiumhydroxid, Calciumhydroxid und Bariumhydroxid. Vorzugsweise erfolgt die Herstellung gebrauchsfertiger Lösungen oder Dispersionen durch Zugabe einer wäßrigen Base zu einer Schmelze des Copolymerisats. Der pH-Wert der gebrauchsfertigen Mittel zum Hydrophobieren liegt in dem Bereich von etwa 4 bis 10. Natürlich kann die wäßrige Lösung oder Dispersion auch durch Eintragen des Copolymeren in eine wäßrige Lösung der Alkalimetall- und/oder Erdalkalimetallbase, vorzugsweise bei Temperaturen von 20 bis 150 °C, hergestellt werden.

Die so erhältlichen wäßrigen Copolymerisatdispersionen oder -lösungen sind beständig und lagerstabil. Sie eignen sich in hervorragender Weise zur Veredlung von Leder und Pelzfellen, 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 Wasseraufnahmebereitschaft 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 oder Polymerlösungen besteht darin, daß sie keine zusätzlichen Emulgatoren enthalten. Leder und Pelzfelle, 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 bzw. Copolymerisatlösungen 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 oder -lösungen 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 bzw. -lösung 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 bzw. 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 Veredlungsprozess des Leders und der Pelzfelle kann die Behandlung mit den erfindungsgemäß zu verwendenden wäßrigen Dispersionen oder Lösungen vor oder nach dem Nachgerbeschritt oder auch mehrstufig erfolgen, wobei die wäßrigen Dispersionen oder Lösungen anteilsweise vor, während und nach dem Nachgerbungsschritt eingesetzt werden. Die als Hydrophobierungsmittel zu verwendenden wäßrigen Dispersionen oder Lösungen können auch zusammen mit üblichen Leder- und Pelzveredlungsmitteln, wie Hydrophoblickern auf Paraffinbasis, verwendet werden. Dadurch wird in einigen Fällen die Hydrophobierung, Fettungs- und Nachgerbwirkung verbessert.

Die Prozentangaben in den Beispielen sind, falls nicht anders angegeben, Gewichtsprozent. Die Molmassen der Copolymeren wurden vor dem Neutralisieren durch Gelpermeationschromatographie 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 Reaktor aus Edelstahl, der mit einem Rührer, zulaufvorrichtungen und einer Vorrichtung für das Arbeiten unter Stickstoff ausgestattet war, wurden 90 g Maleinsäureanhydrid und 100 g technisches Xylol vorgelegt und auf ca. 140 °C bis zum Sieden erhitzt. zu der schwach siedenden Lösung gab man gleichzeitig innerhalb von 2 h eine schwach erwärmte Lösung von 210 g Stearylacrylat, 4,5 g Buten-1-ol-3 und 15 g 2-Mercaptoethanol in 200 g technischem Xylol und innerhalb von 3 h eine Lösung von 9 g Ditertiärbutylperoxid in 31 g technischem Xylol zu. Anschließend erhitzte man das Reaktionsgemisch noch 2 h unter Rühren und Rückflußsieden und destillierte dann das xylol ab. Das restliche xylol wurde dabei im Vakuum (40 millibar) und einer Temperatur von 125 °C entfernt. Man fügte dann 79,9 g Morpholin innerhalb von einer halben Stunde zu und erhitzte das Reaktionsgemisch unter Rühren 2 h auf eine Temperatur von 130 °C. Dabei wurden sämtliche Anhydridgruppen des Copolymerisats in Monoamidgruppen umgewandelt. Danach wurde der Reaktor druckdicht verschlossen. Bei einer Temperatur der Polymerschmelze von 125 °C fügte man dann innerhalb von 1 h 73,5 g einer 50%igen wäßrigen Natronlauge und 1130 g Wasser zu. Dadurch wurden die restlichen Carboxylgruppen des Copolymerisats neutralisiert. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend noch 2 h bei einer Temperatur von 125 °C gerührt und auf Raumtemperatur abgekühlt. Man erhielt eine bei Raumtemperatur schwach viskose Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 25,8 %. Die Molmasse des Copolymerisats betrug 6400 g pro Mol.

