

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 518 881 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

30.03.2005 Patentblatt 2005/13(51) Int Cl.7: **C08G 65/32, C14C 9/00**(21) Anmeldenummer: **04021173.2**(22) Anmeldetag: **07.09.2004**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IT LI LU MC NL PL PT RO SE SI SK TR**

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL HR LT LV MK(30) Priorität: **17.09.2003 DE 10342926**(71) Anmelder: **Bayer Chemicals AG****51368 Leverkusen (DE)**

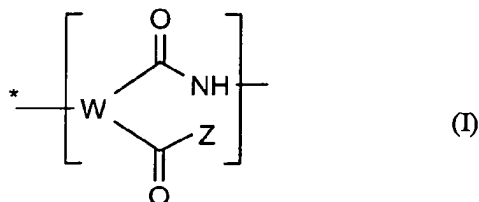
(72) Erfinder:

- **Reiners, Jürgen Dr.**
51373 Leverkusen (DE)
- **Kleban, Martin Dr.**
51381 Leverkusen (DE)
- **Brinkmann, Nils Dr.**
51373 Leverkusen (DE)

(54) **Polyethermodifizierte Polymere als Lederhilfsmittel**

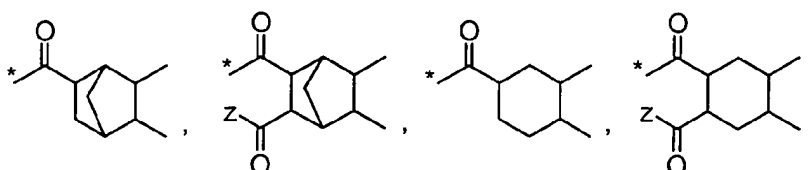
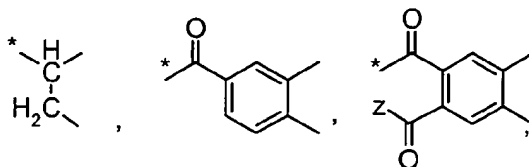
(57) (Co)polymere, die

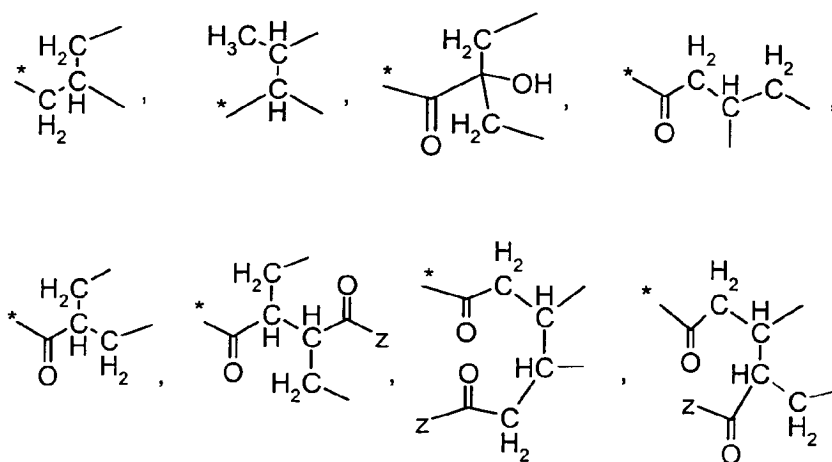
a) Struktureinheiten der allgemeinen Formel I



enthalten, wobei

W für einen dreiwertigen Rest aus der Gruppe

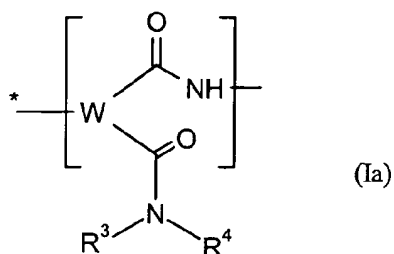
**EP 1 518 881 A2**



steht, in der

- * die Orientierung für den Einbau des Restes W in die Formel I angibt, und
- Z für die Reste -OH, -O⁻ M⁺ oder -N-R¹R² steht, wobei R¹ und R² unabhängig voneinander für Wasserstoff, gegebenenfalls substituierte Alkylreste, Alkenylreste, Aryl-Reste oder Cycloalkyl-Reste stehen, die durch O-Atome, N-Atome, Si-Atome oder Amid-, Carbonat-, Urethan-, Harnstoff-, Allophanat-, Biuret-, Isocyanurat-Gruppen oder Mischungen daraus unterbrochen sein können und
- M⁺ für H⁺ oder ein Alkaliion, ein NH₄-Ion oder einen primären, sekundären, tertiären oder quartären aliphatischen Ammoniumrest, der vorzugsweise eine C₁-C₂₂-Alkyl- oder -Hydroxyalkylgruppe trägt, steht,

b) wenigstens 10 Mol-%, bezogen auf die Einheiten der Formel I, Struktureinheiten der allgemeinen Formel Ia



enthalten, wobei

- R³ für einen Kohlenwasserstoffrest mit C₁-C₆₀-Atomen, vorzugsweise einen gesättigten C₁-C₆₀-Alkylrest, insbesondere C₁₂-C₃₀-Alkylrest steht und
- R⁴ für Wasserstoff steht oder die gleiche Bedeutung hat wie R³,

und

e) Polyether-Einheiten mit einem mittleren Molekulargewicht von 200-6000 g/mol enthalten.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft polyethermodifizierte Polymere, ein Verfahren zu ihrer Herstellung, diese enthaltende Dispersionen und deren Verwendung als Lederhilfsmittel.

[0002] Durch Verwendung dieser Lederhilfsmittel werden Leder mit begehrenswerten Eigenschaften erhalten. Solche Hilfsmittel werden in der Regel im Lederherstellungsprozess während der Gerbung beziehungsweise der Nachgerbung eingesetzt. Zur Steigerung des Leder-Gebrauchswerts ist bei vielen Lederartikeln, z.B. bei Schuhoberledern oder Möbel- und Automobilledern, ein ausgewogenes Verhältnis von Materialeigenschaften gefragt. Dazu zählen Eigenschaften wie eine hohe Fülle, ein angenehm weicher Griff, ausgezeichnete Narbenglätte und Festnarbigkeit sowie ein optimales färberisches Ergebnis.

[0003] Aus DE-A-195 28 782 sind Polyasparaginsäure-Derivate bekannt, mit denen sich die Weichheit der Leder verbessern lässt. Unter Verwendung dieser Lederhilfsmittel vor, während und/oder nach der Gerbung beziehungsweise Nachgerbung ist es möglich, bestimmte Ledereigenschaften einzustellen. Dabei ist zu beachten, dass die Leder trotz ihrer Weichheit eine ausreichende mechanische Festigkeit und Festnarbigkeit besitzen sollen. Darüber hinaus darf die Lederoberfläche nicht kleben und soll einen angenehmen Griff aufweisen. Diese Anforderungen werden bei sachgemäßer Anwendung der Hilfsmittel erreicht. Dennoch sind diese Produkte hinsichtlich der füllenden Wirkung noch verbesserungsbedürftig, beispielsweise wenn standigere Lederartikel erwünscht sind.

[0004] Aus der EP 0 959 091 A1 bzw. EP-A-959 090 sind von hydrophob modifizierten Polyasparaginsäureestern abgeleitete Copolymere bekannt, die Asparaginsäure- Asparaginsäureester-, Asparaginsäureamid-Einheiten, andere proteinogene oder nicht proteinogene Aminosäure-Einheiten und Iminodisuccinat-Einheiten als Struktureinheiten enthalten. Solche Produkte werden als Hilfsmittel für verschiedene Anwendungen empfohlen, wobei die dispergierende und komplexierende Wirkung in kosmetischen Emulsionen oder die schäumenden Eigenschaften bei Tensidzubereitungen im Vordergrund stehen. Die im Produkt zwingend vorhandenen Estergruppen sind wegen ihrer Hydrolyseempfindlichkeit für Lederanwendungen nicht ideal. Die schäumende Wirkung der beschriebenen Produkte ist eine Eigenschaft, die für den Einsatz in Nachgerbflotten bei der Lederherstellung ebenfalls unerwünscht ist.

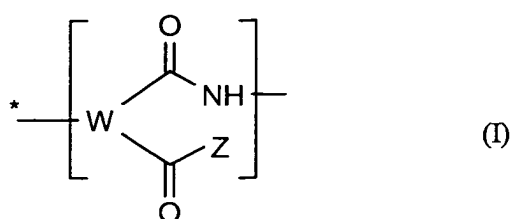
[0005] Andere Asparaginsäure-Einheiten enthaltende Polymere sind für andere Anwendungen beispielsweise aus DE-A-19 545 678, EP-A-884 344, US-A-5 292 858, DE-A-4 300 020, WO 94/01486, US-A-5 286 810, US-A-5 408 028, US-A-5 357 004, US-A-6 306 378 und WO 00/37023 bekannt.

[0006] Trotz der Vielzahl der empfohlenen Mittel besteht demnach weiterhin ein Bedarf an Produkten, die dem Leder neben weichmachenden Eigenschaften auch eine hohe Fülle und gute färberische Eigenschaften verleihen und insbesondere hohe Farbtintensität ermöglichen und die Egalität der Färbung verbessern.

[0007] Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass bestimmte polyethermodifizierte Polymere auf Leder die oben geschilderte ausgezeichnete Wirkung ausüben.

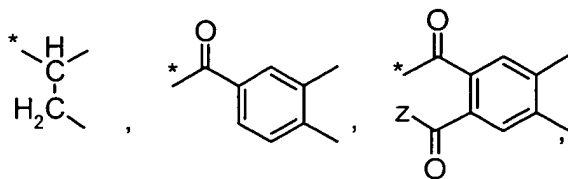
[0008] Gegenstand der Erfindung sind (Co)Polymere, die

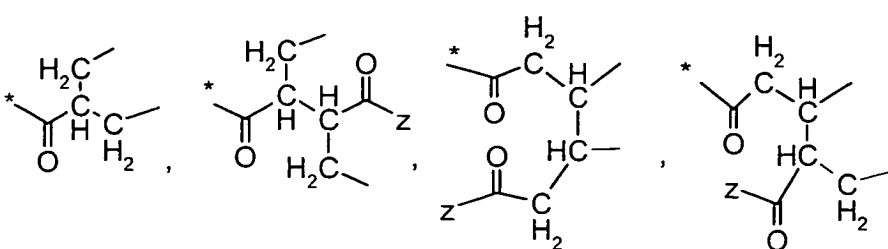
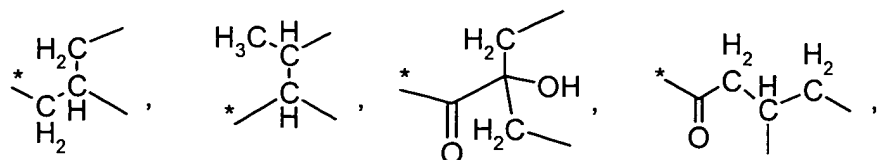
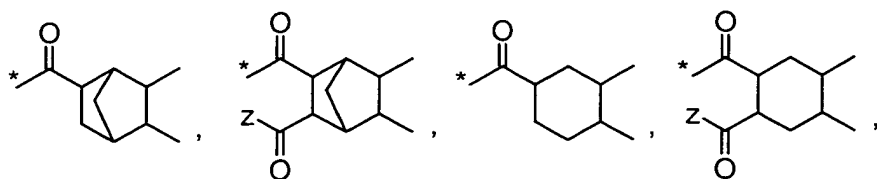
a) Struktureinheiten der allgemeinen Formel I



enthalten, wobei

W für einen dreiwertigen Rest aus der Gruppe





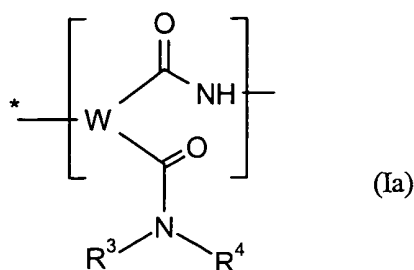
steht, in der

* die Orientierung für den Einbau des Restes W in die Formel I angibt, und

Z für die Reste -OH, -O - M⁺ oder -N-R¹R² steht, wobei R¹ und R² unabhängig voneinander für Wasserstoff, gegebenenfalls substituierte Alkylreste, Alkenylreste, Aryl-Reste oder Cycloalkyl-Reste stehen, die durch O-Atome, N-Atome, Si-Atome oder Amid-, Carbonat-, Urethan-, Harnstoff-, Allophanat-, Biuret-, Isocyanurat-Gruppen oder Mischungen daraus unterbrochen sein können und

M⁺ für H⁺ oder ein Alkaliion, ein NH₄-Ion oder einen primären, sekundären, tertiären oder quartären aliphatischen Ammoniumrest, der vorzugsweise eine C₁-C₂₂-Alkyl- oder -Hydroxyalkylgruppe trägt, steht,

b) wenigstens 10 Mol-%, bezogen auf die Einheiten der Formel I, Struktureinheiten der allgemeinen Formel Ia



enthalten, wobei

R³ für einen Kohlenwasserstoffrest mit C₁-C₆₀-Atomen, vorzugsweise einen gesättigten C₁-C₆₀-Alkylrest, insbesondere C₈-C₃₀-Alkylrest steht und

R⁴ für Wasserstoff steht oder die gleiche Bedeutung hat wie R³, und

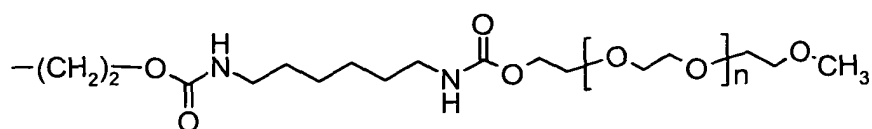
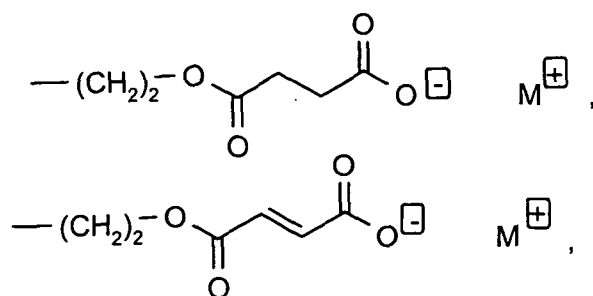
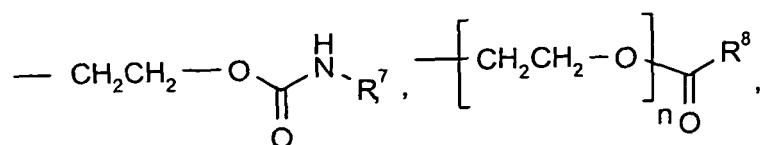
c) Polyether-Einheiten mit einem mittleren Molekulargewicht von 200-6000 g/mol enthalten.

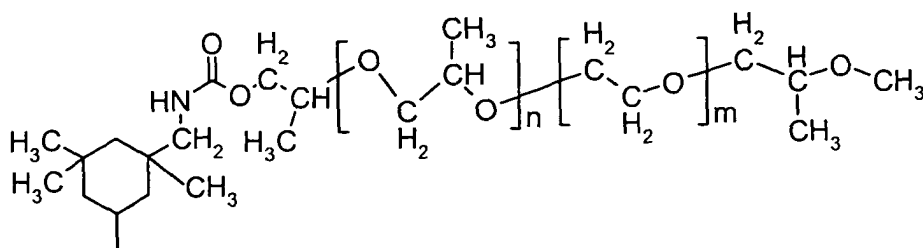
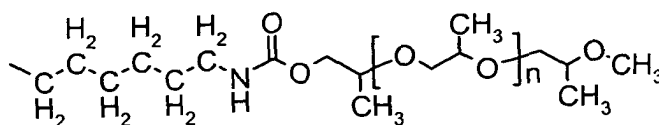
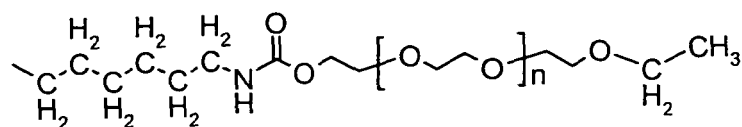
[0009] Die Reste W leiten sich beispielsweise von den Kohlenwasserstoff-Gerüsten der Polycarbonsäuren aus folgender Gruppe oder deren Anhydriden ab:

[0010] Dicarbonsäuren bzw. Dicarbonsäureanhydriden wie Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Itaconsäure, Itaconsäureanhydrid, Citraconsäure, Citraconsäureanhydrid, Tricarbonsäuren oder deren Anhydriden wie 1,2,3-Propantricarbonsäure, Citronensäure, 1,2,4-Cyclohexantricarbonsäure, 1,2,3-Cyclohexantricarbonsäure, 2,3,5-Norbornantricarbonsäure, Trimellithsäure, Trimellithsäureanhydrid, und Tetracarbonsäuren bzw. deren Anhydriden oder Bis-anhydriden wie 1,2,3,4-Butantetracarbonsäure, 1,2,4,5-Cyclohexantetracarbonsäure, 2,3,5,6-Norbornantetracarbonsäure, 2,3,5,6-Norbornantetracarbonsäureanhydrid, Pyromellithsäure, Pyromellithsäurebis-anhydrid usw. ableiten. Bevorzugt sind Maleinsäure, Fumarsäure, Maleinsäureanhydrid oder deren Gemische mit Trimellithsäureanhydrid oder Pyromellithsäurebis-anhydrid.

