

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
11. Januar 2007 (11.01.2007)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2007/003264 A2**

- (51) **Internationale Patentklassifikation:**  
*C08G 18/38* (2006.01)      *C09D 175/04* (2006.01)
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2006/005830
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**  
17. Juni 2006 (17.06.2006)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**  
10 2005 031 043.5      2. Juli 2005 (02.07.2005)      DE
- (71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US):** LANXESS DEUTSCHLAND GMBH [DE/DE]; 51369 Leverkusen (DE).
- (72) **Erfinder; und**
- (75) **Erfinder/Anmelder (nur für US):** SLAATS, Joseph [NL/DE]; Ernst-Ludwig-Kirchner-Str. 4, 51375 Leverkusen (DE). REINERS, Jürgen [DE/DE]; Carl-Rumpff-Str. 57, 51373 Leverkusen (DE). FRANKEN, Michael [DE/DE]; Karl-Forst-Str. 28, 45481 Mülheim/Ruhr (DE).
- (74) **Gemeinsamer Vertreter:** LANXESS DEUTSCHLAND GMBH; 51369 Leverkusen (DE).
- (81) **Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart):** AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) **Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart):** ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.



WO 2007/003264 A2

(54) **Title:** POLYASPARTIC ACID DERIVATIVES IN COVERING AGENTS CONTAINING POLYSILOXANE

(54) **Bezeichnung:** POLYASPARAGINSÄUREDERIVATE IN POLYSILOXAN-HALTIGEN BESCHICHTUNGSMITTELN

(57) **Abstract:** The invention relates to a mixture containing A) at least one polyaspartic acid derivative and B) at least one polysiloxane.

(57) **Zusammenfassung:** Mischung, enthaltend A) wenigstens ein Polyasparaginsäure-Derivat und B) wenigstens ein Polysiloxan.

**Polyasparaginsäurederivate in Polysiloxan-haltigen Beschichtungsmitteln**

Die Erfindung betrifft Mischungen enthaltend Polyasparaginsäurederivate und Polysiloxane, ihre Herstellung und Verwendung zur Verringerung der Klebrigkeit in PUR- und/oder Acrylat-Beschichtungen, entsprechende Coating-Dispersionen sowie die damit beschichteten Substrate.

- 5 Es ist bekannt, Polysiloxane im Coating-Bereich vor allem als Entschäumer, Entlüfter, Verlaufhilfsmittel oder als tribologisches Additiv (d.h. als Gleitmittel, Griffmittel oder zur Einstellung eines bestimmten sogenannten Stick-Slip-Effektes) einzusetzen.

Derartige Anwendungen sind beispielsweise in EP-A 994 136 und WO-A-2003/091349 beschrieben.

- 10 Polysiloxane haben jedoch im Finish, beispielsweise im top-coat der Lederzurichtung, auch Nachteile: So kann es vorkommen, dass die Klebrigkeit der Leder direkt nach dem Trockenkanal einer Spritzmaschine noch zu hoch ist, so dass die Leder nicht sofort gestapelt werden können, ohne dass die Zurichtschichten gegenseitig verkleben und die Leder sich später nicht mehr ohne Beschädigung der Zurichtung trennen lassen.

- 15 Dies macht große Lagerkapazitäten bis zum Verschwinden der Klebrigkeit erforderlich.

Ein weiteres Problem ist, dass die Zurichtschicht nach der kurzen Aufheizzeit im Trockenkanal auf Grund der noch nicht vollständig abgeschlossenen Vernetzungsreaktion im Polyurethan- und / oder Polyacrylatfilm noch nicht die hervorragenden Echtheiten besitzt, die das Leder nach vollständiger Ausreaktion aufweist, so dass eine gewisse Klebrigkeit der Oberfläche selbst direkt nach der

- 20 Trocknung nicht auszuschließen ist.

Trotz der technischen Fortschritte in der Lederzurichtung mit rein wässrigen Formulierungen besteht weiterhin Verbesserungsbedarf hinsichtlich der Stapelbarkeit der frisch zugerichteten Leder, was wiederum eine Verbesserung der Wirtschaftlichkeit bei der Lederzurichtung bedeutet (kürzere Trocknungszeiten, Verbesserung der betriebsinternen Abläufe beim Kunden).

- 25 Aufgabe der Erfindung war es, Polysiloxan-haltige Mischungen bereitzustellen, die eingesetzt insbesondere in Polyurethan- und/oder Polyacrylat-coating-Dispersionen die Klebrigkeit der damit erhaltenen Beschichtungen deutlich verringern können.

Überraschend wurde nun gefunden, dass Mischungen, enthaltend

- A) wenigstens ein Polyasparaginsäure-Derivat und
- B) wenigstens ein Polysiloxan

5 die Klebrigkeit insbesondere von PUR- und/oder Polyacrylat-beschichteten Substraten deutlich verringern und gleichzeitig die anderen angestrebten anwendungstechnischen Eigenschaften wie mechanische Eigenschaften sowie optische und haptische Eigenschaften, insbesondere bei flexiblen Substraten wie Leder oder Textil, zumindest erhalten oder sogar ebenfalls verbessern. Insbesondere bei entsprechenden Topcoats auf Basis von PUR- und/oder Polyacrylaten wird z.B. auf Leder eine Beschichtung mit sehr trockenem und angenehmen Griff erhalten.

10 Bevorzugt enthält die Mischung als Polyasparaginsäurederivate der Komponente A) gegebenenfalls hydrophob modifizierte Polyasparaginsäure, deren Salze, -Ester und/oder -Amide, insbesondere Polyasparaginsäure-Salze mit Gegenionen aus der Gruppe Lithium, Natrium, Kalium, Ammonium, Alkylammonium, Dialkylammonium, Trialkylammonium, Tetraalkylammonium, wobei vorzugsweise partielle Ester oder partielle Amide der Polyasparaginsäure, insbesondere bevorzugt  
15 hydrophob modifizierte Polyasparaginsäure-Derivate, insbesondere hydrophob modifizierte Ester oder Amide der Polyasparaginsäure eingesetzt werden.

Bevorzugte Polyasparaginsäure-Derivate A) sind beispielsweise Polyasparaginsäure und Polyasparaginsäure-Salze mit Gegenionen aus der Gruppe Lithium, Natrium, Kalium, Ammonium, Alkylammonium, Dialkylammonium, Trialkylammonium, Tetraalkylammonium, wobei die Umsetzung  
20 mit der das Gegenion liefernden Base partiell oder vollständig sein kann. Solche Produkte sind an sich bekannt und zum Beispiel durch Lösen von Polysuccinimid in Wasser in Gegenwart der entsprechenden Base erhältlich.