Dispersion II

In dem zur Herstellung der Dispersion 1 beschriebenen Reaktor legte man 281,25 g einer 80%igen Lösung eines C₁₈- bis C₂₂-Alkylmethacrylats (Methacrylester eines C₁₈-C₂₂-Alkoholgemisches, das unter dem Handelsnamen Alfol 1822 erhältlich ist) in O-Xylol, 9 g Buten-1-ol-3 und 15 g 2-Mercaptoethanol vor und erhitzte die Lösung zum Sieden auf eine Temperatur von etwa 145 °C. Zu der unter Rückfluß siedenden Lösung gab man dann innerhalb von 2 h eine Lösung von 75 g Acrylsäure in 15 g o-Xylol und innerhalb von 3 h eine Lösung 9 g Ditertiärbutylperoxid in 31 g o-Xylol gleichmäßig zu. Danach wurde das Reak-

tionsgemisch noch 2 h unter Rühren am Rückfluß erhitzt und dann das o-Xylol abdestilliert. Restliches Xylol wurde aus der Polymerschmelze bei einer Temperatur von 140 °C und einem Druck von 40 mbar entfernt. Die Polymerschmelze wurde dann auf eine Temperatur von 125 °C abgekühlt und der Reaktor druckdicht verschlossen. Dann fügte man innerhalb von einer halben Stunde eine Lösung von 78 g 50%iger wäßriger Natronlauge in 586 g Wasser zu. Dadurch erreichte man eine Neutralisationsgrad von 95 % der im Copolymerisat vorhandenen Carboxylgruppen. Das Reaktionsgemisch wurde noch 3 h bei einer Temperatur von 125 °C intensiv gerührt. Man erhielt eine viskose Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 34,9 %. Die Molmasse des Copolymerisats betrug 4500 g pro Mol.

Dispersion III

In dem für die Herstellung der Dispersion I beschriebenen Reaktor legte man 50 g Buten-1-ol-3 und 50 g Octadecylacrylat vor und erhitzte die Mischung unter Rühren auf eine Temperatur von 110 °C. Durch getrennte Zulaufvorrichtungen dosierte man innerhalb von 5 h jeweils separat voneinander 300 g Octadecylacrylat, das auf eine Temperatur von 70 °C erwärmt worden war, 150 g Methacrylsäure und innerhalb von 6 h 15 g Tertiärbutylperethylhexanoat gleichmäßig zu. Die Polymerisation wurde bei Siedetemperatur des Reaktionsgemisches durchgeführt. Die Siedetemperatur steigt langsam auf 132 °C an. Nach Zugabe des Peroxids wurde das Reaktionsgemisch noch 1 h unter Rückflußsieden gerührt. Danach destillierte man das nichteinpolymerisierte Buten-1-ol-3 unter einem Druck von 40 mbar und einer Temperatur von 125 °C ab. Der Reaktor wurde dann druckdicht verschlossen. zu der darin auf 140 °C erhitzten Schmelze gab man unter Druck 125 g 50%iger wäßriger Natronlauge und 1173 g Wasser innerhalb von 1 h zu. Die Mischung wurde dann noch 1 h bei 120 °C gerührt. Man erhielt eine bei Raumtemperatur viskose Emulsion mit einem Feststoffgehalt von 30,6 %. Die Molmasse des Copolymerisats betrug 3600 g pro Mol. 90 % der Carboxylgruppen des Copolymerisats lagen in Form des Natriumsalzes vor.

Beispiel 1

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 1, 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. Es wurde anschließend gewaschen, mechanisch ausgereckt und getrocknet.

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 h einen Wert von 24,7 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 worden war, wurde mit 12 % der Dispersion II 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 einschließend 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 h einen Wert von 22,9 Gew.-% und ließ während dieser Zeitspanne keinen Wasserdurchtritt erkennen.

Beispiel 3

Chromgegerbtes Rindleder mit einer Falzstärke von 1,8 mm, das auf einen pH-Wert von 5,0 entsäuert war, wurde mit 15 der Polymerdispersion III und gleichzeitig mit 5 einer 42%igen wäßrigen Dispersion eines handelsüblichen Hydrophoblickers auf Paraffinbasis, jeweils bezogen auf das Falzgewicht des Leders, 2 h bei 40 ° C im Gerbfaß gewalkt. Die Gesamt-Flottenlänge lag bei 150 %. Im Anschluß an diese Behandlung wurde das Leder mit Ameisensäure auf einen pH-Wert von 3,8 gebracht und wie üblich fertiggestellt.