[0011] Geeignete Reste M^+ sind beispielsweise Wasserstoff (H^+), Hydroxyethylammonium, Bis(2-hydroxyethyl)ammonium, Tris(2-hydroxyethyl)ammonium, Triethylammonium, Tetraethylammonium, Ammonium, Butylammonium, N-Methyl-N-bis(2-hydroxyethyl)-ammonium, N-Dimethyl-N-(2-hydroxyethyl)-ammonium, N-Diethyl-N-(2-hydroxyethyl)-ammonium, Benzyltrimethylammonium, Morpholinium, Hexadecylammonium, Oleylammonium, Octadecylammonium, sowie Alkaliionen wie Natrium, Kalium, Lithium. Bevorzugt sind Natrium, Kalium, Wasserstoff, Ammonium, 2-Hydroxyethylammonium, Triethylammonium, Tetraethylammonium.

[0012] Geeignete Stickstoffsubstituenten R^1 und R^2 sind unabhängig voneinander beispielsweise gegebenenfalls substituierte C_1 - C_{200} -Alkyl- oder C_2 - C_{200} -Alkenylgruppen wie Methyl, Ethyl, 2-Hydroxyethyl, 2-Hydroxypropyl, 3-Hydroxypropyl, Butyl, Hexyl, Octyl, 2-Ethyl-hexyl, Octenyl, Decyl, Undecyl, Undecenyl, Dodecyl, Tetradecyl, Hexadecyl, Oleyl, Octadecyl, 12-Hydroxy-9-octadecenyl, Eicosanyl, 3-Heptamethyl-trisiloxanyl-propyl, N-2-(3-dimethyl-ethoxysilyl-1-propyl)amino-1-ethyl, N-2-(3-Methyl-diethoxysilyl-1-propyl)amino-1-ethyl, N,N-Dimethyl-2-aminoethyl, N,N-Diethyl-2-aminoethyl, N,N-Dimethyl-3-amino-1-propyl, N,N-Dimethyl-2-amino-1-propyl, N,N-Diethyl-3-amino-1-propyl, N,N-Diethyl-2-amino-1-propyl, Morpholinoethyl, Morpholinopropyl, Piperazinoethyl, Ethoxy-ethyl, Ethoxy-ethoxy-ethyl, Butoxy-ethoxy-ethoxy-ethyl, 2-Methoxy-ethyl, Tetrahydrofurfuryl, 5-Hydroxy-1-pentyl, Benzyl, N,N-Dimethyl-4-aminocyclohexyl, 2-Sulfoethyl Natrium- oder Kalium-Salz, Methoxycarbonyl-methyl, oder C_5 - C_{10} -Cycloalkylreste wie Cyclohexyl, durch Sauerstoffatome oder Ester-, Amid-, Urethan-, Harnstoff-, Allophanat-, Biuret- und Carbonatgruppen unterbrochene C_{12} - C_{200} -Reste wie Stearyl-oxyethyl, Stearyl-oxyethoxyethyl, Stearyl-carbamoyloxyethyl, sowie Reste, die sich von Polyethern, bevorzugt auf Basis von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid, ableiten wie beispielsweise Methyloxy-(polyoxyethylen)-2-oxypropyl-1, Methyloxy-(polyoxyethylen-co-oxypropylen)-2-oxypropyl-1, Ethyloxy-(polyoxyethylen)-2-oxyethyl-1, Ethyloxy-(polyoxypropylen)-2-oxypropyl-1, Ethyloxy-(polyoxyethylen)-2-oxypropyl-1, sowie Reste der Formeln





worin

R⁷, R⁸ für C₁-C₃₀-Alkyl, C₂-C₃₀-Alkenyl oder C₅-C₁₀-Cycloalkenyl stehen,

n, m eine Zahl von 1 bis 100, vorzugsweise von 1 bis 50 bedeuten und

M⁺ die oben angegebene Bedeutung hat.

[0013] Weiterhin geeignete Reste -NR¹R² leiten sich durch Abstraktion eines H-Atoms von monofunktionellen Polyethern mit primären Aminogruppen auf Basis von Oxiran, Methyloxiran, Tetrahydrofuran oder Gemischen daraus ab, wobei die Polyethersegmente statistisch oder blockweise angeordnet sein können. Besonders bevorzugt sind Reste, die sich von monofunktionellen Aminopolyethern, die Polyoxypropen- und/oder Polyoxyethen-Einheiten in beliebiger Reihenfolge aufweisen, ableiten. Solche Produkte sind an sich bekannt und beispielsweise unter der Bezeichnung Jeffamine® M-600, Jeffamine® M-1000, Jeffamine® M-2070, Jeffamine® M-2005 (Produkte der Firma Huntsman) erhältlich.

[0014] Ebenfalls geeignet sind Reste -NR¹R², die sich durch Abstraktion eines H-Atoms von monofunktionellen Polyethern mit primären Aminogruppen ableiten, die bei der Reaktion von Polyisocyanaten mit monofunktionellen hydroxylterminierten Polyethern und anschließende Hydrolyse entstehen. An Stelle der Hydrolyse ist es auch möglich, die verbleibenden Isocyanatgruppen beispielsweise mit überschüssigen primären Diaminen umzusetzen, so daß eine freie Aminogruppe verbleibt.

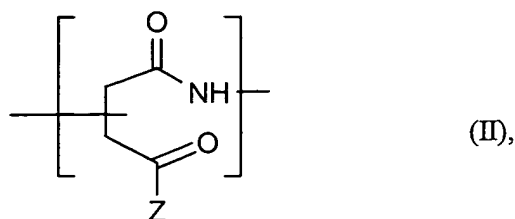
[0015] Als geeignete Polyisocyanate zur Herstellung der monofunktionellen Polyether mit primären Aminogruppen seien genannt: Isophorondiisocyanat, Bis(isocyanatocyclohexyl)-methan, Xylylendiisocyanat, 1,4-Bis(isocyanatomethyl)-cyclohexan, Hexamethylenendiisocyanat, Toluylendiisocyanat, Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat, Diphenylmethan-2,4'-diisocyanat, die Isocyanurat-, Biuret-, Allophanat-, Harnstoff-, Uretidion-Gruppen enthaltenden Oligomere der vorgenannten Diisocyanate.

[0016] Als monofunktionelle hydroxyfunktionelle Polyether seien die aus der Polyurethanchemie an sich bekannten Alkoxylierungsprodukte auf Basis monofunktioneller Starteralkohole, die durch Polymerisation von Ethenoxid oder Propenoxid auf z.B. Methanol, Ethanol oder Butanol usw. zugänglich sind, genannt.

[0017] Als geeignete Diamine seien genannt: 1,2-Ethylendiamin, 1,2-Propylendiamin, 1,3-Propylendiamin, 1,4-Butylendiamin, 1,2-Dimethyl-1,2-ethylendiamin, 1,6-Hexamethylenendiamin, Isophorondiamin, Bis(aminocyclohexyl)-methan, Xylylendiamin.

Vorzugsweise entspricht die Struktureinheit der Formel I der Formel II

[0018]

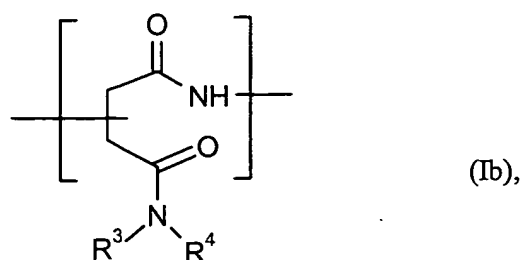


worin

Z die oben angegebene Bedeutung besitzt.

Bevorzugte Struktureinheiten der Formel Ia entsprechen der Formel Ib

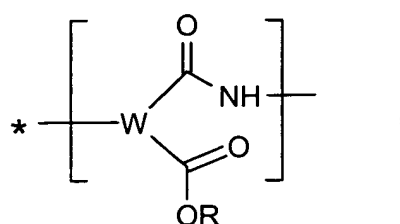
[0019]



worin

R³ und R⁴ die oben genannte Bedeutung haben.

[0020] In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das erfindungsgemäße Polymer Estergruppen enthaltende Einheiten der Formel



worin W die obige Bedeutung besitzt und R für einen beliebigen organischen Rest steht von weniger als 5 Gew.-%, insbesondere weniger als 2 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 1 Gew.-%, bezogen auf Copolymer.

[0021] Bevorzugte Einheiten der Formel Ia, insbesondere Einheiten der Formel Ib, enthalten als Rest der Formel -NR³R⁴ einen solchen, der sich von Verbindungen der Formel HNR³R⁴ ableitet, wobei als solche die folgenden Verbindungen bevorzugt sind: sekundäre, vorzugsweise primäre Amine, wie 2-Ethylhexylamin, 1-Octylamin, 1-Decylamin, 1-Undecylamin, 1-Dodecylamin, Tetradecylamin, Perfluorhexyl-ethylamin, N-Aminoethyl-N-methyl-perfluoroctylsulfonamid, Hexadecylamin, Octadecylamin, Octadecenylamin, Talgfettamin, hydriertes Talgfettamin, Oleylamin, 12-Hydroxyoctadec-9-enylamin, Eicosanylamin, Dehydroabietylamin, Stearoyloxypropylamin, 2-Butyloctylamin, 4-Octylhexadecylamin, Docosanylamin (C₂₂), Tetra-cosanylamin (C₂₄), Triacontanylamin (C₃₀) sowie Gemische daraus.

[0022] Ganz besonders bevorzugt steht $\text{-NR}^3\text{R}^4$ für C_8 - bis C_{30} -Alkyl.

[0023] Die Polyether-Einheiten können in der Hauptkette des Copolymers oder in der Seitenkette oder in Hauptkette und Seitenkette eingebaut sein.

[0024] Geeignete Polyether-Einheiten (Struktureinheiten aus c)) leiten sich für die Seitenkette von monofunktionellen Amino-Polyethern oder für die Hauptkette von Diamino-Polyethern ab.

[0025] Als monofunktionelle Amino-Polyether seien beispielsweise genannt:

α -Methyl- ω -(3-aminopropyl)-polyoxyethen, α -Methyl- ω -(2-aminopropyl)-polyoxyethen, α -Methyl- ω -(3-aminopropyl)-polyoxypropen, α -Methyl- ω -(2-aminopropyl)-polyoxypropen oder die entsprechenden Mischpolyether, die sich von Ethenoxid und Propenoxid ableiten, die Ethoxylierungs- und Propoxylierungsprodukte von C_{12} - C_{14} -Fettalkoholen. Solche Polyetheramine sind in der Regel handelsübliche Rohstoffe und zum Beispiel unter der Bezeichnung Jeffamine® M-600, Jeffamine® M-1000, Jeffamine® M-2005, oder Jeffamine® M-2070 (M = monofunktionelles Amin; Zahl = mittleres Molgewicht) bzw. Surfamin ML-300 (Produkte der Fa. Huntsman) erhältlich. Weiterhin geeignete monofunktionelle Amino-Polyether sind beispielsweise dadurch zugänglich, dass man einen monofunktionellen OH-funktionellen Polyether, mit einem Diisocyanat im Molverhältnis 1:1 oder einem Überschuß an Diisocyanat umsetzt, das erhaltene Reaktionsprodukt ggf. von überschüssigem Diisocyanat befreit und die Isocyanatgruppen anschließend zum Amin hydrolysiert. Beispielsweise seien Umsetzungsprodukte von Propenoxid-Polyethern oder Polyethenoxidpolyethern oder Mischpolyethern auf Basis von Ethenoxid und Propenoxid, die auf monofunktionellen Alkoholen wie Methanol, Ethanol, Methoxyethanol, Methoxy-diethylenglykol, Butanol, Butyldiglykol etc. gestartet wurden, mit Diisocyanaten wie Hexamethyldiisocyanat, Isophorondiisocyanat, Bis(isocyanatocyclohexyl)-methan, Xylyldiisocyanat, Toluylendiisocyanat usw. (bevorzugt im Molverhältnis NCO : OH von 2 : 1) und Hydrolyse des erhaltenen NCO-Prepolymeren zum Monoamin beziehungsweise durch Reaktion des erhaltenen NCO-Prepolymeren mit Diaminen zu einem Monoamin genannt. Bevorzugt sind monofunktionelle Polyetheramine, die ein Zahlenmittel der Molmasse von 200 bis 6000 g/mol aufweisen.

[0026] Als Diamino-Polyether seien beispielsweise genannt:

α,ω -Bis(3-aminopropyl)-polyoxypropen, α,ω -Bis(2-Amino-1-propyl)-polyoxypropen, α,ω -Bis(2-Amino-1-propyl)-poly(oxyethen-co-oxypropen), α,ω -Bis(2-Amino-1-ethyl)-polyoxyethen, α,ω -Bis(2-Amino-1-ethyl)-poly(oxyethen-co-oxypropen), α,ω -Bis(2-Amino-1-ethyl)-polyoxypropen, α,ω -Bis(2-Amino-1-propyl)-poly(oxyethen-co-oxybuten), α,ω -Bis(2-Amino-1-ethyl)-poly(oxyethylen-cooxybuten), α,ω -Bis(4-Amino-1-butyl)-polyoxybuten, α,ω -Bis(4-Amino-1-butyl)-poly(oxybuten-cooxypropen), α,ω -Bis(4-Amino-1-butyl)-poly(oxybuten-co-oxyethen), α,ω -Bis(6-Amino-1-hexyl-carbamoyl)-polyoxybuten, α,ω -Bis(6-Amino-1-hexyl-carbamoyl)-polyoxyethen, α,ω -Bis(6-Amino-1-hexyl-carbamoyl)-polyoxypropen oder Gemische daraus. Bevorzugt sind Diaminopolyether auf Basis von Propenoxid und/oder Ethenoxid mit einer mittleren Molmasse von 200-4000 g/mol. Solche Diamino-Polyether sind meist handelsüblich und beispielsweise unter der Bezeichnung Jeffamine® D-230, Jeffamine® D-400, Jeffamine® D-2000 sowie Jeffamine® ED-600, Jeffamine® ED-2003, Jeffamine® XTJ 511 (Produkte der Firma Huntsman; D-Serie = difunktionelle Diamino-Polyether aus PO-Basis; ED-Serie = difunktionelle Diamino-Polyether auf EO/PO-Basis, Zahl = mittleres Molekulargewicht) erhältlich. Weiterhin bevorzugt sind Diaminopolyether, die durch Umsetzung von Diisocyanaten wie Hexamethyldiisocyanat, Isophorondiisocyanat, Bis-Isocyanatocyclohexylmethan mit hydroxylfunktionellen Polyethern auf Basis von Ethenoxid, Propenoxid oder Tetrahydrofuran oder deren Copolyethern oder Mischungen daraus im Molverhältnis NCO : OH größer 1:1 und anschließende Hydrolyse der endständigen Isocyanatgruppe erhältlich sind. An Stelle der Hydrolyse ist auch eine Reaktion der endständigen Isocyanatgruppe mit Diaminen möglich, um zu geeigneten Diamino-Polyethern zu gelangen. In diesem Fall muss das Diamin im Überschuss eingesetzt werden.

[0027] Neben den im vorangegangenen Absatz erwähnten hydroxylfunktionellen Polyether sind auch andere in der Polyurethanchemie üblichen Hydroxy-terminierten Bausteine wie Polycarbonatdiole, Polyesterdiole, Polyestercarbonatdiole und Polyethercarbonatdiole, die sich beispielsweise durch Reaktion der vorgenannten hydroxylfunktionellen Polyether sowie anderer üblicher Bausteine wie Ethylenglykol, Propylenglykol, Butandiol, Neopentylglykol, Hexandiol, Caprolacton, durch Polykondensation mit Diphenylcarbonat beziehungsweise Dimethylcarbonat (unter Abspaltung von Phenol bzw. Methanol) und/oder durch Polykondensation mit Adipinsäure, Glutarsäure, Terephthalsäure, Isophthalsäure (unter Abspaltung von Wasser) oder Mischungen daraus ableiten, als Rohstoffe zur Herstellung der Diamino-Polyether geeignet, vorzugsweise solche, die in der Polymerkette eingebaute Polyethereinheiten enthalten. Als Diisocyanate und Diamine für die Umsetzung dieser Bausteine eignen sich die bereits erwähnten Diisocyanate und Diamine. Besonders bevorzugte Reaktionspartner für diese Synthese sind Polyether auf Basis von Oxiran und Methyloxiran mit zwei Hydroxylendgruppen, Diisocyanate wie Hexamethyldiisocyanat und Isophorondiisocyanat und Diamine wie Ethylendiamin, Hexamethyldiamin und Isophorondiamin.

[0028] Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung geeigneter diaminofunktioneller Polyether ist die basenkatalysierte Anlagerung von Acrylnitril an hydroxylterminierte Polyether und anschließende Hydrierung der Nitrilgruppen zu Aminogruppen.

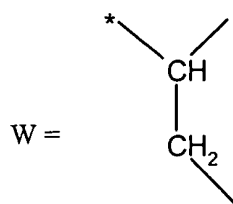
[0029] Eine weitere Möglichkeit ist auch die katalytische Aminierung der Polyether mit Ammoniak.