Ebenfalls bevorzugte Polyasparaginsäure-Derivate A) sind partielle Ester oder partielle Amide der Polyasparaginsäure.

25 Unter dem Begriff hydrophob modifizierte Polyasparaginsäure-Derivate werden vorzugsweise solche Derivate der Polyasparaginsäure verstanden, die Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 60 C-Atomen, vorzugsweise Alkylreste mit 1 bis 60 C-Atomen, insbesondere Alkylreste mit 8 bis 30 C-Atomen als Substituenten aufweisen. Bevorzugt sind Polyasparaginsäure-Derivate, die in Wasser nicht vollständig gelöst vorliegen, sondern eine disperse Phase in einer kontinuierlichen Phase von Wasser bilden.

30

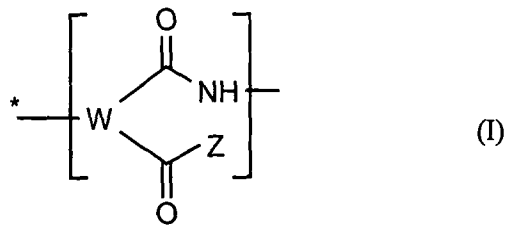
Geeignete hydrophob modifizierte Polyasparaginsäureesteramide sind beispielsweise auch die aus der EP 0 959 091 A1 und EP-A-959 090 bekannten, von hydrophob modifizierten Polyasparaginsäure-

esteramiden abgeleitete Copolymere, die Asparaginsäure- Asparaginsäureester-, Asparaginsäureamid-Einheiten, andere proteinogene oder nicht proteinogene Aminosäure-Einheiten und Iminodisuccinat-Einheiten als Struktureinheiten enthalten.

Wieder andere mögliche Polyasparaginsäurederivate A) sind in EP-A 1 518 881 beschrieben.

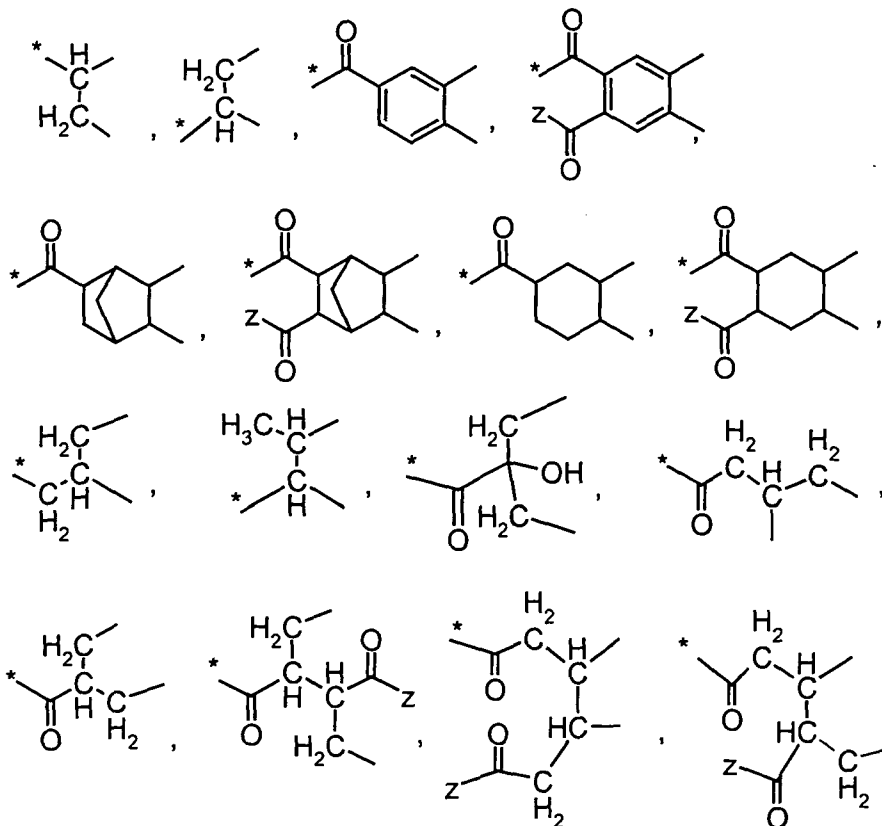
5 Ganz besonders bevorzugte Polyasparaginsäure-Derivate A) sind (Co)Polymere, die

a) Struktureinheiten der allgemeinen Formel I



enthalten, wobei

W für einen dreiwertigen Rest aus der Gruppe

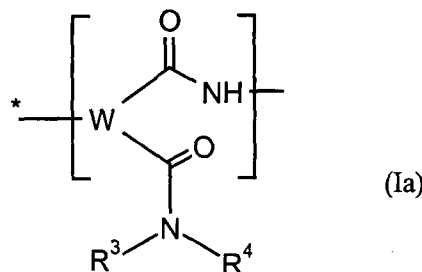


10

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  $-N-R^1R^2$  steht, wobei  $R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander für Wasserstoff, gegebenenfalls substituierte Alkylreste, Alkenylreste, Aalkyl-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
- 5
- $M^+$  für  $H^+$  oder ein Alkaliion, ein  $NH_4$ -Ion oder einen primären, sekundären, tertiären oder quartären aliphatischen Ammoniumrest, der vorzugsweise eine  $C_1$ - $C_{22}$ -Alkyl- oder -Hydroxyalkylgruppe trägt, steht,
- b) wenigstens 5 Mol-%, vorzugsweise wenigstens 10 Mol-%, bezogen auf die Einheiten der Formel I, Struktureinheiten der allgemeinen Formel Ia
- 10



enthält, wobei

- $R^3$  für einen Kohlenwasserstoffrest mit  $C_1$ - $C_{60}$ -Atomen, vorzugsweise für einen gesättigten  $C_1$ - $C_{60}$ -Alkylrest, insbesondere für einen  $C_8$ - $C_{30}$ -Alkylrest steht und
- 15 unabhängig davon
- $R^4$  für Wasserstoff steht oder die gleiche Bedeutung hat wie  $R^3$ , und
- c) gegebenenfalls Polyether-Einheiten mit einem mittleren Molekulargewicht von 200-6000 g/mol enthalten.

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

20

- 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,
- 25 und Tetracarbonsäuren bzw. deren Anhydriden oder Bisanhydriden wie 1,2,3,4-Butantetracarbonsäure, 1,2,4,5-Cyclohexantetracarbonsäure, 2,3,5,6-Norbornantetracarbonsäure, 2,3,5,6-

Norbormantetracarbonsäureanhydrid, Pyromellithsäure, Pyromellithsäurebisanhydrid usw. ableiten. Bevorzugt sind Maleinsäure, Fumarsäure, Maleinsäureanhydrid oder deren Gemische mit Trimellithsäureanhydrid oder Pyromellithsäurebisanhydrid.

