

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 784 707 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:

31.03.1999 Patentblatt 1999/13

(51) Int Cl.⁶: **C14C 9/02**

(86) Internationale Anmeldenummer:

PCT/EP95/03798

(21) Anmeldenummer: **95934112.4**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 96/10652 (11.04.1996 Gazette 1996/16)

(22) Anmeldetag: **25.09.1995**

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON LEDERFETTUNGSMITTELN

PROCESS FOR PRODUCING LEATHER GREASING AGENTS

PROCEDE DE PRODUCTION D'AGENTS DE GRAISSAGE DU CUIR

(84) Benannte Vertragsstaaten:

CH DE ES IT LI SE

(30) Priorität: **04.10.1994 DE 4435398**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:

23.07.1997 Patentblatt 1997/30

(73) Patentinhaber: **Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien**

40191 Düsseldorf (DE)

(72) Erfinder:

- **SEGURA, Ramon**
E-08029 Barcelona (ES)
- **AGUADO, Angel**
E-Teia (ES)

(56) Entgegenhaltungen:

DE-A- 2 119 083

DE-A- 3 317 422

EP 0 784 707 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft Verfahren zur Herstellung von Lederfettungsmitteln mit hoher Emulsionsstabilität, enthaltend kationische Tenside vom Typ der Esterquats, sulfatierte Öle und nichtionische Tenside.

Stand der Technik

[0002] Neben den Gerbstoffen sind Fettungsmittel die wichtigsten Hilfsmittel, um den Charakter von Leder zu prägen. Die Wirkung der Fettungsmittel kommt durch eine faserisolierende Schmierung und durch eine Hydrophobierung zustande.

[0003] Durch Umhüllung der Lederfasern mit einem Fettfilm wird die gegenseitige Reibung verringert und demzufolge die Geschmeidigkeit und Dehnbarkeit des Gewebes verbessert. Das hat positive Auswirkungen auf die Reißfestigkeit des Leders, denn in einem dehnbaren Werkstoff richten sich viele Fasern bei Zugbeanspruchung in der Zugrichtung aus und setzen dann dem Zerreißen einen größeren Widerstand entgegen als dieselben Fasern innerhalb eines spröden Werkstoffes. Durch die Hydrophobierung werden darüber hinaus gerbende Effekte erzielt, da sie mit einer Verdrängung von Wasser aus der Haut verbunden ist.

[0004] Als Lederfettungsmittel werden im allgemeinen pflanzliche und tierische Öle, Fette und Wachse eingesetzt, ferner die aus diesen Stoffen durch chemische Umwandlung gewonnenen Hydrolyse-, Sulfierungs-, Oxidations- und Härtungsprodukte und schließlich mineralische Fettungsmittel; im einzelnen:

- Die verseifbaren Fette und Öle sowie die natürlichen Wachse und Harze gehören zu den Estern. Unter Ölen und Fetten werden dabei vom Lederfachmann Ester aus Glycerin und Fettsäuren bezeichnet, die bei Raumtemperatur fest bzw. flüssig sind. Zur Lederfettung werden dabei aus der Gruppe der tierischen Fette insbesondere Trane, Fischöl, Rindertalg und Rinderklauenöl, aus der Gruppe der pflanzlichen Fette Rizinusöl, Rüböl und Leinöl herangezogen. In Wachsen und Harzen sind die Fettsäuren statt mit Glycerin mit höhermolekularen Alkoholen verestert. Beispiele für Wachse sind Bienenwachs, chinesisches Wachs, Caranubawachs, Montanwachs und Wollfett; zu den wichtigsten Harzen zählen Kolophonium, Juchtenöl und Schellack.
- Durch chemische Umwandlung pflanzlicher und tierischer Fette erhält man Produkte, die wasserlöslich sind und die darüber hinaus in unterschiedlichem Maße emulgierend auf wasserunlösliche Fettstoffe wirken. Bekannt sind etwa die sulfierten wasserlöslichen Öle verschiedenster Art, die durch Oxidation veränderten Trane, die als Dégras oder Moellon bezeichnet werden, ferner die Seifen, die bei der hydrolytischen Spaltung natürlicher Fette entstehen, gehärtete Fette sowie schließlich freie Fettsäuren wie Stearinsäure als Einbrennfette. Die meisten tierischen und pflanzlichen Fette weisen eine gewisse Affinität zur Ledersubstanz auf, die durch die Einführung oder Freilegung hydrophiler Gruppen noch beträchtlich gesteigert wird.
- Wichtig für die Lederherstellung sind weiter die mineralischen Fettungsmittel. Diese Kohlenwasserstoffe sind den natürlichen Fetten und Ölen in manchen Eigenschaften ähnlich, lassen sich jedoch nicht verseifen. Es handelt sich um Fraktionen der Erdöldestillation, die in flüssiger Form Mineralöl, in pastöser Form Vaseline und in fester Form Paraffin genannt werden.

[0005] In vielen Fällen bilden sich jedoch auf der Oberfläche der gegerbten und gefetteten Leder im Laufe der Zeit unerwünschte Flecken, die als "Fettausschläge" (fatty spew) bezeichnet werden. Fettausschläge entstehen vornehmlich auf chromgegerbten Ledern nach kürzerer oder längerer Lagerung als weißer, oft schleierartiger Belag, der nur einzelne Stellen oder auch die ganze Lederfläche bedeckt. Der Ausschlag ist auf ein Austreten von festen Fettstoffen aus dem Leder zurückzuführen. Er kann durch das an sich im Leder vorhandene Naturfett oder durch Fettstoffe verursacht sein, die erst im Zuge der Fettung der Leder einverleibt worden sind.

[0006] Zum Fetten von Leder benutzte Fettgemische neigen insbesondere dann zur Bildung von Ausschlag, wenn sie viel freie Fettsäuren enthalten. Freie Fettsäuren weisen im allgemeinen einen höheren Schmelzpunkt auf als ihre Glyceride. Die hydrolytische Spaltung von Fettstoffen bei der Lagerung des Leders erhöht entsprechend die Gefahr des Auftretens von Fettausschlägen.