[0030] Selbstverständlich sind sämtliche linearen aminoterminalisierten Polyurethane, Polyharnstoffe oder Polyurethanharnstoffe, bei deren Synthese Polyether in der Hauptkette eingebaut sind, als Rohstoffe zur Herstellung der erfindungsgemäßen polyethermodifizierten Copolymere geeignet. Neben den Polyethern auf Basis von Ethenoxid und/oder Propenoxid und/oder Tetrahydrofuran oder Mischpolyetheren oder beliebigen Mischungen daraus können diese Polyurethane, Polyharnstoffe oder Polyurethanharnstoffe auch alle anderen in der Polyurethanchemie üblichen Polymer-Diole (C₄-Polyether, Polyester, Polycarbonate, Polyestercarbonate), niedermolekulare Diole (Butandiol, Hexandiol, die Addukte von Ethylenoxid oder Propylenoxid an Talgfettamin oder hydriertes Talgfettamin), hydrophilisierende Agenzien (Dimethylolpropionsäure, das Addukt von Natriumbisulfit an ein 1,4-Butendiol-gestarteten Propylenoxid-Polyether mit Molmasse zwischen 300 und 1000 g/mol), Diamine (Hydrazinhydrat, Ethylendiamin, Hexamethyldiamin, Isophorondiamin, Bis(aminocyclohexyl)methan, N-(2-Aminoethyl)-2-aminoethan-sulfonsäure-Natrium-Salz, N-(2-Aminoethyl)-2-aminopropionsäure-Natrium-Salz), Bis-aminopropylterminierte Polysiloxane mit Molmassen zwischen 200 und 3000 g/mol usw. als Rohstoffe enthalten.

[0031] Besonders bevorzugt sind Polyethenoxid- und/oder Polypropenoxid-Einheiten enthaltende Diamine mit einem mittleren Molekulargewicht von 200 bis 6000 g/mol.

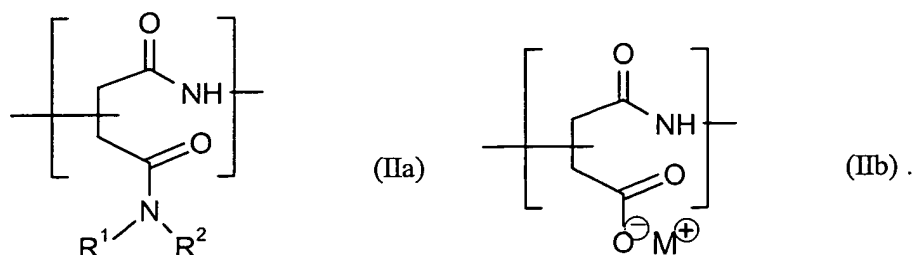
[0032] Das Prefix "Poly" in den oben genannten Rohstoff-Bezeichnungen hat vorzugsweise einen solchen Wert, dass die entsprechenden Monoamine oder Diamine ein bevorzugtes als Zahlenmittel bestimmtes Molekulargewicht von 200 bis 4000 g/mol, bevorzugt von 400 bis 2500 g/mol besitzen.

[0033] In einer bevorzugten Ausführungsform beträgt der Anteil an Einheiten der Formel (I) mit



mehr als 50 Mol-%, bezogen auf die Summe aller Einheiten der Formel (I), insbesondere mehr als 80 Mol-%, ganz besonders bevorzugt mehr als 90 Mol-%.

[0034] Bevorzugte erfindungsgemäße Copolymere enthalten Struktureinheiten der Formel (IIa) und (IIb)



[0035] Zusätzlich können die erfindungsgemäßen Copolymeren noch weitere von den Einheiten a), b) und c) verschiedene zweiwertige Brückenglieder V in der Hauptkette enthalten.

[0036] Bevorzugte Copolymere enthalten 0 bis 10 Mol-% solcher zweiwertigen Brückenglieder V in der Hauptkette, bezogen auf die Summe aller Einheiten der Formel I, wobei V für einen zweiwertigen Rest steht, der sich von Polycarbonsäuren, Polyaminen, Lactamen oder Aminocarbonsäuren ableitet. Die Brückenglieder V leiten sich vorzugsweise von Polyaminen, insbesondere Diaminen, oder Polycarbonsäuren, insbesondere Dicarbonsäuren, sowie von Aminocarbonsäuren oder deren Lactamen ab.

[0037] Diese Einheiten können in der Hauptkette enthalten sein und dienen dann vorzugsweise zur Verknüpfung der Einheiten der Formel I, Ia, II, IIa, IIb untereinander in beliebiger Reihenfolge. Sie können auch zur Verknüpfung unterschiedlicher Polyether-Einheiten dienen, die in der Hauptkette eingebaut sind. Es können auch mehrere zweiwertige Reste aus der oben genannten Gruppe der Polycarbonsäuren, Polyamine, Lactame und Aminocarbonsäuren

kondensiert und somit zu längeren Brückengliedern eingebaut sein.

[0038] Bevorzugte Brückenglieder V leiten sich von folgenden Polyaminen (V-1) ab: Ethylendiamin, 1,2- und 1,3-Propylendiamin, 1,6-Hexamethylendiamin, Isophorondiamin, Bis-aminocyclohexyl-methan, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Bishexamethylentriamin, Diaminocyclohexan, Xylendiamin, Bis-3-aminopropyl-ether, Bis-Aminomethyl-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan. Bevorzugt sind Diamine, insbesondere Ethylendiamin und Propylendiamin, Isophorondiamin, Hexamethylendiamin.

[0039] Bevorzugte Brückenglieder V leiten sich von folgenden Polycarbonsäuren (V-2) ab: Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, Weinsäure, Cyclohexan-1,2-dicarbonsäure, Cyclohexan-1,3-dicarbonsäure, Cyclohexan-1,4-dicarbonsäure, 1-Cyclohexen-1,2-dicarbonsäurehydrid, 4-Cyclohexen-1,2-dicarbonsäure, 4-Cyclohexen-1,2-dicarbonsäureanhydrid, 3-Cyclohexen-1,2-dicarbonsäureanhydrid, Norbornan-2,3-dicarbonsäure, Norbornan-2,3-dicarbonsäureanhydrid, 5-Norbornen-2,3-dicarbonsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Naphthalin-1,2-dicarbonsäure. Bevorzugt sind Dicarbonsäuren, insbesondere Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure.

[0040] Bevorzugte Brückenglieder V leiten sich von folgenden Aminocarbonsäuren (V-3) ab: Glycin, Alanin, Asparaginsäure, Glutaminsäure, andere natürlich vorkommende Aminosäuren, Aminopropionsäure, Aminobuttersäure, Aminohexancarbonsäure. Bevorzugt sind Glycin, Asparaginsäure, Glutaminsäure.

[0041] Bevorzugte Brückenglieder V leiten sich von folgenden Lactamen (V-4) ab: Butyrolactam, Caprolactam, Laurinlactam. Bevorzugt ist Caprolactam.

[0042] Geeignete längere Brückenglieder V können auch durch Kondensations- oder Cokondensationsreaktion aus den vorgenannten Bausteinen V-1 bis V-4 erhalten werden. Diese Brückenglieder werden aufgrund der endständigen Aminogruppen und/oder Carboxylgruppen bei der Herstellung der erfindungsgemäßen (Co)Polymere vorzugsweise in deren Hauptkette eingebaut.

[0043] Als Endgruppen besitzen die erfindungsgemäßen (Co)Polymere vorzugsweise folgende Reste, die sich über die Einsatzstoffe definieren lassen und sich vorzugsweise von den gegebenenfalls eingesetzten Polycarbonsäuren, Dicarbonsäuren, Polyaminen, Diaminen, Lactamen, Ammoniak, Aminen, Polyethern und den zur Herstellung der monofunktionellen und difunktionellen Polyether eingesetzten Monomerbausteine ableiten. Insbesondere können den Endgruppen folgende Reste zugrunde liegen: Alkylreste, Alkoxy-Reste, Alkylaminoreste, Cycloalkylaminoreste oder aliphatische aminosubstituierte Alkylreste, Polyetheramino-Reste, N-substituierte Maleinsäureimidreste, OH-, COOH-, CONH₂- und NH₂-Gruppen, sowie Reste, die sich von Asparaginsäure und deren Derivaten ableiten. Bevorzugte Endgruppen sind beispielsweise Hydroxy, Amino, Carboxyl und dessen Salze, Carbonsäureamid, N-substituiertes Maleinimid, N-substituiertes Asparaginsäureamid, Methyl, Ethyl, Butyl, Methoxy, Ethoxy, Butoxy, Butylamino, Hexylamino, Decylamino, Dodecylamino, Tetradecylamino, Hexadecylamino, Octadecylamino, Eicosanylamino, N-Methyl-N-octadecylamino, Bis(octadecyl)amino, Benzylamino und 2-Hydroxy-ethylamino.

[0044] Besonders bevorzugt sind die erfindungsgemäßen polyethermodifizierten Copolymeren mit einem als Zahlenmittel bestimmten Molekulargewicht von 500 bis 50 000, vorzugsweise 1 500 bis 30 000 g/mol, insbesondere solche, die 5 bis 35 Mol-% Struktureinheiten der Formel IIa und 15 bis 90 Mol-% Struktureinheiten der Formel IIb enthalten, jeweils bezogen auf die Summe der Struktureinheiten der Formel I.

[0045] Bevorzugt sind solche erfindungsgemäßen Copolymere, die 10 bis 90 Gew.-%, insbesondere 30 bis 80 Gew.-% an Struktureinheiten der Formel I enthalten, jeweils bezogen auf das Copolymer.

[0046] Bevorzugt besteht das erfindungsgemäße Copolymer zu mehr als 95 Gew.-%, insbesondere zu mehr als 98 Gew.-% aus den Struktureinheiten der Formel I, Ia, den Polyethereinheiten und gegebenenfalls zweiwertigen Brückengliedern.

[0047] In einer besonderen Ausführungsform — nachfolgend als A1 bezeichnet — besteht das erfindungsgemäße Copolymer zu mehr als 95 Gew.-%, insbesondere zu mehr als 98 Gew.-% aus Struktureinheiten der Formel I und Polyethereinheiten, wobei

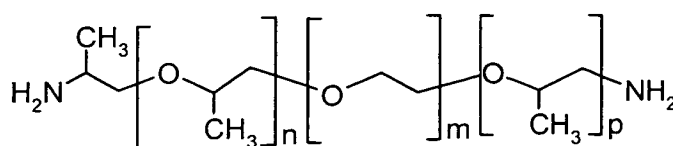
i) 50 bis 90 Mol-%, insbesondere 70 bis 90 Mol-%, bezogen auf die Summe dieser beiden Einheiten, auf Struktureinheiten der Formel I entfallen, wovon wenigstens 10 Mol-%, insbesondere 10 bis 35 Mol-%, bezogen auf die Einheiten der Formel I, solche der Formel Ia, insbesondere der Formel Ib entsprechen, und

ii) 10 bis 50 Mol-%, vorzugsweise 10 bis 30 Mol-%, bezogen auf die Summe dieser beiden Einheiten, auf Polyethereinheiten mit einem mittleren Molekulargewicht von 200 bis 6000 g/mol entfallen.

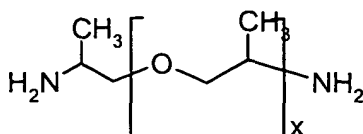
[0048] In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform A1 steht der Rest -NR³R⁴ in Formel Ia, insbesondere Ib für Reste, die sich von folgenden Aminen HNR³R⁴ ableiten: Dodecylamin, Tetradecylamin, Hexadecylamin, Octadecylamin, Hexadecenylamin, Octadecenylamin, Talgfettamin, hydriertes Talgfettamin, N-Methyl-octadecylamin, ver-

zweigige aliphatische Amine, die sich von den entsprechenden Guerbet-Alkoholen ableiten, wie z.B. 2-Butyl-1-octylamin, 2-Hexyl-1-octylamin, 2-Butyl-1-decylamin, 2-Hexyl-1-decylamin, 2-Octyl-1-decylamin, 2-Hexyldodecylamin, 2-Octyl-dodecylamin, 2-Decyl-1-tetradecylamin, Dodecyl-hexadecylamin, Tetradecyl-octadecylamin, Hexadecyl-octadecylamin, Hexadecyl-eicosanylamin sowie Aminoverbindungen, die durch Umsetzung von Guerbet-Alkoholen wie z. B. 2-Butyl-1-octanol, 2-Hexyl-1-octanol, 2-Butyl-1-decanol, 2-Hexyl-1-decanol, 2-Octyl-1-decanol, 2-Hexyl-dodecanol, 2-Octyl-dodecanol, 2-Decyl-1-tetradecanol, Dodecyl-hexadecanol, Tetradecyl-octadecanol, Hexadecyl-octadecanol, Hexadecyl-eicosanol mit Hexamethylen-diisocyanat, Isophorondiisocyanat, Xylylendiisocyanat, Cyclohexylen-diisocyanat, Bis-(isocyanatocyclohexyl)methan im Molverhältnis 1:1 bis 1,5:1 und anschließende Hydrolyse der NCO-Gruppen oder durch Reaktion der NCO-Gruppen mit überschüssigem Diamin erhalten werden, oder Gemische der vorgenannten Amine HNR^3R^4 .

[0049] In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform A1 enthält das Copolymer Polyethereinheiten der Komponente ii), die sich von Diaminen der Formel



Jeffamine XTJ 511	Molmasse ca. 220 g/mol	$m = 2,0$	$n + p = 2,0$
Jeffamine ED-600	Molmasse ca. 600 g/mol	$m = 9,0$	$n + p = 3,6$
Jeffamine ED-2003	Molmasse ca. 2000 g/mol	$m = 38,7$	$n + p = 6,0$



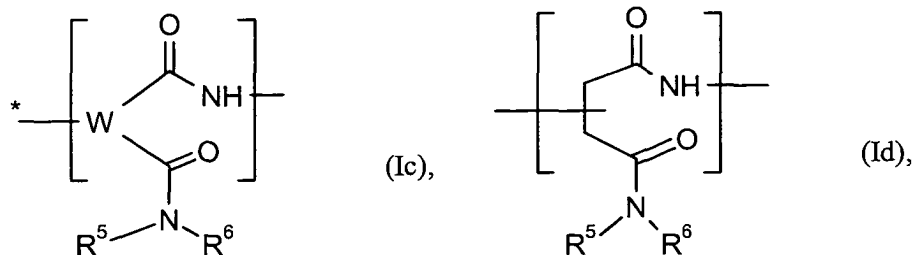
Jeffamine D-230	Molmasse ca. 230 g/mol	$x = 2 - 3$
Jeffamine D-400	Molmasse ca. 400 g/mol	$x = 5 - 6$
Jeffamine D-2000	Molmasse ca. 2000 g/mol	$x = \text{ca. } 33$
Jeffamine D-4000	Molmasse ca. 4000 g/mol	$x = \text{ca. } 68$

ableiten.

[0050] In einer ebenfalls besonderen Ausführungsform — nachfolgend als A2 bezeichnet — besteht das erfindungsgemäße Copolymer zu mehr als 95 Gew.-%, insbesondere zu mehr als 98 Gew.-% aus Struktureinheiten der Formel I, wovon

i) wenigstens 10 Mol-%, insbesondere 10 bis 50 Mol-%, bezogen auf die Struktureinheiten der Formel I, der Formel Ia, insbesondere Ib entsprechen und

ii) wenigstens 10 Mol-%, insbesondere 10 bis 50 Mol-%, bezogen auf die Einheiten der Formel I, der Formel Ic, insbesondere der Formel Id entsprechen



worin

W die oben angegebene Bedeutung besitzt,

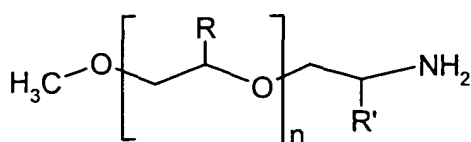
R⁵ für einen mehr als zwei Ethergruppen, die von C₂-C₆-Alkylenoxid-Einheiten abgeleitet sind, enthaltenden Rest steht, der gegebenenfalls durch Urethan-, Carbonat-, Harnstoff-, Biuret-, Allophanat, Isocyanat-, Alkylen-, Cycloalkylenoder Aralkylen-Gruppen unterbrochen ist und

R⁶ für Wasserstoff steht oder die Bedeutung von R⁵ besitzt.

[0051] In einer bevorzugten Ausführungsform A2 hat der Rest -NR³R⁴ in Formel Ia, insbesondere Ib die gleiche Bedeutung wie für die Ausführungsform A1 oben angegeben.

[0052] In einer bevorzugten Ausführungsform A2 leitet sich der Rest -NR⁵R⁶ von Aminen der Formel HNR⁵R⁶ ab, die den obengenannten monofunktionellen Amino-Polyethern entsprechen, insbesondere von primären Amino-Polyethern.