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, Bis(2-hydroxyethyl)ammonium, Tris(2-hydroxyethyl)ammonium, Triethylammonium, Tetraethylammonium.

Geeignete Stickstoffsubstituenten  $R^1$  und  $R^2$  sind unabhängig voneinander beispielsweise gegebenenfalls substituierte  $C_1$ - $C_{200}$ -Alkyl- oder  $C_2$ - $C_{20}$ -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 Stearoyloxyethyl, Stearylloxyethoxyethyl, Stearylcarbamoxyloxyethyl, sowie Reste, die sich von Polyethern, bevorzugt auf Basis von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid, ableiten wie beispielsweise Methoxy-(polyoxyethylen)-2-oxypropyl-1, Methoxy-(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



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  
 5 Huntsman) erhältlich.

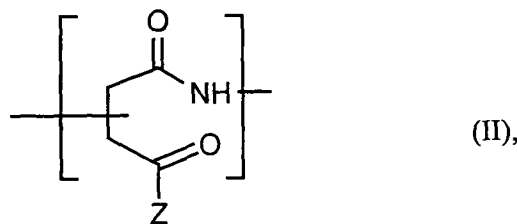
Ebenfalls geeignet sind Reste  $-NR^1R^2$ , die sich durch Abstraktion eines H-Atoms von monofunktionellen Polyethern mit primären Aminogruppen ableiten, die bei der Reaktion von Polyisocyanaten mit monofunktionellen hydroxylterminierten Polyethern und anschließende Hydrolyse entstehen. An Stelle der Hydrolyse ist es auch möglich, die verbleibenden  
 10 Isocyanatgruppen beispielsweise mit überschüssigen primären Diaminen umzusetzen, so dass eine freie Aminogruppe verbleibt.

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

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

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-Hexamethylendiamin, Isophorondiamin, Bis(aminocyclohexyl)methan, Xylylendiamin.

25 Vorzugsweise entspricht die Struktureinheit der Formel I der Formel II

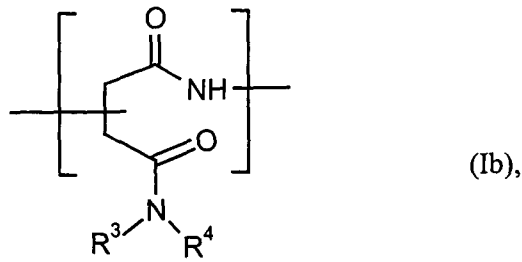


worin

Z die oben angegebene Bedeutung besitzt.



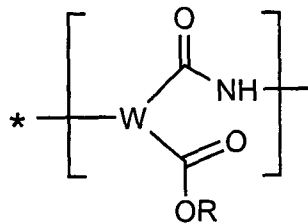
Bevorzugte Struktureinheiten der Formel Ia entsprechen der Formel Ib



worin

$R^3$  und  $R^4$  die oben genannte Bedeutung haben.

- 5 In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das Polyasparaginsäurederivat der Komponente A) Estergruppen enthaltende Einheiten der Formel



worin

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

- Bevorzugte Einheiten der Formel Ia, insbesondere Einheiten der Formel Ib, enthalten als Rest der Formel  $-NR^3R^4$  einen solchen, der sich von Verbindungen der Formel  $HNR^3R^4$  ableitet, wobei als solche die folgenden Verbindungen bevorzugt sind: sekundäre, vorzugsweise primäre Amine, wie
- 15 2-Ethylhexylamin, 1-Octylamin, 1-Decylamin, 1-Undecylamin, 1-Dodecylamin, Tetradecylamin, Perfluorohexyl-1H,1H,2H,2H-ethylamin, Perfluorooctyl-1H,1H,2H,2H-ethylamin, Perfluorodecyl-1H,1H,2H,2H-ethylamin, N-Aminoethyl-N-methyl-perfluorooctylsulfonamid, Hexadecylamin, Octadecylamin, Octadecenylamin, Talgfettamin, hydriertes Talgfettamin, Oleylamin,
- 20 12-Hydroxy-octadec-9-enylamin, Eicosanylamin, Dehydroabietylamin, Stearoyloxypropylamin, 2-Butyl-octylamin, 4-Octyl-hexadecylamin, Docosanylamin ( $C_{22}$ ), Tetra-cosanylamin ( $C_{24}$ ), Triacontanylamin ( $C_{30}$ ) sowie Gemische daraus.

Ganz besonders bevorzugt sind Reste der Formel  $-NR^3R^4$ , die sich von Verbindungen der Formel  $HNR^3R^4$ , insbesondere von  $C_8$ - bis  $C_{30}$ -Mono-alkylaminen ableiten.

Die gegebenenfalls vorhandenen Polyether-Einheiten können in der Hauptkette des Copolymers oder in der Seitenkette oder in Hauptkette und Seitenkette eingebaut sein.

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

Als monofunktionelle Amino-Polyether seien beispielsweise genannt:

- $\alpha$ -Methyl- $\omega$ -(3-aminopropyl)-polyoxyethen,  $\alpha$ -Methyl- $\omega$ -(2-aminopropyl)-polyoxyethen,  $\alpha$ -Methyl- $\omega$ -(3-aminopropyl)-polyoxypropen,  $\alpha$ -Methyl- $\omega$ -(2-aminopropyl)-polyoxypropen oder die ent-  
10 sprechenden 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 als unter der Bezeichnung Jeffamine<sup>®</sup> M-600, Jeffamine<sup>®</sup> M-1000, Jeffamine<sup>®</sup> M-2005, oder Jeffamine<sup>®</sup> M-2070 (M = monofunktionelles Amin; Zahl = mittleres Molgewicht) bzw. Surfamin ML-300 (Produkte der Fa. Huntsman) erhältlich. Weiterhin  
15 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  
20 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 Hexamethylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat, Bis (isocyanato-cyclohexyl)-methan, Xylylendiisocyanat, Toluylendiisocyanat usw. (bevorzugt im Molverhältnis NCO : OH von 2 : 1) und Hydrolyse des erhaltenen NCO-Prepolymeren zum Monoamin beziehungsweise  
25 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.