[0007] Seifen und Lickerfette werden in Chromleder, besonders in nicht genügend entsäuertem Chromleder, unter Freisetzen von Fettsäuren gespalten. Sulfiierte Öle und Fette weisen eine unterschiedlich starke Neigung zur Bildung von Fettausschlägen auf, die Ausschlagsneigung geht mit längerer Lebensdauer im allgemeinen zurück [vgl. **J.Int. Soc.Leath.Trad.Chem. 47, 379 (1952)**].

[0008] Fettausschläge treten umso leichter auf, je mehr das Leder zur Ausschlagsbildung neigende Fettstoffe enthält. Für den Umfang und die Zusammensetzung des Ausschlags sind Menge, Zusammensetzung und Lage des im Leder vorhandenen Fettgemisches aus Naturfett und Lickerfett maßgebend. Locker strukturiertes Leder neigt weniger zur

Ausschlagsbildung als Leder mit dichtem Fasergefüge. Fettausschläge werden bei niedrigen Temperaturen häufiger beobachtet als bei wärmeren Außentemperaturen.

[0009] Die kristallinen Fettausschläge entwickeln sich in den Haarlöchern und Drüsenkanälen, wobei zunächst kleine Kristalle in der Tiefe gebildet werden, die allmählich als größere Fettkristalle das ganze Haarloch ausfüllen, über die Lederoberfläche hinausquellen und zu einem dichten Kristallfilm verfilzen. Alle Fette, die Stearin- oder Palmitinderivate enthalten, können kristalline Fettausschläge verursachen, mit zunehmender Konzentration wird die Ausschlagsgefahr vergrößert [**Ledertechn.Rundsch. 1 (1949)**].

[0010] Insbesondere neigen die sogenannten Neutralfette, d.h. solche zur Lederfettung geeigneten Substanzen, die keine ionischen Gruppen im Molekül enthalten, z.B. Fette, Wachse und Kohlenwasserstoffe, zur Bildung von Fettausschlägen. Besonders kritisch sind dabei diejenigen Neutralfette, die Stearin- und/oder Palmitinderivate darstellen, wie etwa entsprechende Triglyceride oder die freien Fettsäuren.

[0011] Da im Zuge der Lederverarbeitung, jedoch nach dem Gerben, ohnehin als nahezu obligatorischer Arbeitsgang eine Fettung erforderlich ist, um die angestrebten Produkteigenschaften zu erreichen, ist es in der Praxis üblich geworden, mit speziellen synthetischen Fettungsmitteln zu arbeiten, deren Neigung zur Bildung von Fettausschlag gering ist.

[0012] Eine in dieser Hinsicht üblicherweise eingesetzte Klasse von Fettungsmitteln sind halogenierte Verbindungen wie Chlorkohlenwasserstoffe. Die steigenden ökologischen und toxikologischen Anforderungen an Mittel, die in die Umwelt gelangen, bzw. mit denen der Verbraucher in Berührung kommt, machen jedoch diese Substanzklasse zunehmend unattraktiv.

[0013] Neben anionischen Tensiden wie beispielsweise sulfatierten Fetten und Ölen oder Sulfosuccinaten haben auch kationische Verbindungen vom Typ der quartären Ammoniumverbindungen (QAV) wie beispielsweise das Dimethyldistearylammoniumchlorid als Fettungsmittel Bedeutung. Eine Übersicht zu diesem Thema von S.Gupta findet sich in **J.Am.Leath.Chem.Ass. 83, 239 (1988)**. QAV sind jedoch aus ökologischen Gründen in der Diskussion und daher auch in Lederhilfsmitteln zunehmend unerwünscht. Eine Alternative stellen kationische Tenside vom Typ der Esterquats dar, die sich aber gemeinsam mit anionischen Tensiden, insbesondere solchen vom Typ der sulfatierten Öle, nicht ohne weiteres zu stabilen Emulsionen verarbeiten lassen.

[0014] Die Aufgabe der Erfindung hat somit darin bestanden, ein Verfahren zur Herstellung stabiler Emulsionen für die Fettung von Ledern zur Verfügung zu stellen, die als kationische Tenside Esterquats und als anionische Komponenten sulfatierte Öle enthalten.

Beschreibung der Erfindung

[0015] Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Lederfettungsmitteln, bei dem man

(A) eine Lösung eines Esterquats (Komponente a) vorlegt und mit einer Mischung aus einem sulfatierten Öl (Komponente b) und einem nichtionischen Tensid (Komponente c) emulgiert oder

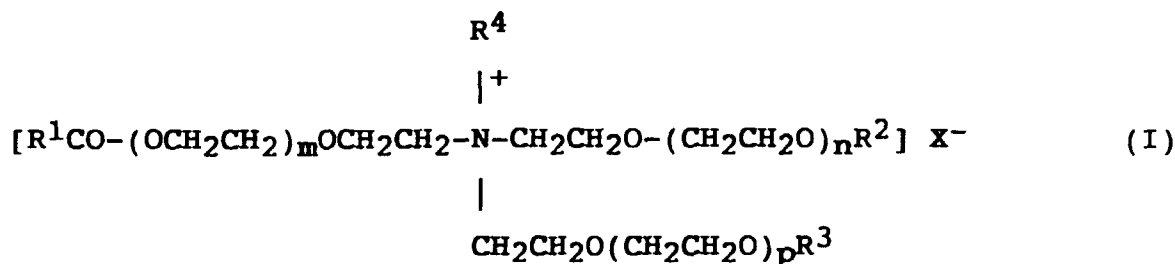
(B) ein sulfatiertes Öl (Komponente b) vorlegt und mit einer Mischung aus einer Lösung eines Esterquats (Komponente a) und einem nichtionischen Tensid (Komponente c) emulgiert.

[0016] Überraschenderweise wurde gefunden, daß sich Esterquats und sulfatierte Öle zu einer stabilen Emulsion verarbeiten lassen, wenn man als Emulgatoren nichtionische Tenside einsetzt und diese entweder den Esterquats oder den sulfatierten Ölen unter Bildung eines Vorgemisches zusetzt.