[0053] Besonders bevorzugt sind Polyethereinheiten der Komponente ii), die sich von folgenden Monoaminen ableiten:



worin

R für H oder C₁-C₄-Alkyl, insbesondere für H oder CH₃ steht,

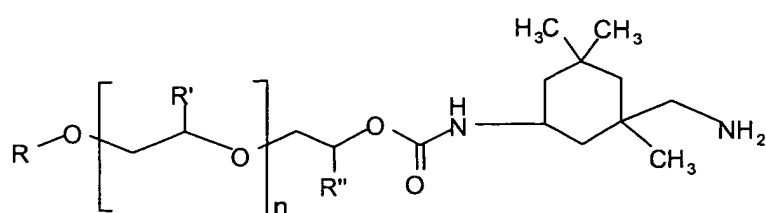
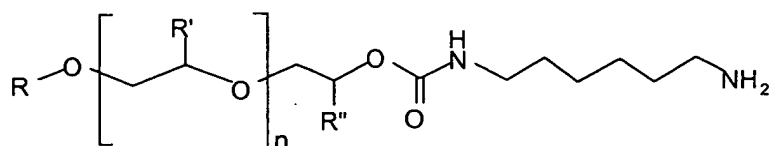
R' H oder CH₃ bedeutet und

n eine Zahl von 5 bis 50 bedeutet, insbesondere

Jeffamine XTJ-505 (M-600)	Molmasse ca. 600 g/mol	Molverhältnis PO / EO = 9 / 1
Jeffamine XTJ-506 (M-1000)	Molmasse ca. 1000 g/mol	Molverhältnis PO / EO = 3 / 19
Jeffamine XTJ-507 (M-2005)	Molmasse ca. 2000 g/mol	Molverhältnis PO / EO = 39 / 6
Jeffamine M-2070	Molmasse ca. 2000 g/mol	Molverhältnis PO / EO = 10 / 32

sowie monofunktionelle Polyethereinheiten, welche durch Reaktion von Hexamethylen-diisocyanat, Isophorondiisocyanat, Bis(4-isocyanatohexyl)-methan, Toluylendiisocyanat, Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat, Diphenylmethan-2,4'-diisocyanat, Xylylen-diisocyanat, Isocyanurat-, Uretidion, Allophanat-, Harnstoffgruppen enthaltenden Oligomeren der oben genannten Diisocyanate mit monofunktionellen hydroxyterminierten Polyethern, wobei letztere durch Alkoxylierung von monofunktionellen Starteralkoholen wie Methanol, Ethanol, Butanol mit Ethenoxid, Propenoxid oder Ge-

mischen daraus erhalten werden, und anschließende Hydrolyse der verbleibenden Isocyanatgruppe oder Reaktion der verbleibenden Isocyanatgruppe mit einem Überschuß an Diaminen wie Ethylendiamin, 1,2-Propylendiamin, 1,3-Propylendiamin, 1,4-Butylendiamin, 1,6-Hexamethyldiamin, Isophorondiamin, Bis(aminocyclohexyl)methan zum monofunktionellen Polyetheramin entstehen, wie z.B.



worin

R, R' und n die oben genannte Bedeutung besitzen

und

R' für H oder CH₃ steht.

[0054] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen (Co)polymere, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man

A-1) Polycarbonsäuren oder deren Anhydride ausgewählt aus der Gruppe
Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Itaconsäure, Itaconsäureanhydrid, Citraconsäure, Citraconsäureanhydrid, 1,2,3-Propantricarbonsäure, Citronensäure, 1,2,4-Cyclohexantricarbonsäure, 1,2,3-Cyclohexantricarbonsäure, 2,3,5-Norbornantricarbonsäure, Trimellithsäure, Trimellithsäureanhydrid, 1,2,3,4-Butantetracarbonsäure, 1,2,4,5-Cyclohexantetracarbonsäure, 2,3,5,6-Norbornantetracarbonsäure, 2,3,5,6-Norbornantetracarbonsäureanhydrid, Pyromellithsäure, Pyromellithsäure-bisanhydrid

A-2) und gegebenenfalls weitere von A-1) verschiedene Polycarbonsäuren und/oder Anhydride (V-2) (zur Einführung der Einheiten V)

A-3) und gegebenenfalls Aminocarbonsäuren (V-3) oder Lactame (V-4) (zur Einführung der Brückenglieder V),
mit

B-1) Ammoniak,

B-2) und gegebenenfalls mit Polyethergruppen enthaltenden Diaminen, die eine mittlere Molmasse von 200-6000 g/mol besitzen,

B-3) und gegebenenfalls mit zusätzlichen von B-2 verschiedenen Polyaminen (V-1) (zur Einführung der Brückenglieder V),

zu Polycarbonsäureamid-Ammonium-Salzen umsetzt und diese

C) unter Wasserabspaltung kondensiert,

D-1) das erhaltene Polykondensat mit Aminen der Formel HNR^3R^4 ,
worin R^3 und R^4 die oben angegebene Bedeutung haben,

D-2) und gegebenenfalls mit polyethergruppenhaltigen Aminen der Formel HNR^5R^6 , die eine Molmasse von 200-6000 g/mol besitzen,
worin R^5 und R^6 die oben angegebene Bedeutung haben,

umsetzt und

E) anschließend das Reaktionsprodukt mit einer ringöffnenden Base in Gegenwart von Wasser umsetzt,

mit der Maßgabe, dass bei der Umsetzung wenigstens eine der beiden Komponenten B-2) bzw. D-2) eingesetzt wird.

[0055] Als Polycarbonsäuren der Komponente A-2 kommen beispielsweise in Frage: Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, Weinsäure, Cyclohexan-1,2-dicarbonsäure, Cyclohexan-1,3-dicarbonsäure, Cyclohexan-1,4-dicarbonsäure, 1-Cyclohexen-1,2-dicarbonsäureanhydrid, 4-Cyclohexen-1,2-dicarbonsäure, 4-Cyclohexen-1,2-dicarbonsäureanhydrid, 3-Cyclohexen-1,2-dicarbonsäureanhydrid, Norbornan-2,3-dicarbonsäure, Norbornan-2,3-dicarbonsäureanhydrid, 5-Norbornen-2,3-dicarbonsäure, Phthalsäure, Phthalsäureanhydrid, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Naphthalin-1,2-dicarbonsäure.

[0056] Als Polyamine der Komponente B-2) kommen beispielsweise in Frage: Ethylendiamin, 1,2-Propylendiamin, 1,3-Propylendiamin, 1,4-Butylendiamin, 1,6-Hexamethylendiamin, Isophorondiamin, Bis(aminocyclohexyl)methan, Diethylentriamin, Triethyltetramin, Bis-hexamethylentriamin, die verschiedenen Isomere von Diaminocyclohexan, Xylylendiamin, Bis-3-aminopropylether, Bis-Aminomethyl-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan.

[0057] Als Aminocarbonsäuren der Komponente A-3) kommen beispielsweise in Frage: Alanin, Glycin, Glutaminsäure, Asparaginsäure, oder andere natürlich vorkommende Aminosäuren, Aminopropionsäure, Aminobuttersäure, Aminoheptansäure.

[0058] Als Lactame der Komponente A-3) kommen beispielsweise in Frage:

Butyrolactam, Caprolactam, Laurinlactam.

[0059] Die Umsetzung der Komponenten A-1) (gegebenenfalls in Gegenwart von A-2) und / oder A-3)) mit Ammoniak B-1), vorzugsweise wässriger Ammoniaklösung, und gegebenenfalls den Polyetherdiaminen B-2) und gegebenenfalls Polyaminen B-3) zu den Polycarbonsäureamid-Ammonium-Salzen erfolgt im Temperaturbereich zwischen 5°C und 100°C, bevorzugt 20 bis 80°C. Die Dosierung der Komponente B-2) erfolgt vor, während oder nach der Umsetzung mit Ammoniak, bevorzugt in Gegenwart von Lösungsmitteln. Geeignete Lösungsmittel sind N-Methylpyrrolidon, Pyrrolidon, Ethylenglykol, Dimethylacetamid, Dimethylformamid, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Ethanol, Butanol, n-Propanol, Isopropanol, Ethoxy-Propanol, Butoxypropanol. Besonders bevorzugte Lösemittel sind Ethylenglykol und Diethylenglykol, Pyrrolidon und N-Methylpyrrolidon. Insbesondere bevorzugt ist Diethylenglykol.

[0060] Die Kondensation C) erfolgt vorzugsweise unter Erwärmen des nach der Umsetzung von A-1) (gegebenenfalls in Gegenwart von A-2) und/oder A-3)) mit B-1) (und gegebenenfalls B-2) sowie gegebenenfalls B-3)) erhalten Reaktionsgemisches auf Temperaturen zwischen 70 und 200°C, vorzugsweise 90 bis 170°C, wobei das Wasser aus der im vorangegangenen Schritt zugesetzten Ammoniaklösung und das bei der Polykondensation gebildete Reaktionswasser abdestilliert wird. Die Polykondensation wird bevorzugt unter vermindertem Druck im Bereich zwischen 0,1 mbar und 800 mbar durchgeführt.

[0061] Die Umsetzung des dabei erhaltenen Polykondensats mit Aminen der Formel HNR^3R^4 D-1) und gegebenenfalls mit polyethergruppenhaltigen Aminen der Formel HNR^5R^6 D-2) erfolgt bei Temperaturen oberhalb von 120°C, bevorzugt 120 bis 170°C. Vorzugsweise erfolgt die Umsetzung in Gegenwart eines Lösungsmittels. Dazu eignen sich die oben bereits genannten Lösungsmittel. Bevorzugt sind Ethylenglykol, Diethylenglykol, N-Methylpyrrolidon, Pyrrolidon. Besonders bevorzugt ist Diethylenglykol.

[0062] Die Umsetzung E) mit einer ringöffnenden Base erfolgt während oder nach der Dispergierung in Wasser. Vorzugsweise wird die gelöste Schmelze des Reaktionsgemisches, das nach der Umsetzung mit D-1) und gegebenenfalls D-2) anfällt, in Wasser bei 70 bis 140°C dispergiert und gleichzeitig die Reaktion mit der ringöffnenden Base durchgeführt, wobei eine Dispersion des Copolymers erhalten wird. Die Menge der Base wird vorzugsweise so gewählt, daß eine homogene, gut rührbare Dispersion erhalten wird. Bevorzugt wird soviel ringöffnende Base zugesetzt, dass die nach der Reaktion mit D-1) und gegebenenfalls D-2) im Copolymer noch vorhandenen Imidstruktureinheiten hydrolysiert werden.

[0063] Die Umsetzung E) erfolgt vorzugsweise in Gegenwart von Derivaten von C_1 - C_{18} -Monocarbonsäuren.

[0064] Bevorzugt ist ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen (Co)Polymere bei dem Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid mit Ammoniak, gegebenenfalls in Gegenwart von Polyethergruppen enthaltenden Diaminen umgesetzt und anschließend kondensiert wird und das dabei erhaltene Polymer mit einem Amin der oben genannten Formel HNR^3R^4 und gegebenenfalls mit einem polyethergruppenhaltigen Amin HNR^5R^6 umgesetzt und das Reaktionsprodukt daraus mit einer ringöffnenden Base in Gegenwart von Wasser und gegebenenfalls einer $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ - Monocarbonsäure umgesetzt wird.

[0065] Besonders bevorzugt werden zur Herstellung der erfindungsgemäßen Produkte mehr als 95 Gew.-%, insbesondere mehr als 98 Gew.-% an Bausteinen verwendet, die aus der Gruppe Maleinsäureanhydrid, Maleinsäure, Fumarsäure, Ammoniak, polyethergruppenhaltigen Diaminen mit einem mittleren Molekulargewicht von 200 bis 6 000 g/mol, Aminen der Formel HNR^3R^4 und polyethergruppenhaltigen Aminen der Formel HNR^5R^6 ausgewählt sind.

[0066] Bei Mitverwendung von polyetherhaltigen Diaminen in Schritt B-2) kommt es vorzugsweise zu einer Polymerstruktur, bei der einzelne oder mehrere Einheiten der Formel I über Polyethereinheiten miteinander verbunden sind, oder zu einem blockartigen Aufbau, wobei die Verknüpfung sowohl beidseitig über eine Carbonsäureamidbindung (Kopf-Kopf-Verknüpfung) oder beidseitig im Sinne einer Michael-Addition an noch vorhandene Doppelbindungen in Maleinsäure-Einheiten (Schwanz-Schwanz-Verknüpfung) oder über eine Mischung beider Bindungsarten (Kopf-Schwanz-Verknüpfung) erfolgen kann. Die Gruppen I können dabei die Orientierung in der Hauptkette der Copolymers wechseln. Durch Verwendung zusätzlicher Komponenten (in A-2) und/oder A-3) und/oder B-3)) entstehen zum Beispiel zweiwertige Brückenglieder V innerhalb der Polymerkette.

[0067] Bevorzugte polyethermodifizierte Polymere nach Ausführungsform A1 besitzen als Gewichtsmittel durch Gel-permeationschromatographie (kalibriert mit Polystyrol) bestimmte Molekulargewichte von 500 bis 30.000, vorzugsweise 1.000 bis 20.000, insbesondere 1.000 bis 10.000 g/mol. Die Struktureinheiten sind vorzugsweise alternierend, blockartig oder statistisch verteilt angeordnet.

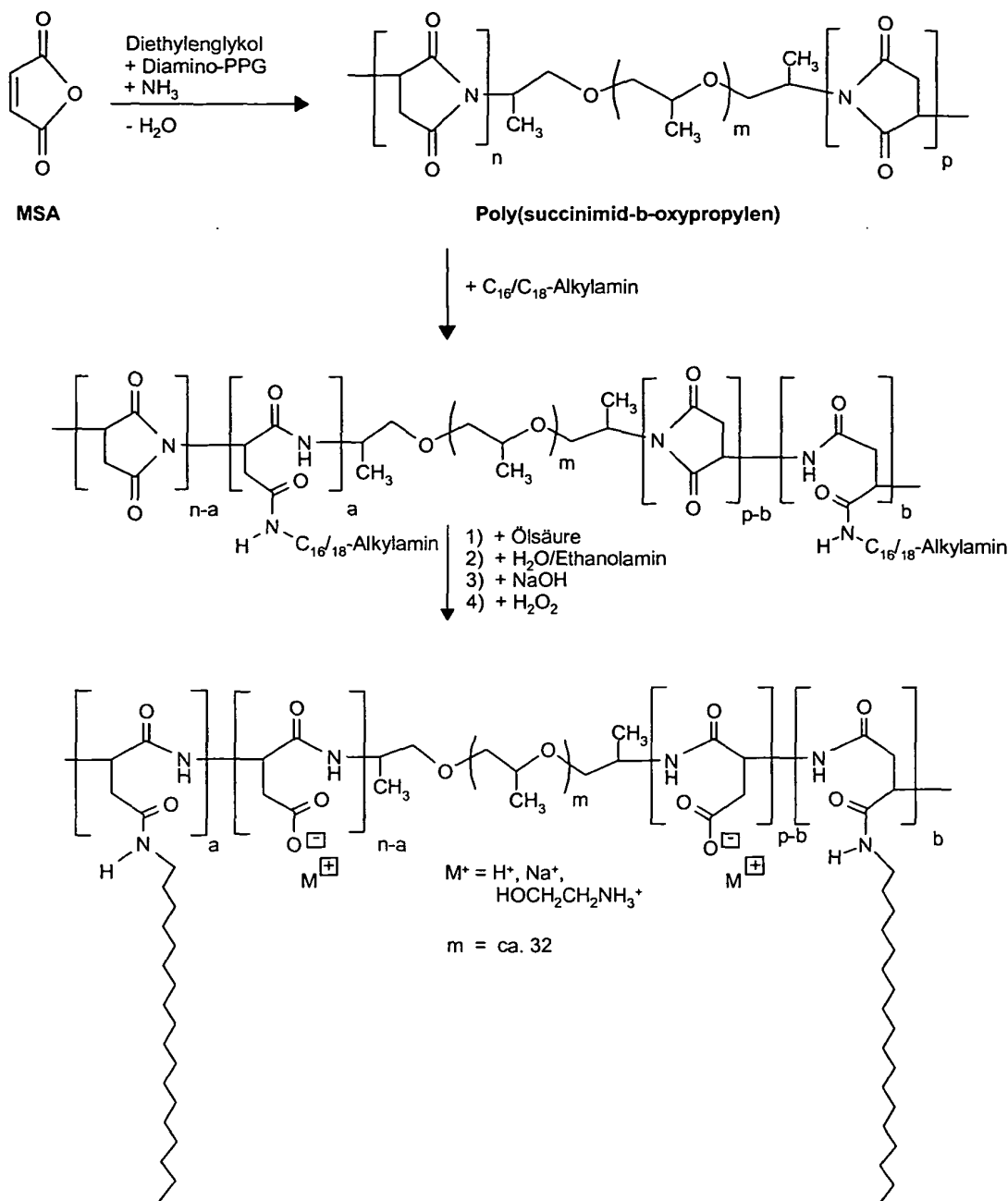
[0068] Die Polymere können auch Verzweigungsstellen enthalten, die zum Beispiel im Falle von Maleinsäureanhydrid durch Einbau von Iminodisuccinatresten oder durch Einbau von Nitrilotrisuccinatresten oder bei Mitverwendung von Tri- bzw. Tetracarbonsäuren oder durch Michael-Addition von Polyaminen an die Doppelbindung von Maleinsäureimid-Endgruppen und weitere Reaktion des dabei gebildeten sekundären Amins entstehen können. Besonders bevorzugt sind jedoch Produkte, die in Wasser löslich oder homogen dispergierbar sind. Vernetzte Produkte sind für den erfindungsgemäßen Einsatz als Lederhilfsmittel nicht bevorzugt. Im Falle verzweigter Strukturen sind solche Copolymere bevorzugt, die einen Anteil < 5 Mol % (bezogen auf Struktureinheiten I) an verzweigten Strukturen aufweisen, um eine ausreichende Löslichkeit oder Mischbarkeit mit Wasser zu gewährleisten. Allerdings ist es gegebenenfalls möglich, durch Mitverwendung von monofunktionellen Verbindungen bei der Kondensationsreaktion die Molmassen so zu reduzieren, dass auch ein höherer Anteil an Verzweigungen zugänglich wird. Geeignete monofunktionelle Verbindungen zur Regelung der Molmassen sind Monocarbonsäuren wie zum Beispiel Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Benzoesäure, Cyclohexancarbonsäure, Stearinsäure, oder Monoamine, wie zum Beispiel Butylamin, Diäthylamin, Aminoethanol, Hexylamin, Dodecylamin, Hexadecylamin, Octadecylamin, Octadecenylamin, sowie die oben genannten monofunktionellen Polyetheramine.