Als Diamino-Polyether seien beispielsweise genannt:

- $\alpha,\omega$ -Bis(3-aminopropyl)-polyoxypropen,  $\alpha,\omega$ -Bis(2-Amino-1-propyl)-polyoxypropen,  $\alpha,\omega$ -Bis(2-  
30 Amino-1-propyl)-poly(oxyethen-co-oxypropen),  $\alpha,\omega$ -Bis(2-Amino-1-ethyl)-polyoxyethen,  $\alpha,\omega$ -Bis(2-Amino-1-ethyl)-poly(oxyethen-co-oxypropen),  $\alpha,\omega$ -Bis(2-Amino-1-ethyl)-polyoxypropen,  $\alpha,\omega$ -Bis(2-Amino-1-propyl)-poly(oxyethen-co-oxybuten),  $\alpha,\omega$ -Bis(2-Amino-1-ethyl)-poly(oxyethylen-co-oxybuten),  $\alpha,\omega$ -Bis(4-Amino-1-butyl)-polyoxybuten,  $\alpha,\omega$ -Bis(4-Amino-1-butyl)-poly(oxybuten-co-

oxypropen),  $\alpha,\omega$ -Bis(4-Amino-1-butyl)-poly(oxybuten-co-oxyethen),  $\alpha,\omega$ -Bis(6-Amino-1-hexyl-carbamoyl)-polyoxybuten,  $\alpha,\omega$ -Bis(6-Amino-1-hexyl-carbamoyl)-polyoxyethen,  $\alpha,\omega$ -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

5 Diamino-Polyether sind meist handelsüblich und beispielsweise unter der Bezeichnung Jeffamine<sup>®</sup> D-230, Jeffamine<sup>®</sup> D-400, Jeffamine<sup>®</sup> D-2000 sowie Jeffamine<sup>®</sup> ED-600, Jeffamine<sup>®</sup> ED-2003, Jeffamine<sup>®</sup> 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

10 Diisocyanaten wie Hexamethylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat, Bis-Isocyanatocyclohexyl-methan 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

15 Diamino-Polyethern zu gelangen. In diesem Fall sollte das Diamin im Überschuss eingesetzt werden.

Neben den im vorangegangenen Absatz erwähnten hydroxylfunktionellen Polyethern sind auch andere in der Polyurethanchemie üblichen Hydroxy-terminierten Bausteine wie Polycarbonatdiole, Polyesterdiole, Polyestercarbonatdiole und Polyethercarbonatdiole, die beispielsweise durch Reaktion der vorgenannten hydroxylfunktionellen Polyether sowie anderer üblicher Bausteine wie

20 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 über den oben beschriebenen Syntheseweg geeignet,

25 sofern mindestens einer der Bausteine in der Polymerkette eingebaute Polyethereinheiten enthält. 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 Hexamethylendiisocyanat und Isophorondiisocyanat und Diamine wie Ethylendiamin,

30 Hexamethyldiamin und Isophorondiamin.

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

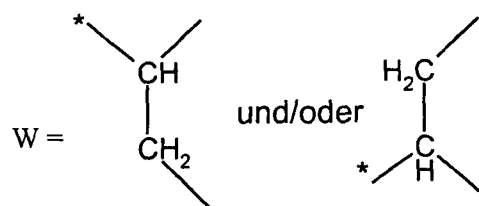
Eine weitere Möglichkeit ist auch die katalytische Aminierung der Polyether mit Ammoniak.

Selbstverständlich sind sämtliche lineare aminoterminierte 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 Mischpolyethern oder beliebigen Mischungen daraus können diese Polyurethane, Polyharnstoffe oder Polyurethanharnstoffe auch alle anderen in der Polyurethanchemie üblichen Polymer-Diole (C<sub>4</sub>-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-Butandiol-gestarteten Propylenoxid-Polyether mit Molmasse zwischen 300 und 1000 g/mol), Diamine (Hydrazinhydrat, Ethylendiamin, Hexamethyldiamin, Isophorondiamin, Bis(amino-cyclohexyl)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.

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

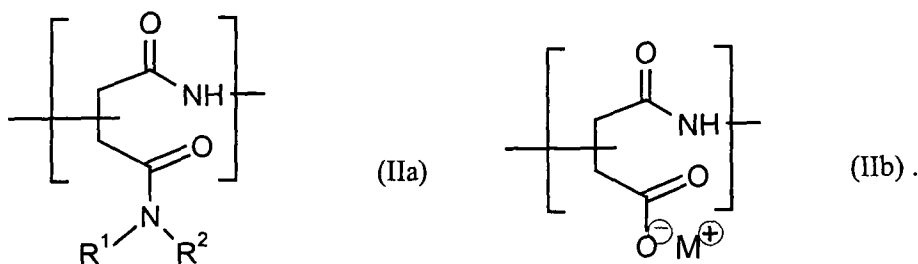
Das Prefix „Poly“ in den oben genannten Rohstoff-Bezeichnungen hat vorzugsweise einen solchen Wert, dass die entsprechenden Monoamine oder Diamine ein bevorzugtes als Zahlenmittel bestimmtes Molekulargewicht von 200 bis 4000 g/mol, bevorzugt von 400 bis 2500 g/mol besitzen.

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



gemeinsam (also beide mögliche Bedeutungen von W) 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-%.

Bevorzugte erfindungsgemäße Copolymere enthalten Struktureinheiten der Formeln (IIa) und (IIb)



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

- 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.
- 10 Diese Einheiten können in der Hauptkette enthalten sein und dienen dann vorzugsweise zur Verknüpfung der Einheiten der Formel I, Ia, Ib, II, Ila, 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
- 15 Brückengliedern eingebaut sein.

- Bevorzugte Brückenglieder V leiten sich von folgenden Polyaminen (V-1) ab: Ethylendiamin, 1,2- und 1,3-Propylendiamin, 1,6-Hexamethyldiamin, Isophorondiamin, Bis-aminocyclohexyl-methan, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Bishexamethylentriamin, Diaminocyclohexan, Xylyldiamin, Bis-3-aminopropyl-ether, Bis-Aminomethyl-tricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decan. Bevorzugt sind Diamine,
- 20 insbesondere Ethylendiamin und Propylendiamin, Isophorondiamin, Hexamethyldiamin.

- 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-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, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Naphthalin-1,2-dicarbonsäure. Bevorzugt sind Dicarbonsäuren, insbesondere Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure.
- 25

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.

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

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 bevorzugt  
10 (Co)Polymere der Komponente in deren Hauptkette eingebaut.