Esterquats

[0017] Unter der Bezeichnung Esterquats werden im allgemeinen quaternierte Fettsäuretriethanolaminestersalze verstanden. Es handelt sich dabei um bekannte Stoffe, die man nach den einschlägigen Methoden der präparativen organischen Chemie erhalten kann. In diesem Zusammenhang sei auf die Internationale Patentanmeldung **WO 91/01295** (Henkel) verwiesen, nach der man Triethanolamin in Gegenwart von unterphosphoriger Säure mit Fettsäuren partiell verestert, Luft durchleitet und anschließend mit Dimethylsulfat oder Ethylenoxid quaterniert. Stellvertretend für den umfangreichen Stand der Technik sei an dieser Stelle auf die Druckschriften **US 3915867, US 4370272, EP-A2 0239910, EP-A2 0293955, EP-A2 0295739 und EP-A2 0309052** verwiesen.

[0018] Die quaternierten Fettsäuretriethanolaminestersalze folgen der Formel (I)



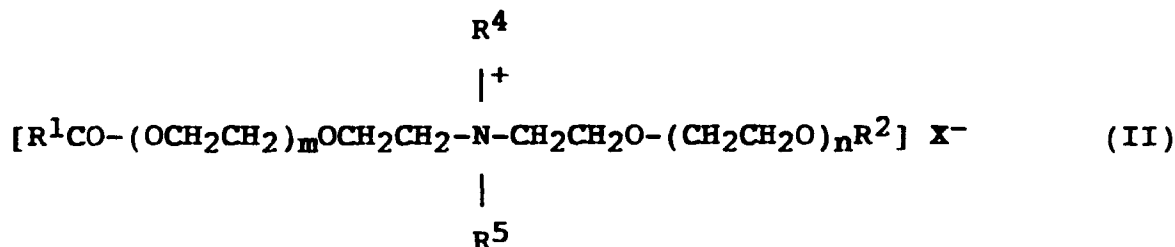
in der R^1CO für einen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^2 und R^3 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder R^1CO , R^4 für einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder eine $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_q\text{H}$ -Gruppe, m , n und p in Summe für 0 oder Zahlen von 1 bis 12, q für Zahlen von 1 bis 12 und X für Halogenid, Alkylsulfat oder Alkylphosphat steht.

[0019] Typische Beispiele für Esterquats, die im Sinne der Erfindung Verwendung finden können, sind Produkte auf Basis von Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Isostearinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Arachinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Mischungen, wie sie beispielweise bei der Druckspaltung natürlicher Fette und Öle anfallen. Vorzugsweise werden technische $\text{C}_{12/18}$ -Kokosfettsäuren und insbesondere teilgehärtete $\text{C}_{16/18}$ -Talg- bzw. Palmfettsäuren sowie elaidinsäurereiche $\text{C}_{16/18}$ -Fettsäureschnitte eingesetzt.

[0020] Zur Herstellung der quaternierten Ester können die Fettsäuren und das Triethanolamin im molaren Verhältnis von 1,1 : 1 bis 3 : 1 eingesetzt werden. Im Hinblick auf die anwendungstechnischen Eigenschaften der Esterquats hat sich ein Einsatzverhältnis von 1,2 : 1 bis 2,2 : 1, vorzugsweise 1,5 : 1 bis 1,9 : 1 als besonders vorteilhaft erwiesen. Die bevorzugten Esterquats stellen technische Mischungen von Mono-, Di- und Triestern mit einem durchschnittlichen Veresterungsgrad von 1,5 bis 1,9 dar und leiten sich von technischer $\text{C}_{16/18}$ -Talg- bzw. Palmfettsäure (Iodzahl 0 bis 40) ab.

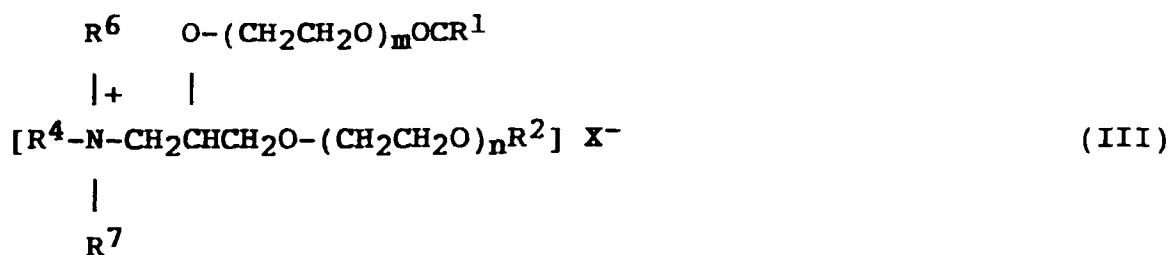
[0021] Aus anwendungstechnischer Sicht haben sich quaternierte Fettsäuretriethanolaminestersalze der Formel (I) als besonders vorteilhaft erwiesen, in der R^1CO für einen Acylrest mit 16 bis 18 Kohlenstoffatomen, R^2 für R^1CO , R^3 für Wasserstoff, R^4 für eine Methylgruppe, m , n und p für 0 und X für Methylsulfat steht.

[0022] Neben den quaternierten Fettsäuretriethanolaminestersalzen kommen als Esterquats ferner auch quaternierte Estersalze von Fettsäuren mit Diethanolalkylaminen der Formel (II) in Betracht,



in der R^1CO für einen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^2 für Wasserstoff oder R^1CO , R^4 und R^5 unabhängig voneinander für Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, m und n in Summe für 0 oder Zahlen von 1 bis 12 und X für Halogenid, Alkylsulfat oder Alkylphosphat steht.

[0023] Als weitere Gruppe geeigneter Esterquats sind schließlich die quaternierten Estersalze von Fettsäuren mit 1,2-Dihydroxypropyldialkylaminen der Formel (III) zu nennen,



in der R^1CO für einen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^2 für Wasserstoff oder R^1CO , R^4 , R^6 und R^7 unabhängig voneinander für Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, m und n in Summe für 0 oder Zahlen von 1 bis 12 und X für Halogenid, Alkylsulfat oder Alkylphosphat steht.

[0024] Hinsichtlich der Auswahl der bevorzugten Fettsäuren und des optimalen Veresterungsgrades gelten die für (I) genannten Beispiele auch für die Esterquats der Formeln (II) und (III). Üblicherweise gelangen die Esterquats in Form 50 bis 90 Gew.-%iger alkoholischer Lösungen in den Handel, die bei Bedarf problemlos mit Wasser verdünnt werden können.