[0069] Gemäß der bevorzugten Ausführungsform A 1 ist ein Verfahren zur Herstellung der polyethermodifizierten Polymere besonders bevorzugt, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man Maleinsäure bzw. Maleinsäureanhydrid A-1) - oder gegebenenfalls dessen Gemische mit anderen Dicarbonsäuren, Tricarbonsäure(anhydride)n und/oder Tetracarbonsäure(bisanhydride)n aus der Gruppe von Bausteinen, die zu den dreiwertigen Resten W in Formel führen (ebenfalls Verfahrenskomponente A-1) - in Gegenwart eines Lösemittels wie Diethylenglykol, Ethylenglykol, Propylenglykol, N-Methylpyrrolidon, Pyrrolidon mit Ammoniak und einem diaminofunktionellen Polyether B-2) mit einem mittleren Molekulargewicht von 200 bis 6 000 g/mol gleichzeitig oder nacheinander im Temperaturbereich zwischen 5°C und 100°C umsetzt, das erhaltene Reaktionsgemisch unter Wasserabspaltung im Vakuum bei Temperaturen zwischen 80°C und 200°C, vorzugsweise 80°C bis 160°C, kondensiert und das erhaltene polyethermodifizierte Polysuccinimid in einem Lösemittel mit primären Aminen mit 8 bis 30 Kohlenstoffatomen D-1) und gegebenenfalls monofunktionellen Polyetheraminen D-2), die vorzugsweise eine mittlere Molmasse von 600 bis 4000 g/mol aufweisen, oberhalb von 120°C, bevorzugt 120°C bis 170°C, umsetzt, anschließend in Gegenwart einer Base, vorzugsweise einem wasserlöslichen Amin, insbesondere einem Alkanolamin, und/oder Natronlauge, in Wasser bei Temperaturen von 70°C bis 140°C dispergiert (Verfahrensschritt E), so dass alle noch vorhandenen Succinimid-Gruppen unter Ringöffnung abreagieren, den pH-Wert mit einer Base auf Werte von 7 bis 11 einstellt, das Produkt einer Bleiche mit Wasserstoffperoxid bei einer Temperatur von 30°C bis 90°C unterzieht und gegebenenfalls noch vorhandene Reste von Wasserstoffperoxid mit einem Reduktionsmittel, insbesondere einer Enzymformulierung, die zum Abbau von Wasserstoffperoxid-Resten geeignet ist, vorzugsweise einer Catalase-Formulierung, behandelt.

[0070] In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform A1 werden Maleinsäure bzw. Maleinsäure-anhydrid mit Ammoniak und den Polyethergruppen enthaltenden Diaminen B-2) (nachfolgend kurz "Polyetherdiamin" genannt) umgesetzt und das Reaktionsgemisch anschließend unter Wasserabspaltung kondensiert. Dabei ist es besonders vorteilhaft, Maleinsäure(anhydrid) zunächst mit Ammoniak und mit dem Polyetherdiamin B-2) in einem Temperatur-

bereich zwischen 5°C und 100°C umzusetzen, und anschließend das Reaktionsgemisch thermisch in ein Polysuccinimid-Einheiten enthaltendes Polykondensat zu überführen. Es ist bevorzugt, die Umsetzung mit Ammoniak und dem Aminogruppen enthaltendem Polyether nacheinander durchzuführen, wobei die Reihenfolge davon abhängt, ob ein homogenes Reaktionsgemisch erhalten wird. Es kann vorteilhaft sein, die Umsetzung mit dem Polyetherdiamin B-2) zuerst durchzuführen und ein Lösemittel zuzusetzen, um ein homogenes Reaktionsgemisch zu erzielen und das Reaktionsprodukt anschließend mit wässrigem Ammoniak umzusetzen. Nach der Polykondensation enthält das Copolymer überwiegend Succinimid-Struktureinheiten, Amidgruppen und gegebenenfalls noch freie Carboxylgruppen, die in Form der Ammoniumsalze oder der Polyetheraminsalze vorliegen können. Das erhaltene Polysuccinimidgruppen enthaltende Polykondensat wird bevorzugt mit einem C₁-C₆₀-Alkylamin D-1), insbesondere einem C₈-C₆₀-Alkylamin, besonders bevorzugt einem C₁₂-C₃₀-Alkylamin, gegebenenfalls in Gegenwart von einem monofunktionellen Polyetheramin D-2), umgesetzt und anschließend in Gegenwart einer Base in Wasser dispergiert. Anschließend wird nach pH-Einstellung auf einen pH-Wert zwischen 6 und 10 mit Wasserstoffperoxid gebleicht und überschüssiges Oxidationsmittel mittels eines Reduktionsmittels entfernt.

[0071] Dieses Herstellungsverfahren ist in folgendem Reaktionsschema vereinfacht und anhand konkreter Einsatzstoffe dargestellt:



[0072] Die Umsetzung von Polysuccinimid mit Aminen ist im Prinzip bekannt; vgl. z.B. DE-OS 2 253 190, EP-A 274 127, EP-A 406 623 und EP-A 519 119, US-A 3 846 380, US-A 3 927 204 und US-A 4 363 797; P. Neri et al., Macromol. Syntheses 8, 25. Die Umsetzung der polyethermodifizierten Polysuccinimide wird vorzugsweise in organischen Lösungsmitteln durchgeführt. Als solche eignen sich beispielsweise Lactame wie Caprolactam, N-Methylpyrrolidon, N-Methylcaprolactam, Polyalkylendiole und deren Mono- und Diether, wie Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Ethylenglykoldimethyl- und -diethylether und Diethylenglykolmonoethylether, sowie Pyrrolidinon, N-Methylpyrrolidinon, Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid. Bevorzugte Lösemittel sind Diethylenglykol, Ethylenglykol und Pyrrolidinon. Der Lösungsmittelgehalt wird in der Regel 30 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Reaktionsmischung, nicht überschreiten.

[0073] Die Reaktion mit Aminen HNR³R⁴ und gegebenenfalls mit monofunktionellen Amino-Polyethern HNR⁵R⁶ wird in einem Temperaturbereich von 100°C bis 180°C, bevorzugt von 120 bis 150°C durchgeführt, wobei die Reaktionszeiten im Allgemeinen von 3 bis 24 Stunden, vorzugsweise 4 bis 8 Stunden, liegen.

[0074] Aus dem Succinimidgruppen enthaltenden Polykondensat lassen sich die erfindungsgemäßen polyethermodifizierten (Co)Polymere durch Öffnung der verbliebenen eingebauten Succinimidringe mittels Basen und Wasser her-

stellen. Als ringöffnende Basen kommen vorzugsweise Alkalihydroxide, -carbonate und -hydrogencarbonate, insbesondere Natrium- und Kaliumhydroxid und Natriumcarbonat, sowie Ammoniak und Amine- einschließlich der als Reaktanden dienenden Amine - in Frage.

[0075] Gemäß einer weiteren Ausführungsform A 2 ist ein Verfahren zur Herstellung der polyethermodifizierten Polymere besonders bevorzugt, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man Maleinsäure bzw Maleinsäureanhydrid A-1) - oder gegebenenfalls dessen Gemische mit anderen Dicarbonsäuren, Tricarbonsäure(anhydride)n und/oder Tetracarbonsäure(bisanhydride)n aus der Gruppe von Bausteinen, die zu den dreiwertigen Resten W in Formel führen (ebenfalls Verfahrenskomponente A-1) — mit wässriger Ammoniaklösung, vorzugsweise im Molverhältnis von Summe der Komponenten A-1) zu Ammoniak = 1 : 0,5 bis 1 : 2, und vorzugsweise in Gegenwart der bereits genannten Löse-
mittel, umgesetzt und anschließend unter Abdestillieren von Wasser im Vakuum bei Temperaturen zwischen 80°C und 200°C, bevorzugt von 80°C bis 160°C kondensiert, das dabei entstehende Polysuccinimidgruppen enthaltende Polykondensat mit den Aminen HNR³R⁴ und monofunktionellen Aminopolyether HNR⁵R⁶ oberhalb von 120°C, vorzugsweise von 120°C bis 180°C, bevorzugt 120°C bis 160°C, umgesetzt und das erhaltene Reaktionsgemisch anschließend mit ringöffnender Base unter gleichzeitiger Dispergierung in Wasser umgesetzt. Für die Umsetzung mit den Aminen HNR³R⁴ und monofunktionellen Aminopolyethern HNR⁵R⁶ ist eine Reaktionszeit von 3 bis 24, vorzugsweise von 4 bis 8 Stunden in der Regel ausreichend. Vorteilhaft ist die Mitverwendung eines organischen Lösungsmittels, damit die Mischung rührbar bleibt. Durch Reaktion der verbliebenen Succinimidringe im Polykondensat mit ringöffnender Base und Wasser werden die erfindungsgemäßen polyethermodifizierten Copolymere erhalten. Bevorzugt ist die Ringöffnung durch gleichzeitige Zugabe von Wasser und Base zu der Schmelze beziehungsweise der Lösung des Polymeren bei 70°C bis 140°C. Anschließend wird nach pH-Einstellung auf einen pH-Wert zwischen 6 und 10 mit Wasserstoffperoxid gebleicht und überschüssiges Oxidationsmittel mittels eines Reduktionsmittels entfernt.

[0076] Die Erfindung betrifft weiterhin die nach den erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen (Co)Polymere.

[0077] Die erfindungsgemäßen polyethermodifizierten Polymere, insbesondere Polyasparaginsäureamide, sind vorzugsweise selbstdispergierend. Es können aber auch externe Dispergatoren verwendet werden; als solche kommen prinzipiell kationische, anionische und nichtionische Dispergatoren in Frage, wie sie z.B. in "Methoden der organischen Chemie" (Houben-Weyl), 4. Auflage, Band XIV/1, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1961, S. 190 f. beschrieben sind.

[0078] Bevorzugte Dispergatoren umfassen beispielsweise C₈-C₁₈-n-Alkylsulfate, C₈-C₁₈-n-Alkylbenzolsulfonate, C₈-C₁₈-n-Alkyl-trimethyl-ammoniumsalze, n-Di-C₈-C₁₈-alkyl-dimethylammoniumsalze, C₈-C₁₈-n-Alkyl-carboxylate, C₈-C₁₈-n-Alkyl-dimethylaminoxide, C₈-C₁₈-n-Alkyldimethylphosphinoxide und - vorzugsweise - Oligoethylenglykolmono-C₆-C₁₈-alkylether mit durchschnittlich 2 bis 30 Ethoxygruppen pro Molekül. Die n-Alkylreste können auch durch teilweise ungesättigte lineare aliphatische Reste ersetzt sein. Besonders bevorzugte Dispergatoren sind Oligoethylenglykolmono-C₁₀-C₁₄-alkylether mit durchschnittlich 4 bis 12 Ethoxygruppen pro Molekül, insbesondere Oligoethylenglykolmono-C₁₂-alkylether mit durchschnittlich 8 Ethoxygruppen pro Molekül.

[0079] Bevorzugte Dispergatoren umfassen weiterhin Ölsäure, Ölsäuresarcoside, Ricinolsäure, Stearinsäure, Fettsäurepartialester von Polyolen wie Glycerin, Trimethylolpropan oder Pentaerythrit und deren Acylierungs-, Ethoxylierungs- und Propoxylierungsprodukte, z.B. Glycerinmonostearat und -monooleat, Sorbitanmonostearat und -monooleat, Sorbitantristearat und -trioleat und deren Umsetzungsprodukte mit Dicarbonsäureanhydriden wie Bernsteinsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid oder Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Umsetzungsprodukte aus Bis-(hydroxymethyl)-tricyclodecan und Maleinsäureanhydrid oder Bernsteinsäureanhydrid und deren Derivate, vorzugsweise in Form ihrer Alkali- oder Ammoniumsalze.

[0080] Besonders bevorzugte Dispergatoren sind Salze aus langkettigen Fettsäuren, vorzugsweise aus Ölsäure und einem Aminoalkohol, vorzugsweise Hydroxyethylamin, Bishydroxyethylamin oder Trishydroxyethylamin.

[0081] Zur Herstellung einer wässrigen Dispersion ist es im Allgemeinen zu empfehlen, den Dispergator vor, während oder nach der Dispergierung zum Reaktionsgemisch unter Rühren bei Temperaturen von 70°C bis 140°C zu dosieren. Es ist auch möglich, das Reaktionsgemisch in einer wässrigen Dispergatorlösung zu dispergieren.

[0082] Der Dispergatorgehalt beträgt im Allgemeinen nicht mehr als 30, vorzugsweise 3 bis 15 Gew.-%, bezogen auf fertige Dispersion.

[0083] Der Festgehalt der Dispersionen beträgt vorzugsweise 5 bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 40 Gew.-%. Die mittlere Teilchengröße der dispergierten Polyasparaginsäureamide beträgt im Allgemeinen 50 bis 1000, vorzugsweise 50 bis 700 und insbesondere 80 bis 400 nm. Der pH-Wert während der Dispergierung wird vorzugsweise zwischen 5 und 11, besonders bevorzugt 6 bis 10, eingestellt.

[0084] Um das Eindringen der Hilfsmittel in das Leder zu erleichtern, kann es wünschenswert sein, die Teilchengröße der dispersen Phase zu verringern. Dazu kann eine bereits erhaltene Voremulsion unter hohem Schergefälle in bekannten Dispergiermaschinen wie Strahldispergatoren mit geeigneten Düsen, Hochdruckemulgiermaschinen oder Mischern mit Rotor-Stator-Prinzip nachbehandelt werden. Es ist auch möglich die Dispersion in situ in den Kammern oder Düsen der erwähnten Geräte zu erzeugen. Die Dispergierdauer kann zwischen wenigen Minuten bis zu 4 Stunden betragen. Die Dispergierung wird vorzugsweise in einem Temperaturbereich zwischen 20 und 75°C durchgeführt.

[0085] Die Erfindung betrifft daher weiterhin wässrige Dispersionen enthaltend das erfindungsgemäße Polymer, vor-

zugsweise mit Feststoffgehalten von 10 bis 60 Gew.-%. Die Dispersionen mit einem Feststoffgehalt unterhalb von 35 Gew.-% liegen meist in Form von dünnflüssigen Emulsionen vor. Der pH-Wert der Dispersionen liegt vorzugsweise bei 4,5 bis 12, vorzugsweise im pH-Bereich von 4,5 bis 10, insbesondere bei 5 bis 8.

[0086] Weiterhin ist es im Rahmen der Erfindung vorteilhaft, die erhaltenen Dispersionen einer Bleiche zu unterziehen. Die Bleiche kann oxidativ oder reduktiv durchgeführt werden. Bevorzugt ist die oxidative Bleiche. Als Oxidationsmittel eignen sich Wasserstoffperoxid oder Alkali— oder Ammonium-Persulfat in wäßriger Lösung. Die Bleiche kann im Temperaturbereich zwischen 20 und 90°C, bevorzugt zwischen 30 und 60°C durchgeführt werden. Nicht verbrauchtes Bleichmittel wird anschließend mit einem Reduktionsmittel zerstört. Als Reduktionsmittel eignen sich beispielsweise Natriumhydrogensulfit-Lösung, oder peroxid-zersetzende Enzymformulierungen wie BAYLASE® EPK (Produkt der BAYER AG). Die Zersetzung von Resten des Oxidationsmittels wird vorteilhaft bei Temperaturen zwischen 20 und 45°C im pH-Bereich zwischen 5 und 8 durchgeführt.

[0087] Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung des erfindungsgemäßen Polymeren zur Behandlung von Leder und dessen Vorstufen aus den Lederherstellungsprozessen. "Vorstufen aus den Lederherstellungsprozessen" im Sinne dieser Definition sind beispielsweise Rohhäute, Blößenmaterial, wet white, wet blue sowie alle Substrate, die während der Nachgerbung, Färbung und Fettung im Gerbfaß bis zum fertigen Crust vorliegen. Bevorzugte Substrate sind Wet blue oder Wet white. Bevorzugt ist die Behandlung von wet white und wet blue in allen Phasen des Lederherstellungsprozesses bis zum Crustleder. Insbesondere während oder im Anschluss an eine Gerbung mit Mineralgerbstoffen, Vegetabilgerbstoffen und Syntanen werden die erfindungsgemäßen (Co)Polymere vorteilhaft eingesetzt. Unter Wet white sind Leder zu verstehen, die mittels chromfreier Gerbverfahren erhalten wurden und eine Schrumpftemperatur von mehr als 60°C aufweisen und auf Falzmaschinen verarbeitbar sind. Als Gerbstoffe seien in diesem Fall genannt: Titan-, Zirkonium-, Eisen-, Aluminium-Gerbstoffe, Aldehyde, Isocyanate, blockierte Isocyanate, Epoxide, Oxazolidine usw.

[0088] Bei der Behandlung mit den erfindungsgemäßen Verbindungen wird das Leder vorzugsweise mit einer wässrigen Flotte, die diese Verbindungen enthält, durch Auftrag mittels Walzen oder in einem Behälter, vorzugsweise in einem Gerbfass, in Kontakt gebracht. Nach der Behandlung wird das Leder im Allgemeinen angesäuert und getrocknet.