Das erhaltene Leder war außerordentlich weich und angenehm im Griff und zeigte eine hohe Wasserresistenz. Die Prüfung mit dem Bally-Penetrometer ergab bei 15 % Stauchung für die Wasseraufnahme nach 24 h einen Wert von 19,5 Gew.-% und ließ während dieser Zeitspanne keinen Wasserdurchtritt erkennen.

Ansprüche

1. Verwendung von Copolymerisaten, die
 - a) 50 bis 90 Gew.-% C₈- bis C₄₀-Alkylacrylate, C₈- bis C₄₀-Alkylmethacrylate, Vinylester von C₈- bis C₄₀-Carbonsäuren oder Mischungen und
 - b) 10 bis 50 Gew.-% monoethylenisch ungesättigte C₃- bis C₁₂-Carbonsäuren, monoethylenisch ungesättigte Dicarbonsäureanhydride, Halbestere oder Halbamide von monoethylenisch ungesättigten C₄- bis C₁₂-Dicarbonsäuren, Amide von monoethylenisch ungesättigten C₃-bis C₁₂-Monocarbonsäuren oder deren Mischungen
 einpolymerisiert enthalten und die Molmassen von 500 bis 30.000 g pro Mol haben, in zumindest partiell neutralisierter Form in wäßriger Lösung oder in wäßriger Dispersion als Mittel zum Hydrophobieren von Leder und Pelzfellen.
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Copolymerisate nach Art einer Substanzpolymerisation der Monomeren a) und b) bei Temperaturen von 80 bis 300 ° C erhältlich sind und daß die dabei entstehende Schmelze der Copolymerisate durch Zusatz von Basen zumindest partiell neutralisiert und gegebenenfalls partiell amidiert wird.
3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man zu einer Schmelze der Copolymerisate aus a) und b) Wasser und Ammoniak, Amine, Alkalimetall- oder Erdalkalimetallbasen in Mengen zusetzt, daß mindestens 10 % der Carboxylgruppen der Copolymerisate neutralisiert sind.
4. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man zu einer Schmelze oder einer praktisch wasserfreien Lösung der Copolymerisate aus a) und b) in einem inerten organischen Lösemittel primäre und/oder sekundäre Amine zusetzt, so daß 20 bis 50 % der Carboxylgruppen der einpolymerisierten monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren oder 20 bis 50 % der aus den einpolymerisierten monoethylenisch ungesättigten Dicarbonsäureanhydriden durch Hydrolyse erhältlichen Carboxylgruppen amidiert und jeweils mindestens 10 % der insgesamt vorhandenen Carboxylgruppen im Copolymerisat neutralisiert sind.
5. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man in wäßrigem Medium die Copolymerisate durch Zugabe von Salzen von Aminosäuren so solvolysiert, daß 20 bis 50 % der Carboxylgruppen der einpolymerisierten monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren oder 20 bis 50 % der aus den einpolymerisierten monoethylenisch ungesättigten Dicarbonsäureanhydriden durch Hydrolyse erhältlichen Carboxylgruppen amidiert und durch anschließende Neutralisation mindestens 10 % der insgesamt vorhandenen Carboxylgruppen im Copolymerisat neutralisiert sind.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 90117145.4

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.')
D, A	<u>DE - A1 - 3 344 354</u> (BASF AG) * Zusammenfassung *	1	C 14 C 9/00

D, A	<u>EP - B1 - 0 065 253</u> (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) * Patentanspruch 1; Spalte 4, Zeilen 33-36 *	1	

D, A	<u>US - A - 4 190 687</u> (TAKAHISA SUGIURA et al.) * Zusammenfassung *	1	

D, A	<u>DE - A1 - 3 817 000</u> (BASF AG) * Zusammenfassung *	1	

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort WIEN		Abschlußdatum der Recherche 16-10-1990	Prüfer HEIN
<div>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</div> <div>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</div> <div>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</div>			