Sulfatierte Öle

[0025] Unter sulfatierten Ölen versteht man Umsetzungsprodukte von überwiegend ungesättigten Fetten und Ölen natürlichen oder synthetischen Ursprungs mit Schwefelsäure oder Oleum. Bei dieser Reaktion kommt es zu einer Anlagerung der Schwefelsäure an die Doppelbindungen und - sofern vorhanden - Hydroxylgruppen der Triglyceride unter Bildung von Sulfatgruppen. Als Nebenreaktion kann auch eine Verseifung der Esterbindung eintreten. Die resultierenden Partialglyceride weisen jedoch wiederum freie OH-Gruppen auf und werden besonders rasch sulfatiert. Typische Beispiele sind Sulfatierungsprodukte von Olivenöl, Baumwollsaatöl, Erdnußöl, Leinöl, Rapsöl alter und neuer Züchtung, Sonnenblumenöl alter und neuer Züchtung, Ricinusöl, Rindertalg und Fischöl. Der Einsatz von sulfatiertem Triolein, Olivenöl oder Fischöl ist dabei bevorzugt. Übersichten zu diesem Thema finden sich beispielsweise in **J. Am. Oil. Chem. Soc.** **48**, 314 (1970) und **Seifen Öle Fette Wachse**, **112**, 9 (1986).

Nichtionische Tenside

[0026] Typische Beispiele für **nichtionische Tenside**, die im Sinne des erfindungsgemäßen Verfahrens als emulgierende Komponente (c) in Betracht kommen sind Fettalkoholpolyglycolether, Alkylphenolpolyglycolether, Fettsäurepolyglycolester, Fettsäureamidpolyglycolether, Fettaminpolyglycolether, alkoxylierte Triglyceride, Mischether bzw. Mischformale, Alk(en)yloligoglykoside, Fettsäure-N-alkylglucamide, Proteinhydrolysate (insbesondere pflanzliche Produkte auf Sojabasis) Polyolfettsäureester, Zuckerester, Sorbitanester und Polysorbate. Sofern die nichtionischen Tenside Polyglycoletherketten enthalten, können sie eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingeeengte Homologverteilung aufweisen.

Fettalkoholpolyglycolether

[0027] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden als nichtionische Tenside Fettalkoholpolyglycolether der Formel (IV) eingesetzt,



in der R^8 für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, x für Zahlen von 1 bis 25 und y für 0 oder Zahlen von 1 bis 5 steht.

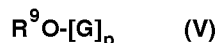
[0028] Vorzugsweise handelt es sich hierbei um Anlagerungsprodukte von durchschnittlich 1 bis 25, vorzugsweise 15 bis 20 Mol Ethylenoxid und 0 bzw. 1 bis 2 Mol Propylenoxid an Capronalkohol, Caprylalkohol, 2-Ethylhexylalkohol,

Caprinalkohol, Laurylalkohol, Isotridecylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Iso-stearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Linolylalkohol, Linolenylalkohol, Elaeostearylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol und Erucylalkohol sowie deren technische Mischungen, die z.B. bei der Hochdruckhydrierung von technischen Methylestern auf Basis von Fetten und Ölen oder Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese sowie als Monomerfraktion bei der Dimerisierung von ungesättigten Fettalkoholen anfallen.

[0029] Vorzugsweise gelangen Anlagerungsprodukte von durchschnittlich 15 bis 20 Mol Ethylenoxid an technische C₁₂-C₁₈-Kokosbzw. C₁₆-C₁₈-Talgalkoholschnitte zum Einsatz.

Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside

[0030] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden als nichtionische Tenside der Komponente (c) Alkyl- und Alkenyloligoglykoside eingesetzt, die der Formel (V) folgen,



in der R⁹ für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht. Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside können nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden. Stellvertretend für das umfangreiche Schrifttum sei hier auf die Schriften **EP-A1 0301298** und **WO 90/03977** verwiesen.

[0031] Die Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside können sich von Aldosen bzw. Ketosen mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise der Glucose ableiten. Die bevorzugten Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside sind somit Alkyl- und/oder Alkenyloligoglucoside.

[0032] Die Indexzahl p in der allgemeinen Formel (V) gibt den Oligomerisierungsgrad (DP-Grad), d. h. die Verteilung von Mono- und Oligoglykosiden an und steht für eine Zahl zwischen 1 und 10. Während p in einer gegebenen Verbindung stets ganzzahlig sein muß und hier vor allem die Werte p = 1 bis 6 annehmen kann, ist der Wert p für ein bestimmtes Alkyloligoglykosid eine analytisch ermittelte rechnerische Größe, die meistens eine gebrochene Zahl darstellt. Vorzugsweise werden Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside mit einem mittleren Oligomerisierungsgrad p von 1,1 bis 3,0 eingesetzt. Aus anwendungstechnischer Sicht sind solche Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside bevorzugt, deren Oligomerisierungsgrad kleiner als 1,7 ist und insbesondere zwischen 1,2 und 1,4 liegt.

[0033] Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R⁹ kann sich von primären Alkoholen mit 4 bis 11, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Butanol, Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol und Undecylalkohol sowie deren technische Mischungen, wie sie beispielsweise bei der Hydrierung von technischen Fettsäuremethylestern oder im Verlauf der Hydrierung von Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese anfallen. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside der Kettenlänge C₈-C₁₀ (DP = 1 bis 3), die als Vorlauf bei der destillativen Auftrennung von technischem C₈-C₁₈-Kokosfettalkohol anfallen und mit einem Anteil von weniger als 6 Gew.-% C₁₂-Alkohol verunreinigt sein können sowie Alkyloligoglucoside auf Basis technischer C_{9/11}-Oxoalkohole (DP = 1 bis 3).

[0034] Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R⁹ kann sich ferner auch von primären Alkoholen mit 12 bis 22, vorzugsweise 12 bis 14 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol, sowie deren technische Gemische, die wie oben beschrieben erhalten werden können. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside auf Basis von gehärtetem C_{12/14}-Kokosalkohol mit einem DP von 1 bis 3.

Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide

[0035] Schließlich kommen als bevorzugte nichtionische Tenside, die die Komponente (c) ausmachen, auch Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide der Formel (VI) in Frage,



in der R¹⁰CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R¹¹ für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit

3 bis 12 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht.