[0089] Die einzelnen Verfahrensschritte sollen - ohne Einschränkung der Verwendbarkeit bei anderen Substraten - am Beispiel von wet blue (chromgegerbten Häuten) verdeutlicht werden:

1. Neutralisieren des wet blue-Materials
2. Waschen
3. Zugabe der Flotte, enthaltend das erfindungsgemäße polyethermodifizierte Polymer, und Behandlung bis zur vollständigen Auszehung der Flotte. Die Flotte kann weitere übliche Produkte wie Gerbstoffe, Nachgerbstoffe, Farbstoffe, Fettungsmittel, Hydrophobiermittel und Hilfsmittel enthalten, je nach gewünschtem Lederartikel.
4. Verminderung des pH-Wertes durch Zugabe einer Carbonsäure auf pH-Werte < 4,5, vorzugsweise auf 3,0 bis 4,5
5. Waschen
6. Trocknen.

[0090] In einer besonderen Ausführungsform kann man auch Leder nachträglich mit einer Dispersion behandeln, die die erfindungsgemäß zu verwendenden polyethermodifizierten Polymere enthält.

[0091] In der Flotte, die das erfindungsgemäße Polymer enthält oder getrennt davon können andere Hilfsmittel mitverwendet werden. Dazu gehören beispielsweise: polymere Nachgerbstoffe auf Basis von bekannten Polyacrylat-Dispersionen, Lederfarbstoffe, Vegetabilgerbstoffe, Syntane, Fettungsmittel, Neutralöle, Hydrophobiermittel. Es können nur solche Kombinationen angewendet werden, die mit den Dispersionen der erfindungsgemäßen polyethermodifizierten Polymeren kompatibel sind. Die Anwendung von Zusätzen mit einer anionischen Ladung ist in der Regel unproblematisch bei einem Flotten-pH von 6 bis 4,5. Diese Zusätze können besonders vorteilhaft aber auch vor oder nach der Anwendung der erfindungsgemäß zu verwendenden Polymeren eingesetzt werden.

[0092] Geeignete Vegetabilgerbstoffe sind z.B. Kastanien-Extrakte, Mimosa, Quebracho usw.

[0093] Geeignete Syntane sind zum Beispiel dem Fachmann bekannte synthetische organische Gerbstoffe (s. K. Faber, "Gerbmittel, Gerbung und Nachgerbung", Frankfurt 1984).

[0094] Geeignete Fettungsmittel sind beispielsweise oxidierte und/oder sulfoxidierte, vorzugsweise halogenfreie C₁₆₋₃₀-Kohlenwasserstoffe und/oder C₃₂₋₁₀₀-Wachse, mit C₈₋₃₀-Alkoholen teilveresterte C₂₋₅₄-Polycarbonsäuren wie Citronensäureoctadecylester, Glutarsäuremonooleat, mit C₁₂₋₂₄-Fettsäuren zumindest teilweise veresterte C₂₋₅₄-Polyole wie Sorbitan-, Glycerin-, Trimethylolpropan-, Pentaerythritmonostearat, -monooleat, -distearat, -dioleat, -mono-

laurat usw.

[0095] Geeignete Neutralöle sind beispielsweise tierische und/oder pflanzliche Fette und Öle wie Klauenöl, Fischöl, Sonnenblumenöl, Rapsöl, Kokosöl, Palmkernöl, Sojaöl, vorzugsweise nicht halogenierte Fettsäureester, Ölsäuremethylester, Paraffinöl, Talg.

[0096] Geeignete Hydrophobiermittel sind Silicon-Emulsionen, Perfluoralkylgruppen enthaltende Polymerdispersionen einschließlich Perfluoralkylgruppen enthaltende Polyurethane. Hier sei auf die Literatur verwiesen (s. M. Hollstein "Entfetten, Fetten und Hydrophobieren bei der Lederherstellung", Frankfurt, 1988; Ullmann's Encyclopädie der technischen Chemie, Stichwort Leder).

[0097] Die erfindungsgemäßen Polymere ergeben auch ohne weitere Hilfsmittel der oben genannten Kategorien einen angenehm weichen Griff. Außerdem ist es überraschend, dass die färberischen Eigenschaften und die Egalität verbessert werden und die Leder gleichzeitig eine sehr hohe Fülle besitzen.

[0098] Zur Fixierung der erfindungsgemäßen polyethermodifizierten Polymere genügt eine Verminderung des pH-Werts durch Zugabe einer Carbonsäure. Die Flottenauszeichnung ist in der Regel so gut, dass eine Zugabe der Säure in das Fass auch ohne Ablassen der Flotte möglich ist. Bevorzugte pH-Werte sollten kleiner als 4,5 sein, um eine ausreichende Fixierung im Leder zu erreichen. Besonders bevorzugt ist der Bereich von 3,0 bis 4,5.

[0099] Statt einer Fixierung mit einer Carbonsäure kann auch durch Zugabe von polyvalenten Metallverbindungen, wie Aluminium-, Titan-, Zirkon- oder Chromsalzen oder -Carboxylaten oder -Alkoxiden in der Flotte fixiert werden.

[0100] Zur Erzielung einer optimalen Wirkung werden erfindungsgemäß vorzugsweise bis zu 15 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 7 Gew.-%, an Wirksubstanz, bezogen auf Falzgewicht eingesetzt. Der pH-Wert der Flotte beträgt zu Beginn der Behandlung vorzugsweise 5 bis 7. Der pH-Wert kann gegebenenfalls durch Zusatz von Basen wie Ammoniak korrigiert werden. Die Behandlung erfolgt vorzugsweise bei einer Temperatur zwischen 20 und 80°C, vorzugsweise bei 35 bis 60°C. Nach der Behandlung stellt sich in der Flotte im Allgemeinen ein pH-Wert von etwa 4 bis 6 ein. Beispielsweise durch Zugabe einer Carbonsäure kann der pH-Wert auf 3 bis 4,5 vermindert werden. Bevorzugte Carbonsäure zur Ansäuerung ist Ameisensäure.

[0101] Die erfindungsgemäße Verwendung der polyethermodifizierten Polymere liefert egal gefärbte, sehr weiche Leder mit besonders hoher Fülle und verminderter Wasseraufnahme. Falls besondere Anforderungen bezüglich der weichmachenden Wirkung bestehen, können zusätzliche polymere Fettungsmittel, beispielsweise fettmodifizierte Amino-carbonsäure-Derivate (beispielsweise LEVOTAN® L, Handelsprodukt der Bayer AG) oder hydrophob modifizierte Polyacrylat-Dispersionen (beispielsweise Lubritan® WP, Handelsprodukt von Rohm and Haas) eingesetzt werden. Eine bevorzugte Fettungsmittel auf Polyacrylat-Basis ist auch XERODERM® P-AF (Handelsprodukt der BAYER AG).

[0102] Bei höheren Anforderungen an die Hydrophobwirkung ist es möglich, eine abschließende Hydrophobierung mit Silicon-Wirkstoffen oder Fluorcarbonharzen durchzuführen. Diese Wirkstoffe sind dem Fachmann bekannt und können nach einer Laufzeit der Flotte von vorzugsweise 30 Minuten in das gleiche Fass dosiert werden. Bevorzugt sind üblicherweise anionische Wirkstoffe, da sie mit den Dispersionen der erfindungsgemäß zu verwendenden polyethermodifizierten Polyasparaginsäureamide gut verträglich sind. Besonders gute Resultate hinsichtlich der Hydrophobwirkung werden beispielsweise mit Silicon-Emulsionen erzielt (beispielsweise XERODERM® S-AF, Produkt der BAYER AG). Es ist aber auch möglich, andere handelsübliche Silicon-Emulsionen mit den erfindungsgemäßen Produkten zu kombinieren.

[0103] Die Erfindung betrifft weiterhin Leder, enthaltend die erfindungsgemäßen Polymere.

[0104] Die Prozentangaben der nachfolgenden Beispiele beziehen sich, sofern nicht anders angegeben, jeweils auf das Gewicht; Teile sind Gewichtsteile.

Herstellungsbeispiele

Beschreibung spezieller Rohstoffe

[0105]

RESPUMIT® S	Entschäumer, siliconhaltige Emulsion, Bayer AG
BAYLASE® EPK	enzymatisches Reduktionsmittel, BAYER AG
Armeen® HT	hydriertes Talgfettamin; C ₁₆ / C ₁₈ -Alkylamin-Gemisch mit primären Aminogruppen; Fa. Akzo
Polyether 1	JEFFAMINE® D-2000, Fa. Huntsman α,ω-Bis(2-aminopropyl)poly(oxypropylen), mittlere Molmasse ca.2000 g/mol, N-Gehalt = 1,41 Gew.-%
Polyether 2	JEFFAMINE® XTJ 506 (M-1000), Fa. Huntsman α-Methyl-ω-(2-aminopropyl)poly(oxypropylen-co-oxyethylen) mittlere Molmasse ca.1000 g/mol, EO/PO = 19/3, N-Gehalt = 1,36 Gew.-%
Polyether 3	JEFFAMINE® XTJ 505 (M-600), Fa. Huntsman α-Methyl-ω-(2-aminopropyl)poly(oxypropylen-co-oxyethylen) mittlere Molmasse ca.600 g/mol, EO/PO = 1/9, N-Gehalt = 2,31 Gew.-%

(fortgesetzt)

Polyether 4	JEFFAMINE® XTJ 507 (M-2005), Fa. Huntsman α -Methyl- ω -(2-aminopropyl)poly(oxypropylen-co-oxyethylen) mittlere Molmasse ca.2000 g/mol, EO/PO = 6/39, N-Gehalt = 0,69 Gew.-%
-------------	--

Verwendete Hilfsmittel in den Anwendungsbeispielen:**[0106]**

TANIGAN® WLF	Kondensationsprodukt aus aromatischen Sulfonsäuren; Synthetischer Gerbstoff, Bayer AG
TANIGAN® BN	Kondensationsprodukt aus aromatischen Sulfonsäuren; Synthetischer Gerbstoff, Bayer AG;
BAYKANOL® SL	Kondensationsprodukt aus aromatischen Sulfonsäuren; Synthetisches Färbereihilfsmittel, Bayer AG;
RETINGAN® RD fl.	Formaldehyd-Kondensationsprodukt; Harzgerbstoff, Bayer AG;
Lubritan® GX	Polymer-Nachgerbstoff mit weichmachenden Eigenschaften, Rohm and Haas;
BAYKANOL® Licker CAR	Synthetisches Fettungsmittel; Produkt der Bayer AG;
BAYGENAL® Grau L-NG	Farbstoff; Bayer AG
TANIGAN® AN	Kondensationsprodukt aus aromatischen Sulfonsäuren und Ligninsulfonat; Synthetischer Gerbstoff, Bayer AG;
TANIGAN® PAK-S	Kondensationsprodukt aus aromatischen Sulfonsäuren; Synthetisches Gerbereihilfsmittel, Bayer AG;
RETINGAN® R 7	Formaldehyd-Kondensationsprodukt mit Dicyandiamid; Harzgerbstoff, Bayer AG;
LEVOTAN® C	Polymerer Nachgerbstoff, Bayer-AG;
BAYKANOL® Licker PAN	Weichmachendes Fettungsmittel auf Basis von Marinen Ölen; Bayer AG;
BAYKANOL® Licker NB	Synthetisches Fettungsmittel; Bayer AG;
BAYGENAL® Braun CGG	Farbstoff; Bayer AG;
BAYGENAL®	Rotbraun L-N Farbstoff; Bayer AG;
TANIGAN® F	Kondensationsprodukt aus aromatischen Sulfonsäuren und Ligninsulfonat; Synthetischer Gerbstoff, Bayer AG;
TANIGAN® OS	Kondensationsprodukt aus aromatischen Sulfonsäuren; Synthetischer Gerbstoff, Bayer AG;
XERODERM® P-AF	Polymeres Fettungsmittel, Bayer-AG;
XERODERM® S-AF	Siliconhaltiges Hydrophobiermittel; Bayer AG;

Beispiel 1:**Molverhältnis MSA : Polyether 1 : NH₃ : Fettamin = 1 : 0,1 : 1 : 0,25**

[0107] In einem Rührreaktor werden 195,0 g Diethylenglykol vorgelegt. Bei Raumtemperatur werden unter Rühren 245,1 g Maleinsäureanhydrid (2,5 mol) eingetragen und die Mischung bis zum Einsetzen der exothermen Reaktion auf 65°C erwärmt. Anschließend werden bei 60°C 500,0 g (0,25 mol) Polyether 1 unter Kühlung zudosiert, so dass die Temperatur im Bereich 50 bis 70°C bleibt. Danach werden 170,0 g (2,5 mol) Ammoniakwasser 25 % innerhalb von 2,5 Stunden unter Kühlung zwischen 50 und 60°C zudosiert. Es wird 1 Stunde bei 70°C nachgerührt.

[0108] Der Reaktor wird anschließend schrittweise bis auf 200 mbar evakuiert und unter gleichzeitiger Destillation von Wasser weiter erhitzt, bis eine Sumpftemperatur von 130-140°C erreicht wird und kein Reaktionswasser mehr übergeht.

[0109] Bei 140°C werden unter Stickstoff 168,5 g (0,625 mol) Armeen HT, das zuvor bei 80°C aufgeschmolzen wurde, zugegeben. Es wird 7 Stunden bei 135-140°C gerührt. Dann werden 42,0 g Ölsäure zugegeben, 15 Minuten nachgerührt und dann beginnend bei 125°C und höchster Rührstufe eine Lösung aus 2000 g Wasser und 18,0 g Ethanolamin innerhalb von 90 Minuten zudosiert. Nach Start des Zulaufs der Ethanolamin-Lösung werden 80 g Natronlauge 50 % parallel in 10 Minuten zugegeben. Man erhält eine braune Dispersion. Während der Dispergierung fällt die Innentemperatur auf 85°C. Nach Abkühlen auf 65°C werden 0,5 g eines Entschäumers (RESPUMIT S) zugegeben. Bei reduzierter Rührgeschwindigkeit werden 100,0 g Wasserstoffperoxid 35 % innerhalb von 20 Minuten bei 60-70°C

EP 1 518 881 A2

zudosiert. Es wird 4 Stunden bei 65°C gerührt und anschließend auf 30-38°C abgekühlt. Bei 30-38°C werden 1,0 g RESPUMIT S und anschließend 3,0 g BAYLASE EPK in 2 Portionen zugegeben. Es wird 3 Stunden bei 35°C nachgerührt, unter 30°C abgekühlt und über ein 100 µm-Filter abgefüllt.

Feststoffgehalt:	30,7 Gew.-%
Aspekt:	gelbe Dispersion
pH-Wert:	7,78 (verdünnt 1 : 4 (c=20 %), potentiom.)
Viskosität (20°):	40,3 Sekunden (Fordbecher, Düse 4 mm) 510 mPas bei 20°C, D = 100 sec ⁻¹
mittlere Teilchengröße:	d ₅₀ = 140 nm (Coulter LS 230)
Mw (GPC)	11200 g/mol

Herstellung von Vorprodukt A für Beispiele 2 und 3:

Molverhältnis MSA : Ammoniak : Fettamin = 1 : 1,2 : 0,15

[0110] Analog zu den Bedingungen von Beispiel 1 wird Vorprodukt A hergestellt:

Vorlage: 390,0 g Diethylenglykol

Zugabe 1: 490,3 g (5 mol) Maleinsäureanhydrid, anschließend

Zugabe 2: 408,0 g (6 mol) Ammoniakwasser (25 %) in 3 Stunden bei 50-60°C.

[0111] Danach wird 1 Stunde bei 70°C nachgerührt. Danach erfolgt Vakuumdestillation (max. 200 mbar) bis Sumpftemperatur 140°C erreicht ist und kein Wasser mehr abdestilliert. Dann erfolgt bei 140°C Zugabe 3: 202,2 g (0,75 mol) Armeen HT, das zuvor bei 80°C geschmolzen wurde. Der Ansatz wird 3 Stunden bei 140°C gerührt. Man erhält 1094,5 g einer rotbraunen Schmelze, die ausgetragen und nach dem Abkühlen zerkleinert wird. Äquivalentgewicht, bezogen auf Monomereinheit Maleinsäureanhydrid = 218,9 g (1 mol MSA entspricht = 218,9 g Vorprodukt A).

Beispiel 2

Molverhältnis MSA : NH₃ : Fettamin : Polyether 2 = 1 : 1,2 : 0,15 : 0,35

[0112] 109,45 g des oben beschriebenen Vorprodukt A (0,5 mol) werden bei 140°C vorgelegt. Dann werden 175 g (0,175 mol) einer auf 80°C temperierten Schmelze von Polyether 2 zugegeben. Der Ansatz wird weitere 4 Stunden bei 140°C gerührt und dann auf 115°C abgekühlt. Dann werden 14,25 g Ölsäure zugegeben, 5 Minuten verrührt, und beginnend bei 115°C und höchster Rührerdrehzahl eine Lösung von 465 g Wasser und 6,1 g Ethanolamin innerhalb von 60 Minuten zudosiert, wobei der Ansatz auf 65°C abgekühlt wird. Nach Zugabe von 0,5 g RESPUMIT S werden bei 65°C 20,0 g Wasserstoffperoxid 35 % innerhalb von 10 Minuten zugegeben. Es wird 4 Stunden bei 65°C nachgerührt und anschließend auf 35°C abgekühlt. Bei 35°C werden 0,2 g RESPUMIT S und 1,5 g BAYLASE EPK in 2 Portionen innerhalb von 30 Minuten zudosiert. Nach beendeter Zugabe wird 3 Stunden bei 25-35°C nachgerührt und dann über 100 µm-Filter abgefüllt.