Als Endgruppen besitzen die bevorzugten (Co)Polymere der Komponente A) 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  
15 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-, CONH<sub>2</sub>- und NH<sub>2</sub>-Gruppen, sowie Reste, die sich von Asparaginsäure und deren Derivaten ableiten. Bevorzugte Endgruppen sind beispielsweise Hydroxy, Amino, Carboxyl und dessen Salze,  
20 Carbonsäureamid, N-substituiertes Maleinimid, N-substituiertes Asparaginsäureamid, Methyl, Ethyl, Butyl, Methoxy, Ethoxy, Butoxy, Butylamino, Hexylamino, Decylamino, Dodecylamino, Tetradecylamino, Hexadecylamino, Octadecylamino, Eicosanylamin, N-Methyl-N-octadecylamino, Bis(octadecyl)amino, Benzylamino und 2-Hydroxy-ethylamino.

Besonders bevorzugt sind gegebenenfalls polyethermodifizierte Copolymere mit einem als  
25 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.

30. Bevorzugt sind solche Copolymere der Komponente A), die 10 bis 90 Gew.-%, insbesondere 30 bis 80 Gew.-% an Struktureinheiten der Formel I enthalten, jeweils bezogen auf das Copolymer.

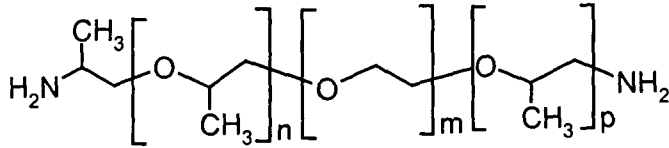
Bevorzugt besteht das Copolymer der Komponente A) zu mehr als 95 Gew.-%, insbesondere zu mehr als 98 Gew.-% aus den Struktureinheiten der Formel I, Ia, gegebenenfalls den Polyethereinheiten und gegebenenfalls zweiwertigen Brückengliedern.

In einer besonderen Ausführungsform – nachfolgend als A1 bezeichnet – besteht das Copolymer der Komponente A) zu mehr als 95 Gew.-%, insbesondere zu mehr als 98 Gew.-% aus  
5 Struktureinheiten der Formel I und gegebenenfalls Polyethereinheiten, wobei

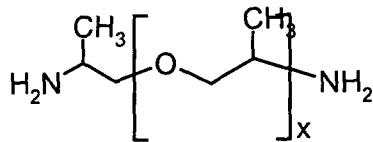
- i) 50 bis 100 Mol-%, insbesondere 70 bis 100 Mol-%, bezogen auf die Summe dieser beiden Einheiten, auf Struktureinheiten der Formel I entfallen, wovon wenigstens 5 Mol-%, insbesondere 5 bis 35 Mol-%, bezogen auf die Einheiten der Formel I, solche der Formel  
10 Ia, insbesondere der Formel Ib entsprechen, und
- ii) 0 bis 50 Mol-%, vorzugsweise 0 bis 30 Mol-%, bezogen auf die Summe dieser beiden Einheiten, auf Polyethereinheiten mit einem mittleren Molekulargewicht von 200 bis 6000 g/mol entfallen.

In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform A1 steht der Rest  $-NR^3R^4$  in Formel Ia, insbesondere Ib für Reste, die sich von folgenden Aminen  $HNR^3R^4$  ableiten: Dodecylamin, Tetracyclamin, Hexacyclamin, Octacyclamin, Hexacyclamin, Octacyclamin, Talgfettamin, hydriertes Talgfettamin, N-Methyl-octacyclamin, Perfluorohexyl-1H,1H,2H,2H-ethylamin, Perfluorooctyl-1H,1H,2H,2H-ethylamin, Perfluoro-decyl-1H,1H,2H,2H-ethylamin, N-Aminoethyl-N-methyl-perfluorooctylsulfonamid, verzweigte aliphatische Amine, die sich von den  
20 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-Hexyl-dodecylamin, 2-Octyl-dodecylamin, 2-Decyl-1-tetracyclamin, Dodecyl-hexacyclamin, Tetracycl-octacyclamin, Hexacycl-octacyclamin, Hexacycl-eicosanylamin sowie Aminverbindungen, die durch  
25 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-tetracyclanol, Dodecyl-hexacyclanol, Tetracycl-octacyclanol, Hexacycl-octacyclanol, Hexacycl-eicosanol mit Hexamethylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat, Xylylendiisocyanat, Cyclohexylendiisocyanat, Bis-(isocyanatocyclohexyl)methan im Molverhältnis 1:1 bis 1,5:1 und anschließende Hydrolyse der NCO-Gruppen oder durch Reaktion der NCO-Gruppen mit  
30 überschüssigem Diamin erhalten werden, oder Gemische der vorgenannten Amine  $HNR^3R^4$ .

In einer besonderen Ausführungsform A1 enthält das Copolymer der Komponente A) 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	$m = 38.7$	$n + p = 6,0$

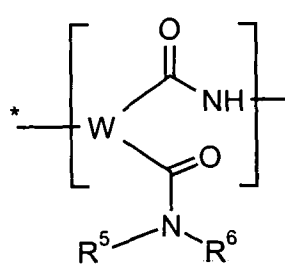


Jeffamine D-230:	Molmasse ca. 230 g/mol	$x = 2 - 3$
Jeffamine D-400:	Molmasse ca. 400 g/mol	$x = 5 - 6$
Jeffamine D-2000:	Molmasse ca. 2000 g/mol	$x = \text{ca. } 33$
Jeffamine D-4000:	Molmasse ca. 4000 g/mol	$x = \text{ca. } 68$

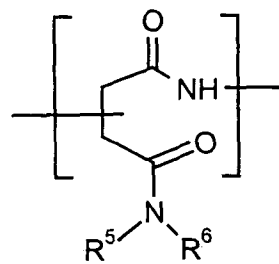
ableiten.

In einer ebenfalls besonderen Ausführungsform – nachfolgend als A2 bezeichnet – besteht das Copolymer der Komponente A) zu mehr als 95 Gew.-%, insbesondere zu mehr als 98 Gew.-% aus Struktureinheiten der Formel I, wovon

- i) wenigstens 5 Mol-%, insbesondere 5 bis 50 Mol-%, bezogen auf die Struktureinheiten der Formel I, der Formel Ia, insbesondere Ib entsprechen und
- ii) wenigstens 1 Mol-%, insbesondere 1 bis 50 Mol-%, bezogen auf die Einheiten der Formel I, der Formel Ic, insbesondere der Formel Id entsprechen



(Ic),



(Id),

worin



W die oben angegebene Bedeutung besitzt,

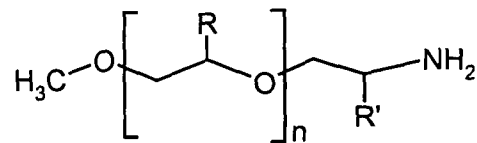
R<sup>5</sup> für einen mehr als zwei Ethergruppen, die von C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylenoxid-Einheiten abgeleitet sind, enthaltenden Rest steht, der gegebenenfalls durch Urethan-, Carbonat-, Harnstoff-, Biuret-, Allophanat, Isocyanat-, Alkylen-, Cycloalkylen- oder Aralkylen-Gruppen unterbrochen ist und

R<sup>6</sup> für Wasserstoff steht oder die Bedeutung von R<sup>5</sup> besitzt.