[0036] Bei den Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können. Hinsichtlich der Verfahren zu ihrer Herstellung sei auf die US-Patentschriften **US 1985424**, **US 2016962** und **US 2703798** sowie die Internationale Patentanmeldung **WO 92/06984** verwiesen. Eine Übersicht zu diesem Thema von H. Kelkenberg findet sich in **Tens. Surf. Det. 25, 8 (1988)**.

[0037] Vorzugsweise leiten sich die Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide von reduzierenden Zuckern mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere von der Glucose ab. Die bevorzugten Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide stellen daher **Fettsäure-N-alkylglucamide** dar, wie sie durch die Formel (VII) wiedergegeben werden:



[0038] Vorzugsweise werden als Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide Glucamide der Formel (VII) eingesetzt, in der R^{11} für Wasserstoff oder eine Amingruppe steht und $R^{10}CO$ für den Acylrest der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinäure, Linolsäure, Linolensäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure oder Erucasäure bzw. derer technischer Mischungen steht. Besonders bevorzugt sind Fettsäure-N-alkylglucamide der Formel (VII), die durch reduktive Aminierung von Glucose mit Methylamin und anschließende Acylierung mit Laurinsäure oder $C_{12/14}$ -Kokosfettsäure bzw. einem entsprechenden Derivat erhalten werden. Weiterhin können sich die Polyhydroxyalkylamide auch von Maltose und Palatinose ableiten.

Herstellung der Mittel

[0039] Zur Herstellung der Emulsionen wird zunächst ein vorzugsweise wäßriges Vorgemisch aus dem sulfatierten Öl und dem nichtionischen Tensid hergestellt. Dieses Vorgemisch wird anschließend mit einer vorzugsweise wäßrigen Lösung des Esterquats unter Rühren gegebenenfalls bei erhöhter Temperatur von 30 bis **40°C** zu einer glatten Emulsion verarbeitet, die sich durch eine hohe Stabilität auszeichnet. Hierbei handelt es sich um einen rein mechanischen Vorgang, eine chemische Reaktion findet nicht statt.

[0040] Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die Komponenten (a) und (b) sowie (a) und (c) bzw. (b) und (c) jeweils im Gewichtsverhältnis 1 : 9 bis 9 : 1, vorzugsweise 1 : 2 bis 2 : 1 einzusetzen.

Gewerbliche Anwendbarkeit

[0041] Die nach dem erfindungsgemäßen Emulsionen zeichnen sich durch gute hydrophobierende Eigenschaften aus und sind auch bei erhöhter Temperatur ohne Phasentrennung lagerstabil.

[0042] Die folgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern, ohne ihn darauf einzuschränken.

Beispiele

I. Eingesetzte Tenside

[0043]

A1) Methylquaterniertes Ditalgfettsäuretriethanolaminester-Methylsulfatsalz DEHYQUART^(R) AU-46, Pulcra S.A., Barcelona/ES

B1) Sulfatiertes Triolein, Ammoniumsalz, wasserfrei

C1) Talgalkohol-20EO-Addukt, wasserfrei

C2) C₈-C₁₆-Alkyloligoglucosid, 30 Gew.-%ige wäßrige Paste

C3) Kokosfettsäure-N-methylglucamid, 30 Gew.-%ige wäßrige Paste

II. Stabilitätsuntersuchungen

[0044] Verfahren I (erfindungsgemäß). In einem 500 ml-Becherglas wurden 90 g sulfatiertes Triolein (B1) vorgelegt und bei 20°C unter Rühren mit 10 g - bezogen auf den Feststoffgehalt - Niotensid (C1-C3) versetzt. In einem zweiten Becherglas mit einem Fassungsvermögen von ca. 1500 ml wurde ebenfalls bei 20°C eine 10 Gew.-%ige Lösung des Esterquats (A1) vorgelegt und unter Rühren mit dem Vorgemisch zu einer glatten Emulsion mit einem Feststoffanteil von ca. 20 Gew.-% verarbeitet. Die Emulsion wurde bei 40°C gelagert und die Stabilität nach 1, 2 bzw. 24 h beurteilt. Dabei gilt:

- +++ glatte Emulsion, keine Phasentrennung
- ++ leichte Trübungen
- + leichtes Aufrahmen
- vollständige Phasentrennung

[0045] Die Einzelheiten zu den Versuchen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

[0046] Verfahren II (erfindungsgemäß). Verfahren I wurde wiederholt, das Niotensid jedoch zur Esterquatlösung zugegeben. Die Einzelheiten zu den Versuchen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

[0047] Verfahren III (zum Vergleich). Verfahren I wurde wiederholt, jedoch auf die Zugabe des Niotensids verzichtet.

Die Einzelheiten zu den Versuchen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

[0048] Verfahren IV (zum Vergleich). Verfahren I wurde wiederholt, das Niotensid jedoch zur Lösung aus sulfatiertem Fischöl und Esterquat zugegeben. Die Einzelheiten zu den Versuchen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1

Versuchsergebnisse

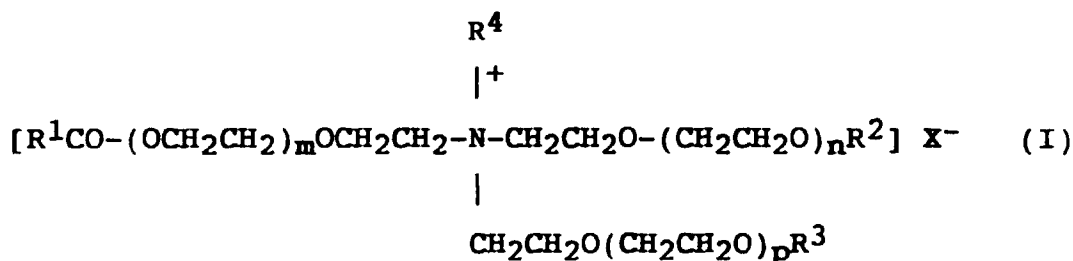
Bsp.	Verfahren	A	B	C	Stabilität		
					1h	2h	24h
1	I	A1	B1	C1	+++	+++	+++
2	I	A1	B1	C2	+++	++	++
3	I	A1	B1	C3	+++	++	++
4	II	A1	B1	C1	++	+	-
V1	III	A1	B1		-	-	-
V2	IV	A1	B1	C1	+	+	-