Feststoffgehalt:	34,6 Gew.-%
Aspekt:	hellbraune Lösung
pH-Wert:	6,23 (verdünnt 1 : 4 (c=20%), potentiom.)
Viskosität (20°):	16 Sekunden (Fordbecher, Düse 4mm), 59 mPas (100 s ⁻¹ , 20°C)

Beispiel 3:

Molverhältnis MSA : NH₃ : Fettamin : Polyether 3 = 1 : 1,2 : 0,15 : 0,15

[0113] Analog Beispiel 2 werden 109,45 g Vorprodukt A (0,5 mol) mit 45 g (0,075 mol) Polyether 3 bei 140°C 4 Stunden umgesetzt. Nach Abkühlen auf 65°C werden 8,4 g Ölsäure zugegeben und eine Lösung von 280 g Wasser und 3,6 g Ethanolamin innerhalb von 60 Minuten zudosiert. Es wird 10 Minuten nachgerührt. Dann werden bei 65°C 20,0 g Wasserstoffperoxid 35 % innerhalb von 10 Minuten zugegeben. Der Ansatz wird 3 Stunden bei 65°C gerührt.

EP 1 518 881 A2

Bei 35°C werden 0,2 g RESPUMIT S und anschließend 1,5 g BAYLASE EPK in 2 Portionen innerhalb von 30 Minuten zudosiert. Nach beendeter Zugabe wird 2 Stunden bei 25-35°C nachgerührt und der Ansatz dann über 100 µm-Filter abgefüllt.

Feststoffgehalt:	28,4 Gew.-%
Aspekt:	gelborange Dispersion
pH-Wert:	5,19 (verdünnt 1 : 4 (c=20%), potentiom.)
Viskosität:	ca. 80 mPas (100 s ⁻¹ , 20°C)

Herstellung von Vorprodukt B für Beispiele 4 bis 6:

Molverhältnis MSA : Ammoniak : Fettamin = 1 : 1,2 : 0,25

[0114] Analog zum Vorprodukt A wird das Vorprodukt B hergestellt, mit der Änderung, dass 337,0 g (1,25 mol) Armeen HT, das zuvor bei 80°C geschmolzen wurde, eingesetzt werden. Die Reaktionszeit beträgt 3 Stunden bei 140°C. 1229,3 g rotbraune Schmelze werden ausgetragen und nach Abkühlen zerkleinert.

[0115] Äquivalentgewicht Vorprodukt B, bezogen auf Monomereinheit Maleinsäure-anhydrid = 245,86g (1 mol MSA = 245,86g Vorprodukt B).

Beispiel 4:

Molverhältnis MSA : NH₃ : Fettamin : Polyether 2 = 1 : 1,2 : 0,25 : 0,15

[0116] Zu 122,9 g des oben beschriebenen Vorprodukt B (0,5 mol) werden bei 140°C 75 g (0,075 mol) einer auf 80°C temperierten Schmelze von Polyether 2 zudosiert und 4 Stunden bei 140°C umgesetzt. Dann werden bei 115°C 8,4 g Ölsäure zugegeben, 5 Minuten verrührt und beginnend bei 115°C und höchster Rührstufe 365 g Wasser und 3,63 g Ethanolamin innerhalb von 60 Minuten zudosiert, wobei der Ansatz auf 65°C abgekühlt wird. Nach Zugabe von 0,5 g RESPUMIT S werden bei 65°C 20,0 g Wasserstoffperoxid 35 % innerhalb von 10 Minuten zugegeben. Es wird 4 Stunden bei 65°C nachgerührt und das Reaktionsgemisch auf 35°C abgekühlt. Bei 35°C werden 0,25 g RESPUMIT S und dann 1,5 g BAYLASE EPK in 2 Portionen innerhalb von 15 Minuten zudosiert. Nach beendeter Zugabe wird 3 Stunden bei 35°C nachgerührt und der Ansatz dann über 100 µm-Filter abgefüllt.

Feststoffgehalt:	29,6 Gew.-%
Aspekt:	hellgelbe Dispersion
pH-Wert:	5,58 (verdünnt 1 : 4 (c=20%), potentiom.)
Viskosität (20°):	ca. 120 mPas (100 s ⁻¹ , 20°C)

Beispiel 5:

Molverhältnis MSA : NH₃ : Fettamin : Polyether 2 : primär/tert.Amin = 1 : 1,2 : 0,25 : 0,25 : 0,25

[0117] Zu 122,9 g Vorprodukt B (0,5 mol) werden analog Beispiel 4 125 g (0,125 mol) Polyether 2 und 12,8 g (0,125 mol) 3-Aminopropyl-dimethylamin zudosiert und die Mischung 6 Stunden bei 140°C gerührt. Dann werden bei 125°C 8,4 g Ölsäure zugegeben, 5 Minuten verrührt und beginnend bei 125°C und höchster Rührerdrehzahl eine Lösung von 465 g Wasser und 3,63 g Ethanolamin innerhalb von 60 Minuten zudosiert und noch 30 Minuten nachgerührt, wobei der Ansatz auf 65°C abgekühlt wird. Bei 65°C werden 20,0 g Wasserstoffperoxid 35 % innerhalb von 10 Minuten zugegeben. Es wird 4 Stunden bei 65°C nachgerührt. Dann werden bei 35°C 0,25 g RESPUMIT S und anschließend 1,5 g BAYLASE EPK in 2 Portionen innerhalb von 15 Minuten zudosiert. Nach beendeter Zugabe wird 3 Stunden bei 35°C nachgerührt und der Ansatz dann über 100 µm-Filter abgefüllt.

Feststoffgehalt:	30,4 Gew.-%
Aspekt:	braune, dünnflüssige Dispersion
pH-Wert:	7,09 (verdünnt 1 : 4 (c=20 %), potentiom.)
Viskosität (20°):	ca. 30 mPas (100 s ⁻¹ , 20°C)

Beispiel 6:**Molverhältnis MSA : NH₃ : Fettamin : Polyether 4 = 1 : 1,2 : 0,25 : 0,225**

[0118] Zu 122,9 g Vorprodukt B (0,5 mol) werden analog Beispiel 4 bei 140°C 225 g (0,1125 mol) Polyether 4 zudosiert und 7 Stunden bei 140°C umgesetzt. Dann wird auf 120°C abgekühlt, 16,8 g Ölsäure zugegeben, 15 Minuten verrührt und dann bei höchster Rührerdrehzahl eine Lösung von 620 g Wasser und 7,26 g Ethanolamin innerhalb von 60 Minuten beginnend bei 115°C zudosiert, wobei der Ansatz auf 65°C abgekühlt wird. Dann wird 30 Minuten nachgerührt und 3 g Natronlauge 50 % in 50 g Wasser zugegeben. Bei 65°C werden 20,0 g Wasserstoffperoxid 35 % innerhalb von 10 Minuten zugegeben. Es wird 3 Stunden bei 65°C nachgerührt. Dann werden 100 g Wasser zugesetzt. Bei 35°C werden 0,25 g RESPUMIT S und anschließend 1,5 g BAYLASE EPK in 15 Minuten zudosiert. Nach beendeter Zugabe wird 3 Stunden bei 25-35°C nachgerührt und der Ansatz dann über 100 µm-Filter abgefüllt.

Feststoffgehalt:	28,8 Gew.-%
Aspekt:	viskose gelbe Dispersion
pH-Wert:	7,24 (verdünnt 1 : 4 (c=20%), potentiom.)
mittl. Teilchengröße:	119 nm

Herstellung von Vorprodukt C für Beispiel 7:**Molverhältnis MSA / Trimellithsäureanhydrid : NH₃ : Fettamin = 0,83/0,17 : 1,25 : 0,208**

[0119] Im Reaktionskessel werden 234,0 g Diethylenglykol vorgelegt und bei Raumtemperatur unter Rühren 294,15 g Maleinsäureanhydrid (3 mol) und 115,2 g Trimellithsäureanhydrid (0,6 mol) eingetragen. Die Mischung wird auf 65°C erwärmt, wobei eine exotherme Reaktion bei 50°C einsetzt und die Temperatur bis 87°C ansteigt. Nach Abkühlen auf 55°C werden 306,0 g Ammoniakwasser (25 %, 4,5 mol) in 3 Stunden bei 50-60°C zudosiert. Nach beendeter Zugabe wird 1 Stunde bei 70°C nachgerührt. Bei der anschließenden Vakuumdestillation (200 mbar) wird erhitzt, bis die Sumpftemperatur 140°C erreicht hat und kein Destillat mehr übergeht.

[0120] Unter Stickstoff werden bei 140°C 202,2 g (0,75 mol) einer 80°C warmen Schmelze von Armeen HT zugegeben. Der Ansatz wird 7,5 Stunden bei 140°C gerührt. Man erhält 872,8 g rotbraune Schmelze, die ausgetragen und nach dem Abkühlen zerkleinert wird.

[0121] Äquivalentgewicht Vorprodukt C, bezogen auf Monomereinheit Maleinsäure-anhydrid = 290,9 g (1 mol MSA = 290,9 g Vorprodukt C).

Beispiel 7:**Molverhältnis MSA / Trimellithsäureanhydrid : NH₃ : Fettamin : Polyether 2 = 0,83/0,17 : 1,25 : 0,208 : 0,1245**

[0122] 145,15 g des oben beschriebenen Vorprodukt C (0,5 mol) werden in einem Reaktor aufgeschmolzen. Dann werden bei 140°C 75 g (0,075 mol) Polyether 2, der zuvor bei 80°C geschmolzen wurde, zugegeben. Der Ansatz wird 4 Stunden bei 140°C gerührt. Bei 115°C werden 8,4 g Ölsäure zugegeben, 5 Minuten verrührt und beginnend bei 115°C und höchster Rührerdrehzahl eine Lösung von 200 g Wasser und 3,65 g Ethanolamin innerhalb von 45 Minuten zudosiert, wobei der Ansatz auf 90°C abgekühlt wird. Nach Zugabe von 0,15 g RESPUMIT S wird 20 Minuten nachgerührt, 7,5 g Natronlauge 50 % zugegeben. Es wird auf 65°C abgekühlt. Bei 65°C werden 11,8 g Wasserstoffperoxid 35 % innerhalb von 10 Minuten zugegeben und 3 Stunden nachgerührt. Nach Abkühlen auf 35°C werden 0,25 g RESPUMIT S und dann 1,5 g BAYLASE EPK in 15 Minuten zudosiert. Es wird noch 1 Stunde bei 25-35°C nachgerührt und der Feststoffgehalt eingestellt.

Feststoffgehalt:	33,7 Gew.-%
Aspekt:	hellgelbe Dispersion
pH-Wert:	5,62 (verdünnt 1 : 4 (c=20 %), potentiom.)
Viskosität (20°):	148 mPas (100 s ⁻¹ , 20°C)
mittlere Teilchengröße:	292 nm

Beispiel 8

Molverhältnis MSA : Polyether 1 : NH₃ : Fettamin : Polyether 2 = 1 : 0,05 : 1,0 : 0,25 : 0,5

[0123] In einem Rührreaktor werden 39,0 g Diethylenglykol vorgelegt. Bei Raumtemperatur werden unter Rühren 49,05 g Maleinsäureanhydrid (0,5 mol) eingetragen und die Mischung bis zum Einsetzen der exothermen Reaktion auf 65°C erwärmt. Anschließend werden bei 55°C 50,0 g (0,025 mol) Polyether 1 in 30 Minuten unter Kühlung zudosiert. Danach werden 34,0 g (0,5 mol) Ammoniakwasser 25 % innerhalb von 45 Minuten unter Kühlung zwischen 50 und 60°C zudosiert. Es wird 1 Stunde bei 70°C nachgerührt. Der Reaktor wird anschließend schrittweise bis auf 200 mbar evakuiert und unter gleichzeitiger Destillation von Wasser weiter erhitzt, bis eine Sumpftemperatur von 130-140°C erreicht wird und kein Reaktionswasser mehr übergeht. Es werden 36 g Destillat erhalten. Bei 140°C werden unter Stickstoff 33,7 g (0,125 mol) Armeen HT, das zuvor bei 80°C aufgeschmolzen wurde, zugegeben. Es wird 3 Stunden bei 135-140°C gerührt. Dann werden 250 g (0,25 mol) Polyether 2 (80°C warme Schmelze) zugegeben und 4 Stunden bei 140°C gerührt. Nach Abkühlen auf 115°C werden 8,4 g Ölsäure zugegeben, 10 Minuten nachgerührt und dann beginnend bei 115°C und höchster Rührstufe eine Lösung aus 600g Wasser und 3,6 g Ethanolamin innerhalb von 60 Minuten zudosiert. Nach Abkühlen auf 65°C werden bei reduzierter Rührgeschwindigkeit 40,0 g Wasserstoffperoxid 35 % innerhalb von 10 Minuten bei 65°C zudosiert. Es wird 3 Stunden bei 65°C gerührt und anschließend auf 35°C abgekühlt, 0,5 g RESPUMIT S und 3,0 g BAYLASE EPK in 2 Portionen zugegeben. Es wird 3 Stunden bei 35°C nachgerührt, unter 30°C abgekühlt und über ein 100 µm-Filter abgefüllt.

Feststoffgehalt:	37,7 Gew.-%
Aspekt:	dunkelbraune Lösung
pH-Wert:	7,79 (verdünnt 1 : 4 (c=20 %), potentiom.)

Anwendungsbeispiele zur Lederbehandlung

[0124] Die aufgeführten Beispiele sollen die Erfindung erläutern, aber keineswegs einschränken. Alle Mengenangaben beziehen sich jeweils auf Falzgewicht.

Anwendungsbeispiel 1

[0125] Vereinfachte Nachgerbung von chromgegerbtem Leder zur vergleichenden Prüfung;
Ausgangsmaterial: Wet Blue, 1.6 mm

Arbeitsgang	%	Produkt	°C	Zeit Min.	Bemerkungen
Waschen	200	Wasser	30	10	Flotte ab
Neutralisation	100	Wasser	30		
	1,0	Natriumformiat			
	1,0	Natriumbicarbonat		über Nacht	pH 5.0; Flotte ab
Nachgerbung	100	Wasser	50		
	2,5	Prüfprodukt		180	pH 4.8
Fixierung	0,5	Ameisensäure 85%ig 1:10		60	pH 4.2; Flotte ab
Spülen, ausstossen, hängend trocknen					

[0126] Die erhaltenen Leder wurden hinsichtlich der optischen und haptischen Eigenschaften beurteilt: Bewertung: 5 ist die beste, 1 die schlechteste Note.

Prüfprodukt gemäß	Fülle	Weichheit	Farbe	Farbe	Egalität	Glätte
Beispiel 1	4	3,5	3	grün	4	4
Beispiel 2	5	2,5	4	neutral	4,5	4
Beispiel 3	3	3	3	gelb	5	4

EP 1 518 881 A2

(fortgesetzt)

Prüfprodukt gemäß	Fülle	Weichheit	Farbe	Farbe	Egalität	Glätte
Beispiel 4	4,5	3	2,5	grün	2	3
Beispiel 5	5	2,5	3,5	grün	3	3
Beispiel 6	3	4	3	grün	4	4,5
Beispiel 7	2	4,5	5	gelb	5	4,5
Beispiel 8	4,5	2,5	5	neutral	5	4

[0127] Man erkennt die hervorragenden färberischen Eigenschaften der Produkte. Hinsichtlich Weichheit und Fülle sind insbesondere die Produkte mit Polyether 1 und Polyether 2 hervorzuheben. Der Einbau der Polyether in der Hauptkette ergibt überraschenderweise die Produkte mit den günstigsten allround-Eigenschaften. Die Produkteigenschaften lassen sich durch geeignete Wahl der Mengenverhältnisse der Komponenten an die Anforderungen für die gewünschten Lederartikel anpassen.

[0128] Die Ergebnisse zeigen, dass polyethermodifizierte Polyasparaginsäureamide die Fülle verbessern und angenehm weiche Leder mit guten färberischen Eigenschaften erhalten werden.

Anwendungsbeispiel 2

[0129] Herstellung eines Polsterleders, Vergleich verschiedener Produkte;
Ausgangsmaterial: Rinder Wet Blue, 1.2 - 1.3 mm:

Arbeitsgang	+	%	Produkt		Zeit Min	Bemerkungen
		300	Wasser 35°C			
		0,1	Ameisensäure	1:10	20	pH:3,8
						Flotte ab
Neutralisation		100	Wasser 35°C			
		2,0	Natriumformiat			
		1,0	Natriumbicarbonat		30	pH:6,8
		4,0	Prüfprodukt	1:4	90	pH:6,4
						Flotte ab
		300	Wasser 30°C		10	
Nachgerbung		100	Wasser 30°C			
		6,0	BAYKANOL® Licker CAR	1:4		
		6,0	Prüfprodukt	1:4	30	pH:6,7
	+	4,0	TANIGAN® WLF			
		2,0	TANIGAN® BN			
		6,0	RETINGAN® RD fl.	1:3	30	
Färbung	+	2,0	BAYKANOL® SL			
		3,0	BAYGENAL® Grau L-NG		60	
	+	100	Wasser 60°C		10	
	+	1,5	LUBRITAN® GX	1:4	30	
	+	1,0	Ameisensäure	1:10	15	

EP 1 518 881 A2

(fortgesetzt)

Arbeitsgang	+	%	Produkt		Zeit Min	Bemerkungen
	+	1,0	Ameisensäure	1:10	45	pH:3,9
						Flotte ab
		200	Wasser 50°C		10	Flotte ab
		200	Wasser 20°C		10	Flotte ab

[0130] Die Leder mit einem Prüfprodukt gemäß Beispiel 1 (Leder A), einem Prüfprodukt gemäß Beispiel 1 der DE-A 195 28 782 (Leder B) und ohne Prüfprodukt (Leder C) wurden wie folgt hinsichtlich ihrer Eigenschaften bewertet:

Festnarbigkeit / Millkom: Farbegalität /- tiefe: Gesamturteil:	A / B vergleichbar gut, C ist deutlich schlechter als A / B. Weichheit: A ist fast so weich wie B. C ist deutlich härter als A / B. Fülle: A ist deutlich voller als B, es folgt dann C mit deutlich weniger Fülle. A / B haben eine vergleichbare Farbtiefe und Egalität, C ist deutlich heller. A / B erhalten die beste Beurteilung in Bezug auf Weichheit, Fülle und Millkom, wobei A voller und kompakter als B ist, aber B weicher als A. C ist mit Abstand schlechter als die übrigen Leder.
--	---

Anwendungsbeispiel 3

[0131] Herstellung eines weichen, gemillten Schuhoberleders.