In einer bevorzugten Ausführungsform A2 hat der Rest -NR<sup>3</sup>R<sup>4</sup> in Formel Ia, insbesondere Ib die gleiche Bedeutung wie für die Ausführungsform A1 oben angegeben.

In einer bevorzugten Ausführungsform A2 leitet sich der Rest -NR<sup>5</sup>R<sup>6</sup> von Aminen der Formeln HNR<sup>5</sup>R<sup>6</sup> ab, die den obengenannten monofunktionellen Amino-Polyethern entsprechen, insbesondere von primären Amino-Polyethern.

Besonders bevorzugt sind Polyethereinheiten der Komponenten ii), die sich von folgenden Monoaminen ableiten:



15 worin

R für H oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, insbesondere für H oder CH<sub>3</sub> steht,

R' H oder CH<sub>3</sub> bedeutet und

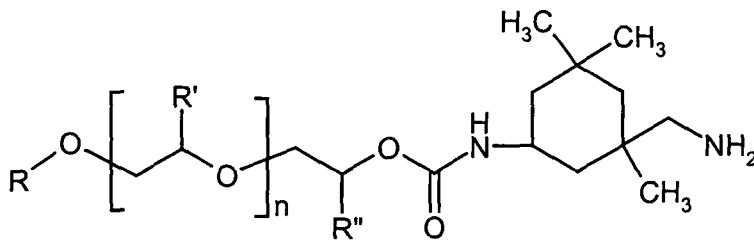
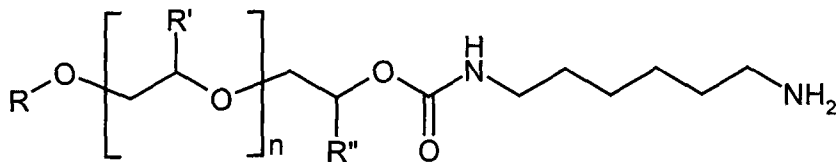
n eine Zahl von 5 bis 50 bedeutet, insbesondere

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

20

sowie monofunktionelle Polyethereinheiten, welche durch Reaktion von Hexamethyldiisocyanat, Isophorondiisocyanat, Bis(4-isocyanatohexyl)-methan, Toluylendiisocyanat, Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat, Diphenylmethan-2,4'-diisocyanat, Xylylen-diisocyanat, Isocyanurat-, Uretdion,

Allophanat-, Harnstoffgruppen enthaltenden Oligomeren der oben genannten Diisocyanate mit monofunktionellen hydroxylterminierten Polyethern, wobei letztere durch Alkoxylierung von monofunktionellen Starteralkoholen wie Methanol, Ethanol, Butanol mit Ethenoxid, Propenoxid oder Gemischen 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-Hexamethylen-  
 5 diamin, Isophorondiamin, Bis(aminocyclohexyl)methan zum monofunktionellen Polyetheramin entstehen, wie z.B.



10

worin

R, R' und n die oben genannte Bedeutung besitzen

und

R' für H oder CH<sub>3</sub> steht.

15 Ganz besonders bevorzugt sind solche Polyasparaginsäurederivate, insbesondere Polyasparaginsäureamide der Komponente A), die keine Polyethergruppen enthalten.

Ganz besonders bevorzugte Komponenten A) sind beispielsweise Polyasparaginsäure und deren Salze mit Natrium, Kalium, Ammonium und Aminen und Alkanolaminen als Gegenion.

20 Ganz besonders bevorzugte Komponenten A) sind hydrophob modifizierte Polyasparaginsäurederivate, insbesondere die Amid-Derivate, die durch Einbau von Alkylresten mit 1 bis 60 C-Atomen, insbesondere Alkylresten mit 8 bis 30 C-Atomen und gegebenenfalls Polyethereinheiten in das Polyasparaginsäure-Polymer erhältlich sind, wie oben in den Ausführungsformen A1 und A2 beschrieben. Solche Produkte sind beispielsweise aus der EP-A 842 300 und EP-A 1 518 881 bekannt.

Besonders bevorzugt sind hydrophob modifizierte Polyasparaginsäure-Derivate, insbesondere hydrophob modifizierte Ester oder Amide der Polyasparaginsäure, wie sie beispielsweise in der DE-A 195 28 782 beschrieben sind.

Die Polyasparaginsäurederivate der Komponente A) können auch in der in EP-A 1 518 881  
5 beschriebenen Weise oder in analoger Weise hergestellt werden.

Bevorzugte polyethermodifizierte Polyasparaginsäurederivate der Komponente A) nach Ausführungsform A1 besitzen als Gewichtsmittel durch Gelpermeationschromatographie (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  
10 oder statistisch verteilt angeordnet.

Die Polyasparaginsäurederivate der Komponente A) können auch Verzweigungsstellen enthalten, die zum Beispiel im Falle von Maleinsäureanhydrid durch Einbau von Iminodisuccinatresten oder durch Einbau von Nitrilo-trisuccinatresten oder bei Mitverwendung von Tri- bzw. Tetracarbonsäuren oder durch Michael-Addition von Polyaminen an die Doppelbindung von Maleinsäureimid-Endgruppen und  
15 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 allerdings weniger bevorzugt. Im Falle verzweigter Strukturen sind solche Copolymere bevorzugt, die einen Anteil < 5 Mol % (bezogen auf Struktur-  
einheiten I) an verzweigten Strukturen aufweisen, um eine ausreichende Löslichkeit oder Mischbarkeit  
20 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  
25 zum Beispiel Butylamin, Dibutylamin, Aminoethanol, Hexylamin, Dodecylamin, Hexadecylamin, Octadecylamin, Octadecenylamin, sowie die oben genannten monofunktionellen Polyetheramine.

Die gegebenenfalls polyethermodifizierten Polyasparaginsäurederivate der Komponente A), insbesondere Polyasparaginsäureamide, sind vorzugsweise selbstdispersierend. Es können aber auch externe Dispergatoren verwendet werden; als solche kommen prinzipiell kationische, anionische und  
30 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.