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Lederfettungsmitteln, bei dem man entweder

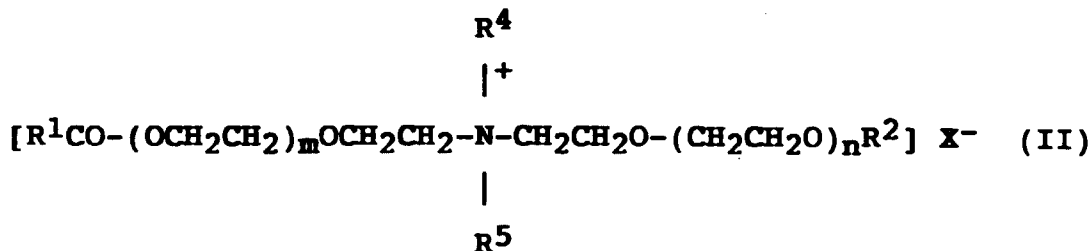
- (A) eine Lösung eines Esterquats (Komponente a) vorlegt und mit einer Mischung aus einem sulfatierten Öl (Komponente b) und einem nichtionischen Tensid (Komponente c) emulgiert oder
(B) ein sulfatiertes Öl (Komponente b) vorlegt und mit einer Mischung aus einer Lösung eines Esterquats (Komponente a) und einem nichtionischen Tensid (Komponente c) emulgiert.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man Esterquats der Formel (I) einsetzt,



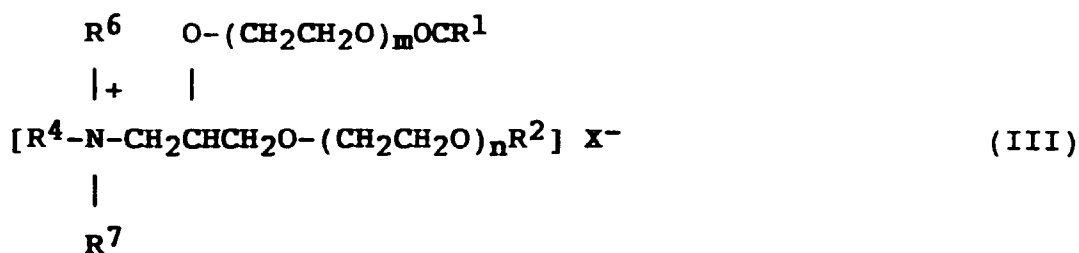
in der R^1CO für einen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^2 und R^3 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder R^1CO , R^4 für einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder eine $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_q\text{H}$ -Gruppe, m, n und p in Summe für 0 oder Zahlen von 1 bis 12, q für Zahlen von 1 bis 12 und X für Halogenid, Alkylsulfat oder Alkylphosphat steht.

3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man Esterquats der Formel (II) einsetzt,



in der R^1CO für einen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^2 für Wasserstoff oder R^1CO , R^4 und R^5 unabhängig voneinander für Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, m und n in Summe für 0 oder Zahlen von 1 bis 12 und X für Halogenid, Alkylsulfat oder Alkylphosphat steht.

4. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß man Esterquats der Formel (III) einsetzt,



in der R^1CO für einen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^2 für Wasserstoff oder R^1CO , R^4 , R^6 und R^7

unabhängig voneinander für Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, m und n in Summe für 0 oder Zahlen von 1 bis 12 und X für Halogenid, Alkylsulfat oder Alkylphosphat steht.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß man als Komponente (b) sulfatiertes Triolein, sulfatiertes Olivenöl oder sulfatiertes Fischöl einsetzt.

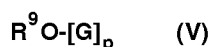
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß man als Komponente (c) nichtionische Tenside einsetzt, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die von Fettalkoholpolyglycolethern, Alkylphenolpolyglycolethern, Fettsäurepolyglycolestern, Fettsäureamidpolyglycolethern, Fettaminpolyglycolethern, alkoxylierten Triglyceriden, Mischethern, Alk(en)yloligoglykosiden, Fettsäure-N-alkylglucamiden, Proteinhydrolysaten, Polyolfettsäureestern, Zuckerestern, Sorbitanestern und Polysorbaten gebildet wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß man als nichtionische Tenside Fettalkoholpolyglycolether der Formel (IV) einsetzt,



in der R^8 für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, x für Zahlen von 1 bis 25 und y für 0 oder Zahlen von 1 bis 5 steht.

8. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß man als nichtionische Tenside Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside der Formel (V) einsetzt,



in der R^9 für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht.

9. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß man als nichtionische Tenside Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide der Formel (VI) einsetzt,



in der R^{10}CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^{11} für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht.

10. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die Komponenten (a) und (b) im Gewichtsverhältnis 1 : 9 bis 9 : 1 einsetzt.

11. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die Komponenten (a) und (c) bzw. (b) und (c) im Gewichtsverhältnis 1 : 9 bis 9 : 1 einsetzt.

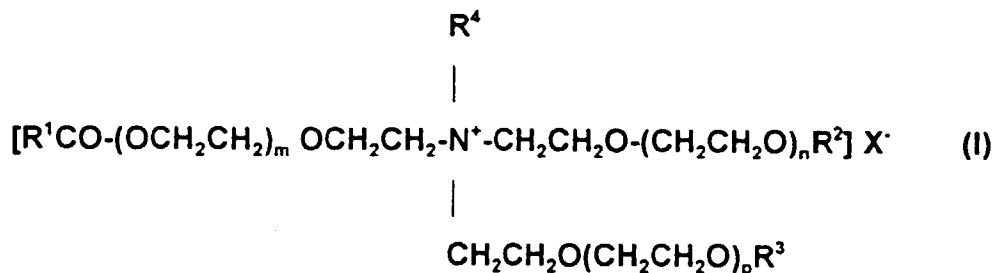
Claims

1. A process for the production of leather oiling formulations, in which either

(A) a solution of an esterquat (component a) is initially introduced and emulsified with a mixture of a sulfated oil (component b) and a nonionic surfactant (component c) or

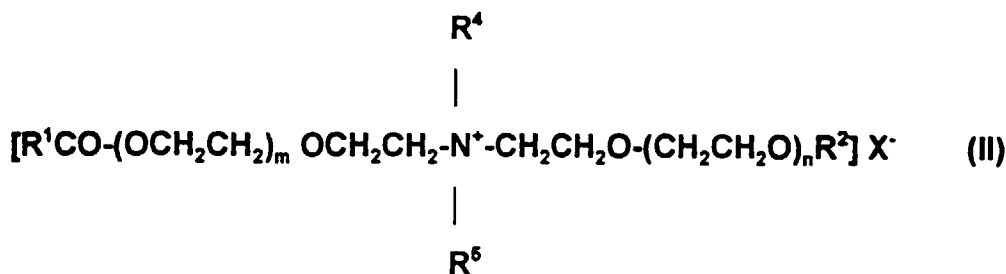
(B) a sulfated oil (component b) is initially introduced and emulsified with a mixture of a solution of an esterquat (component a) and a nonionic surfactant (component c).