[0132] Ausgangsmaterial: Rind Wet Blue, 1.6 - 1.8 mm.

%	Produkt	Verd*	Zeit Min	Bemerkung
150	Wasser 45°C			
0,3	Ameisensäure	1:10	10	pH: 3,3
				Flotte ab
100	Wasser 45°C			
3,0	LEVOTAN® C	1:3	30	pH: 3,5
3,0	BLANCOROL® RC			
2,0	TANIGAN® AN		45	pH: 4,2
2,0	TANIGAN® PAK-S)			
0,5	Natriumbicarbonat)		60	pH: 4,8
				Flotte ab
200	Wasser 40°C		10	Flotte ab
80	Wasser 40°C			
5,0	Produkt gemäß Beispiel 1	1:4	15	pH: 5,1
1,0	BAYKANOL® Licker PAN)			
1,0	BAYKANOL® Licker NB)	1:4	30	pH: 5,0
4,0	TANIGAN® BN)			
3,0	RETINGAN® R7)			
1,3	BAYGENAL® Braun CGG)			

* Verhältnis der Verdünnung mit Wasser bei Zugabe zur Flotte

EP 1 518 881 A2

(fortgesetzt)

%	Produkt	Verd*	Zeit Min	Bemerkung
1,7	BAYGENAL® Rotbraun L-N)		60	
1,0	Ameisensäure	1:10	30	pH: 4,0
				Flotte ab
200	Wasser 50°C		10	Flotte ab
100	Wasser 50°C			
8,0	BAYKANOL® Licker NB)			
2,0	BAYKANOL® Licker PAN)	1:4	45	
1,0	Ameisensäure	1:10	30	pH: 3,5
				Flotte ab
200	Wasser 50°C			
0,4	BAYGENAL 1® Braun CGG)			
0,6	BAYGENAL® Rotbraun L-N)	1:20	20	
1,0	Ameisensäure	1:10	30	pH: 3,3
				Flotte ab

* Verhältnis der Verdünnung mit Wasser bei Zugabe zur Flotte

[0133] Nach dem Trocknen und Millen erhält man ein weiches, volles und rundes hellbraunes Leder mit ausgezeichneter Farbegalität und geringer Wasseraufnahme.

Anwendungsbeispiel 4

[0134] Herstellung eines Waterproof-Schuhoberleders
Ausgangsmaterial: Rind Wet Blue, 1.8 - 2.0 mm;

%	Produkt		Zeit	Bemerkung
200	Wasser 40°C			
0,2	Ameisensäure	1:10	15	pH: 3,5
				Flotte ab
100	Wasser 40°C			
2,0	TANIGAN® PAK-S			
1,0	Natriumbicarbonat			
2,0	TANIGAN® F		15	pH: 7,3
2,0	XERODERM® P-AF	1:4	90	pH: 5,7
				Flotte ab
200	Wasser 40°C		10	Flotte ab
50	Wasser 40°C			
6,0	XERODERM® P-AF	1:4	15	pH: 6,0
4,0	Produkt gemäß Beispiel 1	1:4	15	pH: 6,3
4,0	TANIGAN® OS			
4,0	TANIGAN® F			

(fortgesetzt)

%	Produkt		Zeit	Bemerkung
3,0	RETINGAN® R7		15	
1,3	BAYGENAL® Braun CGG			
1,7	BAYGENAL® Rotbraun L-N		90	
150	Wasser 50°C			
1,0	Ameisensäure	1:10	30	pH: 4,2
				Flotte ab
200	Wasser 30°C		10	Flotte ab
50	Wasser 30°C			
1,8	Ammoniumbicarbonat		60	pH: 7,3
4,0	XERODERM® S-AF	1:4	60	pH: 7,1
1,0	Ameisensäure	1:10	10	
1,0	Ameisensäure	1:10	10	
1,0	Ameisensäure	1:10	10	
150	Wasser 50°C			
1,0	Ameisensäure	1:10	60	über Nacht
				pH: 3,4; Flotte ab
300	Wasser 50°C		10	Flotte ab
300	Wasser 20°C		10	Flotte ab

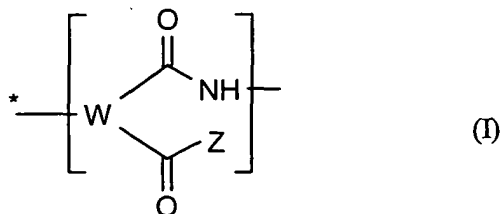
[0135] Nach Trocknen und Stollen erhält man ein rotbraunes Leder mit sehr guter Fülle, Weichheit und ausgezeichneter Farbegalität. Die Prüfung auf Wasserdichtigkeit ergab:

Bally-Penetrometer:	Wasserdurchtrittszeit > 8 h bei 7 - 8 % Wasseraufnahme,
Maeser-Penetrometer:	> 50000 Flexes, 7 % Wasseraufnahme.

Patentansprüche

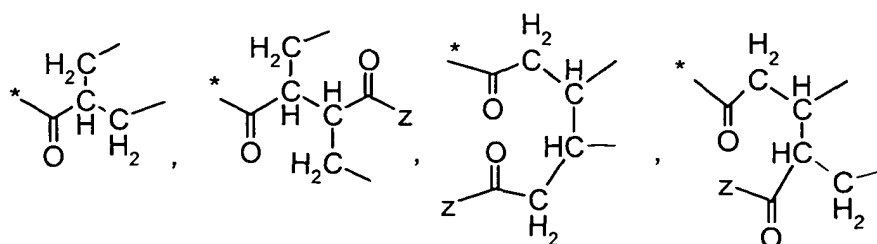
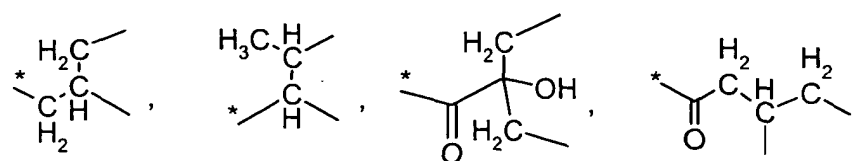
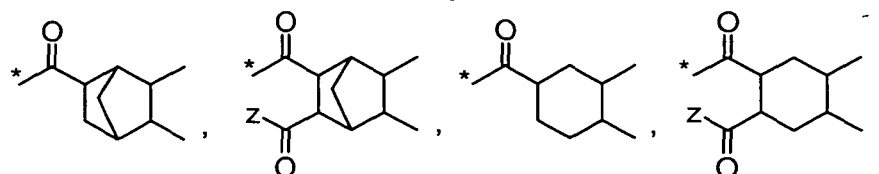
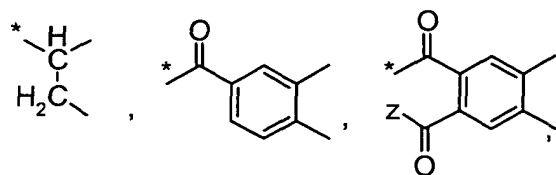
1. (Co)polymere, die

a) Struktureinheiten der allgemeinen Formel I



enthalten, wobei

W für einen dreiwertigen Rest aus der Gruppe



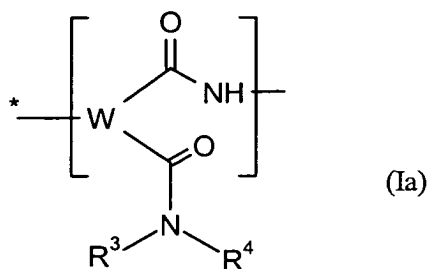
steht, in der

* die Orientierung für den Einbau des Restes W in die Formel I angibt, und

Z für die Reste -OH, -O⁻ M⁺ oder -N-R¹R² steht, wobei R¹ und R² unabhängig voneinander für Wasserstoff, gegebenenfalls substituierte Alkylreste, Alkenylreste, Aryl-Reste oder Cycloalkyl-Reste stehen, die durch O-Atome, N-Atome, Si-Atome oder Amid-, Carbonat-, Urethan-, Harnstoff-, Allophanat-, Biuret-, Isocyanurat-Gruppen oder Mischungen daraus unterbrochen sein können und

M⁺ für H⁺ oder ein Alkaliion, ein NH₄-Ion oder einen primären, sekundären, tertiären oder quartären aliphatischen Ammoniumrest, der vorzugsweise eine C₁-C₂₂-Alkyl- oder -Hydroxyalkylgruppe trägt, steht,

b) wenigstens 10 Mol-%, bezogen auf die Einheiten der Formel I, Struktureinheiten der allgemeinen Formel Ia



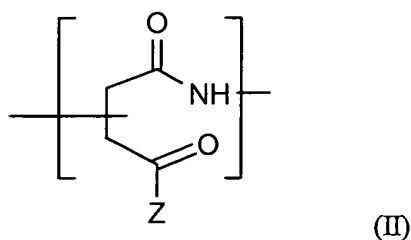
enthalten, wobei

R^3 für einen Kohlenwasserstoffrest mit C_1 - C_{60} -Atomen, vorzugsweise einen gesättigten C_1 - C_{60} -Alkylrest, insbesondere C_8 - C_{30} -Alkylrest steht und

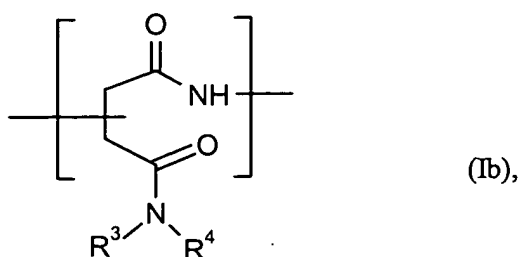
R^4 für Wasserstoff steht oder die gleiche Bedeutung hat wie R^3 , und

d) Polyether-Einheiten mit einem mittleren Molekulargewicht von 200-6000 g/mol enthalten.

2. (Co)-Polymere gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Formel I der Formel II entspricht



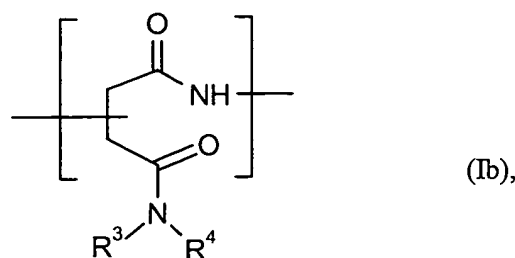
und die Formel Ia der Formel Ib entspricht



worin Z, R^3 und R^4 die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben.

3. (Co)-Polymere gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Copolymer zu mehr als 95 Gew.-%, insbesondere zu mehr als 98 Gew.-% aus Struktureinheiten der Formel I und Polyethereinheiten besteht, wobei

i) 50 bis 90 Mol-%, insbesondere 70 bis 90 Mol-%, bezogen auf die Summe dieser beiden Einheiten, auf Struktureinheiten der Formel I entfallen, wovon wenigstens 10 Mol-%, insbesondere 10 bis 35 Mol-% bezogen auf die Einheiten der Formel I, solche der Formel Ia, insbesondere der Formel Ib entsprechen



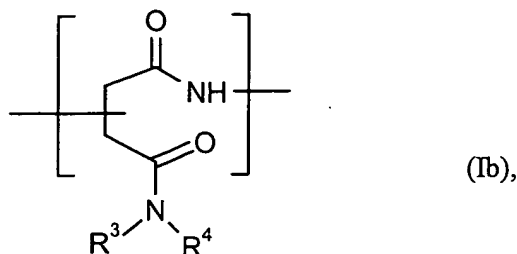
worin R^3 und R^4 die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, sowie

ii) 10 bis 50 Mol-%, vorzugsweise 10 bis 30 Mol-%, bezogen auf die Summe dieser beiden Einheiten, auf

Polyethereinheiten mit einem mittleren Molekulargewicht von 200 bis 6000 g/mol entfallen.

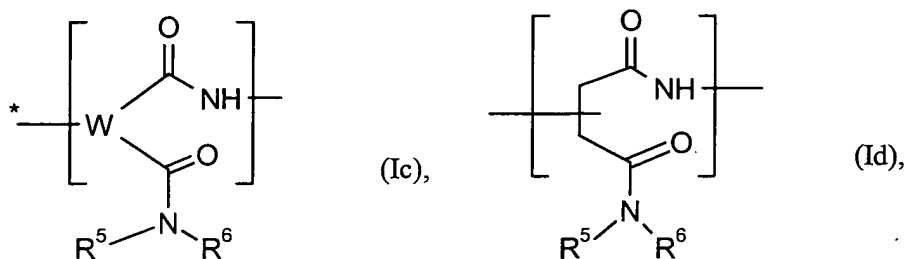
4. (Co)-Polymere gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Copolymer zu mehr als 95 Gew.-%, insbesondere zu mehr als 98 Gew.-% aus Struktureinheiten der Formel I besteht, wovon

i) wenigstens 10 Mol-%, insbesondere 10 bis 50 Mol-%, bezogen auf die Struktureinheiten der Formel I, der Formel Ia, insbesondere Ib entsprechen



worin R³ und R⁴ die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, sowie

ii) wenigstens 10 Mol-%, insbesondere 10 bis 50 Mol-%, bezogen auf die Einheiten der Formel I, der Formel Ic, insbesondere der Formel Id entsprechen



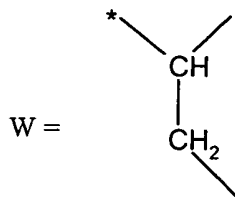
worin

W die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung besitzt,

R⁵ für einen mehr als zwei Ethergruppen, die von C₂-C₆-Alkylenoxid-Einheiten abgeleitet sind, enthaltenden Rest steht, der gegebenenfalls durch Urethan-, Carbonat-, Harnstoff-, Biuret-, Allophanat, Isocyanat-, Alkylen-, Cycloalkylen- oder Aralkylen-Gruppen unterbrochen ist und

R⁶ für Wasserstoff steht oder die Bedeutung von R⁵ besitzt.

5. (Co)-Polymere gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Anteil an Einheiten mit



mehr als 50 Mol-% beträgt, bezogen auf die Summe aller Einheiten der Formel I.

6. Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen (Co)Polymere, das **dadurch gekennzeichnet ist, dass** man

A-1) Polycarbonsäuren oder deren Anhydride ausgewählt aus der Gruppe Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Itaconsäure, Itaconsäureanhydrid, Citraconsäure, Citraconsäureanhydrid, 1,2,3-Propantricarbonsäure, Citronensäure, 1,2,4-Cyclohexantricarbonsäure, 1,2,3-Cyclohexantricarbonsäure, 2,3,5-Norbornantricarbonsäure, Trimellithsäure, Trimellithsäureanhydrid, 1,2,3,4-Butantetra-carbonsäure, 1,2,4,5-Cyclohexantetracarbonsäure, 2,3,5,6-Norbornantetracarbonsäure, 2,3,5,6-Norbornantetracarbonsäureanhydrid, Pyromellithsäure, Pyromellithsäurebis-anhydrid

A-2) und gegebenenfalls weitere von A-1) verschiedene Polycarbonsäuren und/oder Anhydride (V-2) (zur Einführung der Brückenglieder V)

A-3) und gegebenenfalls Aminocarbonsäuren (V-3) oder Lactame (V-4) (zur Einführung der Brückenglieder V),

mit

B-1) Ammoniak,

B-2) und gegebenenfalls mit Polyethergruppen enthaltenden Diaminen, die eine mittlere Molmasse von 200-6000 g/mol besitzen,

B-3) und gegebenenfalls mit zusätzlichen, von B-2 verschiedenen Polyaminen (V-1) (zur Einführung der Brückenglieder V),

zu Polycarbonsäureamid-Ammonium-Salzen umgesetzt und diese

C) unter Wasserabspaltung kondensiert,

D-1) das erhaltene Polykondensat mit Aminen der Formel HNR^3R^4 , worin R^3 und R^4 die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben,

D-2) und gegebenenfalls mit polyethergruppenhaltigen Aminen der Formel HNR^5R^6 , die eine Molmasse von 200-6000 g/mol besitzen, worin R^5 und R^6 die in Anspruch 4 angegebene Bedeutung haben,

umsetzt und

E) anschließend das Reaktionsprodukt mit einer ringöffnenden Base in Gegenwart von Wasser umsetzt,

mit der Maßgabe, dass bei der Umsetzung wenigstens eine der beiden Komponenten B-2) bzw. D-2) eingesetzt wird.

7. (Co)Polymere erhältlich nach dem Verfahren gemäß Anspruch 6.

8. Wässrige Dispersionen enthaltend wenigstens ein (Co)Polymer gemäß Anspruch 1.

9. Verwendung der Polymeren gemäß Anspruch 1 oder der Dispersionen gemäß Anspruch 7 zur Behandlung von Leder und dessen Vorstufen, die im Lederherstellungsprozess anfallen.

10. Leder enthaltend ein (Co)Polymer gemäß Anspruch 1.