Bevorzugte Dispergatoren umfassen beispielsweise  $C_8$ - $C_{18}$ -n-Alkylsulfate,  $C_8$ - $C_{18}$ -n-Alkylbenzolsulfonate,  $C_8$ - $C_{18}$ -n-Alkyl-trimethyl-ammoniumsalze, n-Di- $C_8$ - $C_{18}$ -alkyl-dimethyl-ammoniumsalze,  $C_8$ - $C_{18}$ -n-Alkyl-carboxylate,  $C_8$ - $C_{18}$ -n-Alkyl-dimethylaminoxide,  $C_8$ - $C_{18}$ -n-Alkyl-dimethyl-

phosphinoxide und - vorzugsweise - Oligoethylenglykol-mono-C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-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-C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub>-alkylether mit durchschnittlich 4 bis 12 Ethoxygruppen pro Molekül, insbesondere  
5 Oligoethylenglykol-mono-C<sub>12</sub>-alkylether mit durchschnittlich 8 Ethoxygruppen pro Molekül.

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 Um-  
10 setzungsprodukte 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.

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

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  
20 Dispergatorlösung zu dispergieren.

Der Dispergatorgehalt beträgt im Allgemeinen nicht mehr als 30, vorzugsweise 3 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die wässrige Dispersion der Komponente A) .

Der Festgehalt der Dispersionen der Komponente A) beträgt vorzugsweise 5 bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 40 Gew.-%. Die mittlere Teilchengröße der dispergierten Polyasparaginsäureamide  
25 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.

Für die Anwendung in der Beschichtung kann es vorteilhaft sein, die Teilchengröße der dispersen Phase zu verringern. Dazu kann eine bereits erhaltene Voremulsion unter hohem Schergefälle in  
30 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.

Weiterhin ist es im Rahmen der Erfindung vorteilhaft, die erhaltenen Dispersionen (Komponente A) 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  
5 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  
10 Natriumhydrogensulfid-Lösung, oder peroxid-zersetzende Enzymformulierungen auf Basis von Oxidoreduktasen wie beispielsweise BAYREDUKT® EPK (Produkt der LANXESS Deutschland GmbH). Die Zersetzung von Resten des Oxidationsmittels wird vorteilhaft bei Temperaturen zwischen 20 und 45°C im pH-Bereich zwischen 5 und 8 durchgeführt.

Geeignete Polysiloxane der Komponente B) sind an sich bekannt und im Handel erhältlich.

Für die erfindungsgemäßen Mischungen eignen sich als Komponenten B) vor allem lineare oder  
15 verzweigte Polysiloxane, die überwiegend mit ggf. durch Fluoratome substituierten und / oder durch Heteroatome unterbrochenen C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl-, Aryl- und Aralkyl-Resten substituierte Si-Atome enthalten.

Das Grundgerüst der Siloxane kann überwiegend D-Einheiten und ggf. M-Einheiten enthalten, kann aber auch Verzweigungen durch T- und Q-Einheiten besitzen, wobei sich die  
20 Strukturelemente beliebig kombinieren lassen. Beispiele für Produkte mit T-Einheiten sind z.B. Polysilsesquioxane, die durch Hydrolyse von Trialkoxysilanen zugänglich sind.

D-Einheiten sind bei Polysiloxanen solche Wiederholungseinheiten, die zu einer linearen Polysiloxankette führen, beispielsweise der allgemeinen Formel  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{-O}-$ , bei denen die  
25 nach Abstraktion der 2 benachbarten O-Atome verbleibenden 2 Valenzen der Si-Atome durch Kohlenwasserstoffreste abgesättigt sind.

M-Einheiten sind bei Polysiloxanen solche Wiederholungseinheiten, die die Endgruppen einer linearen oder verzweigten Polysiloxankette bilden, beispielsweise der allgemeinen Formel  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{-O}-$ , bei denen die nach Abstraktion des benachbarten O-Atoms verbleibenden 3 Valenzen der Si-Atome durch Kohlenwasserstoffreste abgesättigt sind.

30 T-Einheiten sind bei Polysiloxanen solche Wiederholungseinheiten, die zu einer verzweigten Polysiloxankette führen, beispielsweise der allgemeinen Formel  $-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)-\text{O}-$ , bei denen die nach Abstraktion der 3 benachbarten O-Atome verbleibende Valenz der Si-Atome durch Kohlenwasserstoffreste abgesättigt sind.

Q-Einheiten sind bei Polysiloxanen solche Wiederholungseinheiten, die zur einer Verzweigung in einer Polysiloxankette führen, wobei das Si-Atom durch 4 Sauerstoffatome koordiniert ist.

Die Polysiloxane können beispielsweise einfache Polydialkylsiloxane mit oder ohne reaktive Gruppen an den Silicium-Einheiten (Alkoxysilan-Gruppen, Silanol-Gruppen) sein. Weiterhin  
5 eignen sich Polysiloxane mit organofunktionellen Substituenten, oder solche, die durch Polyether-Einheiten substituiert sind. Die organofunktionellen Substituenten können ladungsneutral oder ionischer Natur sein. Es können auch mehrere Substituenten in der Polysiloxankette nebeneinander vorliegen. Auch Mischungen der Polysiloxane können eingesetzt werden.

Geeignete an Si-Atome gebundene organofunktionelle Substituenten sind z.B. 3-Aminopropyl,  
10 N(2-Aminoethyl)-aminopropyl, Hydroxymethyl, Hydroxyethyl, Hydropropyl, Hydroxybutyl, Hydroxyundecyl usw. sowie die entsprechenden Alkylenoxidaddukte dieser Amino- und Hydroxyfunktionellen Polysiloxane, Carboxylgruppenhaltige Substituenten, die über beliebige Spacergruppen an die Si-Atome gebunden sein können, Epoxyalkyl, Epoxyalkoxyalkyl, Epoxycycloalkyl-alkyl, Epoxycycloalkoxyalkyl, Vinyl, Allyl, mehrere OH-Gruppen aufweisende  
15 Alkyl-Reste wie Glucosylaminoalkyl etc. Spacergruppen können zum Beispiel Alkylenreste, oder durch Ester-, Urethan-, Harnstoff, Carbonat-, Imino- oder Amidgruppen unterbrochene Alkylenreste sein.

Bevorzugte Polysiloxane kommen als wässrige Dispersionen der vorgenannten Polysiloxan-Typen zum Einsatz.

20 Besonders bevorzugt sind Polysiloxane mit einer Molmasse von 500 bis 200000 g/mol und/oder einem Polymerisationsgrad von 7 bis 2750 (SiO-Einheiten) (und/oder mit einer Viskosität, gemessen bei 25°C, von 25 bis 500000 cP bei 25°C, insbesondere 100 bis 250000 cP, vorzugsweise 1000 bis 250000).