2. A process as claimed in claim 1, characterized in that esterquats corresponding to formula (I):



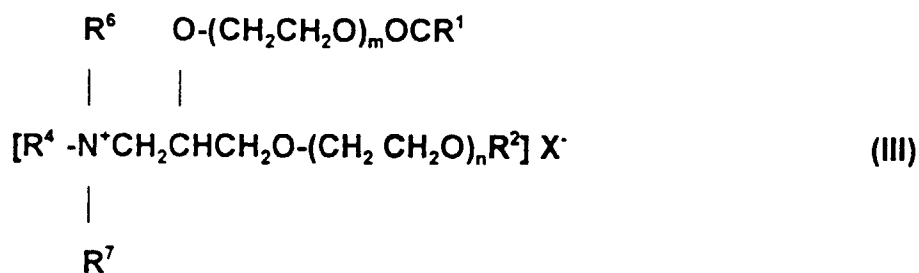
in which R^1CO is an acyl group containing 6 to 22 carbon atoms, R^2 and R^3 independently of one another represent hydrogen or have the same meaning as R^1CO , R^4 is an alkyl group containing 1 to 4 carbon atoms or a $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_q\text{H}$ group, m, n and p together stand for 0 or numbers of 1 to 12, q is a number of 1 to 12 and X is halide, alkyl sulfate or alkyl phosphate, are used.

3. A process as claimed in claim 1, characterized in that esterquats corresponding to formula (II):



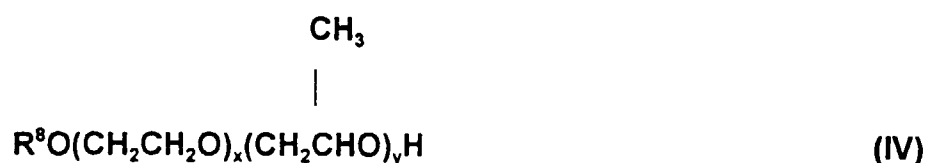
in which R^1CO is an acyl group containing 6 to 22 carbon atoms, R^2 is hydrogen or has the same meaning as R^1CO , R^4 and R^5 independently of one another are alkyl groups containing 1 to 4 carbon atoms, m and n together stand for 0 or numbers of 1 to 12 and X is halide, alkyl sulfate or alkyl phosphate, are used.

4. A process as claimed in claim 3, characterized in that esterquats corresponding to formula (III):



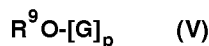
in which R¹CO is an acyl group containing 6 to 22 carbon atoms, R² is hydrogen or has the same meaning as R¹CO, R⁴, R⁶ and R⁷ independently of one another are alkyl groups containing 1 to 4 carbon atoms, m and n together stand for 0 or numbers of 1 to 12 and X is halide, alkyl sulfate or alkyl phosphate, are used.

- 5
5. A process as claimed in claims 1 to 4, characterized in that sulfated triolein, sulfated olive oil or sulfated fish oil is used as component (b).
- 10
6. A process as claimed in claims 1 to 5, characterized in that nonionic surfactants selected from the group consisting of fatty alcohol polyglycol ethers, alkylphenol polyglycol ethers, fatty acid polyglycol esters, fatty acid amide polyglycol ethers, fatty amine polyglycol ethers, alkoxylated triglycerides, mixed ethers, alk(en)yl oligoglycosides, fatty acid N-alkyl glucamides, protein hydrolyzates, polyol fatty acid esters, sugar esters, sorbitan esters and polysorbates are used as component (c).
- 15
7. A process as claimed in claim 6, characterized in that fatty alcohol polyglycol ethers corresponding to formula (IV):



25 in which R⁸ is an alkyl and/or alkenyl group containing 6 to 22 carbon atoms, x is a number of 1 to 25 and y is 0 or a number of 1 to 5, are used as the nonionic surfactants.

- 30
8. A process as claimed in claim 6, characterized in that alkyl and/or alkenyl oligoglycosides corresponding to formula (V):



35 where R⁹ is an alkyl and/or alkenyl radical containing 4 to 22 carbon atoms, G is a sugar unit containing 5 or 6 carbon atoms and p is a number of 1 to 10, are used as the nonionic surfactants.

- 40
9. A process as claimed in claim 6, characterized in that fatty acid N-alkyl polyhydroxyalkylamides corresponding to formula (VI):



45

50 where R¹⁰CO is an aliphatic acyl radical containing 6 to 22 carbon atoms, R¹¹ is hydrogen, an alkyl or hydroxyalkyl radical containing 1 to 4 carbon atoms and [Z] is a linear or branched polyhydroxyalkyl radical containing 3 to 12 carbon atoms and 3 to 10 hydroxyl groups, are used as the nonionic surfactants.

- 55
10. A process as claimed in claims 1 to 9, characterized in that components (a) and (b) are used in a ratio by weight of 1:9 to 9:1.
11. A process as claimed in claims 1 to 10, characterized in that components (a) and (c) and components (b) and (c) are used in a ratio by weight of 1:9 to 9:1.

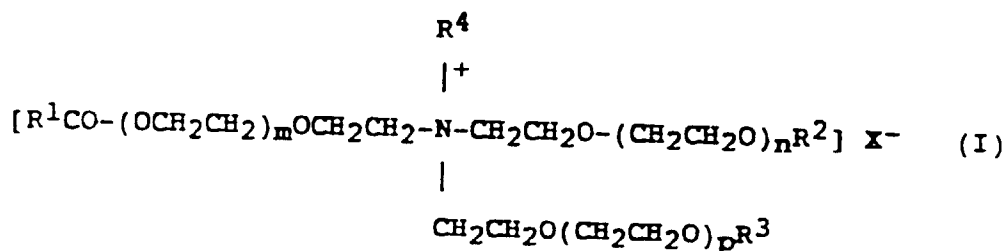
Revendications

1. Procédé de production d'agents de graissage du cuir dans lequel :

A. on introduit une solution d'un esterquat (composant a) et on la met en émulsion avec un mélange d'une huile sulfatée (composant b) et d'un agent tensioactif non ionique (composant c)

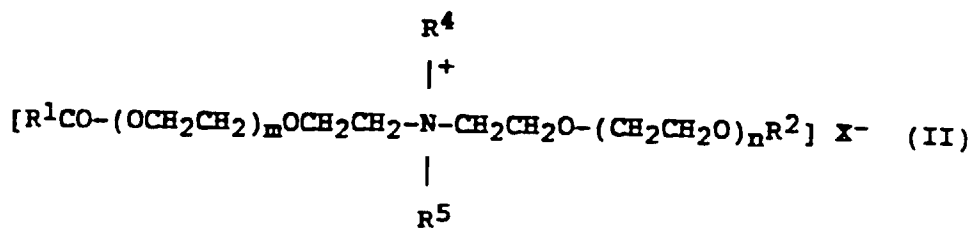
B. on introduit une huile sulfatée (composant b) et on la met en émulsion avec un mélange d'une solution d'un esterquat (composant a) et d'un agent tensioactif non ionique (composant c).

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu' on met en oeuvre des esterquats de formule (I)



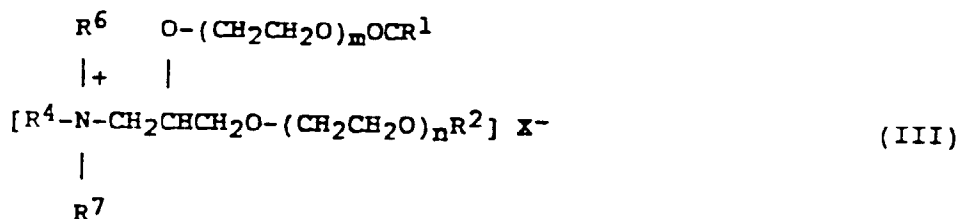
dans laquelle R¹CO représente un reste acyle ayant de 6 à 22 atomes de carbone, R² et R³ distinctement l'un de l'autre, représentent de l'hydrogène ou R¹CO. R⁴ représente un radical alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone ou un groupe (CH₂O-CH₂O)_qH, m, n et p globalement représentent 0 ou des nombres allant de 1 à 12, q représente des nombres allant de 1 à 12 et X représente un halogénure, un alkylsulfate ou un alkylphosphate.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu' on utilise des esterquats de formule (II)



dans laquelle R¹CO représente un reste acyle ayant de 6 à 22 atomes de carbone, R² représente de l'hydrogène ou R¹CO, R⁴ et R⁵ distinctement l'un de l'autre représentent des radicaux alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone, m et n globalement représentent 0 ou des nombres allant de 1 à 12 et X représente un halogénure, un alkylsulfate ou un alkylphosphate

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce qu' on met en oeuvre des esterquats de formule (III)



dans laquelle R¹CO représente un reste acyle ayant de 6 à 22 atomes de carbone, R² représente de l'hydrogène ou R¹CO, R⁴, R⁶ et R⁷ distinctement l'un de l'autre, représentent des radicaux alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone, m et n globalement représentent 0 ou des nombres allant de 1 à 12 et X représente un halogénure, un alkylsulfate ou un alkylphosphate.

5. Procédé selon les revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu' on met en oeuvre comme composé (b) de la trioléine sulfatée, de l'huile d'olives sulfatée ou de l'huile de poisson sulfatée.

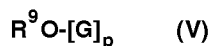
6. Procédé selon les revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu' on met en oeuvre comme composant (c) des agents tensioactifs non ioniques qui sont choisis dans le groupe qui est formé par les éthers de polyglycol d'alcool gras, les esters de polyglycol d'alkylphénol, les esters de polyglycol d'acide gras, les esters d'amide d'acide gras de polyglycol, les esters d'amines grasses de polyglycol, des triglycérides alkoxylés, des éthers mixtes, des alk(en)yl-oligoglycosides, des N-alkylglucamides d'acide gras, des hydrolysats de protéine, des esters de polyols d'acide gras, des esters de sucre, des esters de sorbitane et des polysorbates.

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce qu' on met en oeuvre comme agent tensioactif non ionique, des esters de polyglycol d'alcool gras de formule (IV)



dans laquelle R⁸ représente un radical alkyle et/ou alkényle ayant de 6 à 22 atomes de carbone, x représente des nombres allant de 1 à 25 et y représente 0 ou des nombres allant de 1 à 5.

8. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce qu' on met en oeuvre comme agent tensioactif non ionique des alkyl- et/ou alkénylologlycosides de formule (V)



dans laquelle R⁹ représente un radical alkyle et/ou alkényle ayant de 4 à 22 atomes de carbone, G représente un radical sucre ayant 5 ou 6 atomes de carbone et p représente des nombres allant de 1 à 10.

9. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce qu' on met en oeuvre comme agent tensioactif non ionique des N-alkylpolyhydroxyalkylamides d'acide gras de formules (VI)



dans laquelle R^{10}CO représente un reste acyle aliphatique ayant de 6 à 22 atomes de carbone, R^{11} représente de l'hydrogène, un radical alkyle ou hydroxy alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone et Z représente un radical polyhydroxy alkyle linéaire ou ramifié ayant de 3 à 12 atomes de carbone et de 3 à 10 groupes hydroxy.

10. Procédé selon les revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu' on met en oeuvre les composants (a) et (b) dans un rapport pondéral allant de 1 : 9 à 9 : 1.

11. Procédé selon les revendications 1 à 10, caractérisé en ce qu' on met en oeuvre les composants (a) et (c) ou (b) et (c) dans un rapport pondéral allant de 1 : 9 à 9 : 1.