Geeignet sind Polysiloxane, in denen die nach Abstraktion der O-Atome verbleibenden Valenzen  
25 am Si-Atom durch Kohlenwasserstoffreste abgesättigt sind. Insbesondere besitzen die Kohlenwasserstoffreste 1-60 C-Atome und können durch Heteroatome wie O, N, S und P unterbrochen sein oder durch funktionelle Gruppen wie Hydroxy, Amino, Epoxy, Isocyanato, Carbamoyl, Ureido, Alkoxycarbonyl, Trimethylsilyloxy, Carboxyl, Carboxylat, Sulfonsäure, Sulfonat, Phosphorsäure, Phosphat, Mercapto substituiert sein. Beispielhaft seien folgende  
30 Kohlenwasserstoffreste genannt: Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Cyclohexyl, Cyclohexylalkyl, Phenyl, Aralkyl, 3-Hydroxypropyl, 3-Aminopropyl, 3-Glycidoxypropyl (= 3-(1,2-Epoxy-propoxy)propyl), Epoxycyclohexyl-ethyl, N-(2-Aminoethyl)3-aminoprop-1-yl, 11-Carboxy-undec-1-yl, 2-Carboxyethyl, 2-Carboxy-propyl, Hydroxy-poly(oxyethylen)-oxy-alkyl, Alkoxy-poly(oxyethylen)-oxy-alkyl, Hydroxy-poly(oxypropylen)-oxy-alkyl, Alkoxy-

poly(oxypropylen)-oxy-alkyl usw.. Es ist auch möglich, daß die Polysiloxane mehrere Substituenten unabhängig voneinander am gleichen Kohlenwasserstoffrest tragen oder unabhängig voneinander die Substituenten an verschiedenen Kohlenwasserstoffresten entlang der Polysiloxane tragen.

- 5 Besonders bevorzugte Polysiloxane sind Polydimethylsiloxane, die überwiegend aus M-,D-,T- und Q-Einheiten aufgebaut sind und ggf. noch reaktive Kettenenden vom Typ der Silanolgruppen und der Alkoxysilylgruppen oder ggf. Hydroxy, Carboxy, Aminofunktionalisierte Alkylreste aufweisen.

10 Solche Polysiloxane die beispielsweise auch als Silicon-Emulsionen vorliegen können, sind dem Fachmann bekannt und handelsüblich.

Besonders bevorzugt sind auch die carboxylfunktionellen Polysiloxane aus der EP-A 1 108 765. Bevorzugt sind die in den Beispielen beschriebenen carboxylgruppenhaltigen Polysiloxane, die durch Umsetzung von Aminopolysiloxan-Derivaten mit Polycarbonsäureanhydriden erhalten werden und die cyanharnstoffhaltigen Polysiloxane aus der EP-A 1 263 992, die wegen der reaktiven Gruppen in der Zurichtung vorteilhaft eingesetzt werden.

Weiterhin geeignete Polysiloxane sind z.B. in der EP-A 0 757 108 (Seite 2, Zeile 36 bis 41) erwähnt.

20 Ganz besonders bevorzugt sind hochmolekulare Polysiloxan-Harze, die auch in Form von Polysiloxan-Harz-Emulsionen vorliegen können, insbesondere solche Polysiloxane mit einer Viskosität von 100 bis 200000 cSt bei 25°C, die handelsüblich sind. Beispielsweise seien genannt: Dow Corning Fluid 200 (Viskosität 60000 cP), DC 200 mit einer Viskosität von 100, 200 oder 500 cP, Dow Corning 3289 Bladder Lubricant (Viskosität 200000 cP), Dow Corning Q2-3238 Dispersible Silicone Additive .

Bevorzugte erfindungsgemäße Mischungen enthalten

- 25 - 0,5 – 70 Gew.-% Komponente A),  
- 0,5 – 70 Gew.-% Komponente B)  
- und Wasser, wobei sich die Gehaltsangaben auf den Trockenrückstand der Komponenten A) und B) beziehen.

30 Der pH-Wert der erfindungsgemäßen Mischung, insbesondere als Dispersion liegt vorzugsweise bei 4,5 bis 12, vorzugsweise im pH-Bereich von 4,5 bis 10, insbesondere bei 5 bis 8.

Besonders bevorzugt sind erfindungsgemäße Mischungen, enthaltend

5 bis 70 Gew.-%, insbesondere 5 bis 35 Gew.-%, Komponente A)

5 bis 70 Gew.-%, insbesondere 30 bis 60 Gew.-%, Komponente B)

5 bis 70 Gew.-% Wasser, insbesondere 5 bis 65 Gew.-%,

- 5 wobei sich die Gehaltsangaben der Komponenten A) und B) auf den Trockenrückstand beziehen, und der Gesamt-Trockenrückstand der Mischung 10 – 70 Gew.-%, insbesondere 20 – 70 Gew.-%, beträgt und die Mischung eine Viskosität von 50 bis 5000 mPas, insbesondere 100 bis 4000 mPas, bei 20°C und 100 s<sup>-1</sup> besitzt.

- 10 Der Trockenrückstand ist die Konzentration, die gravimetrisch erfassbar ist als Rückstand nach der Verdampfung der flüchtigen Bestandteile wie Wasser und Lösemittel.

Die Mischung besitzt im Allgemeinen eine mittlere Teilchengröße (gemessen mittels Laser-Korrelationsspektroskopie oder Ultrazentrifuge) von 30 bis 1000, vorzugsweise von 30 bis 700, und besonders bevorzugt von 50 bis 400 nm.

- 15 Die erfindungsgemäße Mischung kann noch übliche Additive enthalten, wie die bereits erwähnten Dispergatoren, Emulgatoren, pH-regulierende Zusätze (Säuren, Basen zur Einstellung eines pH-Wertes der Mischung zwischen 5 und 8), sowie ggf. übliche Materialschutzmittel, wobei diese Zusätze in einer der Komponenten A) oder B) enthalten sein können oder separat zugesetzt werden können.

- 20 Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Mischung, dadurch gekennzeichnet, dass man die Komponente A) und die Komponente B) mischt, vorzugsweise unter Scherung in der Komponente B) dispergiert und vorzugsweise den Gesamt-Trockenrückstand mit Wasser auf 10 bis 70 Gew.-% einstellt. Das Mischen, insbesondere die Dispergierung erfolgt in der Regel bei 10°C bis 150°C, gegebenenfalls unter Druck, vorzugsweise drucklos bei 15°C bis 100°C, besonders bevorzugt bei 15°C bis 70°C unter Eintrag von  
25 Scherenergie.

Es ist auch möglich, die Komponente B) in der Komponente A) zu dispergieren. Die Zugabe des von Wasser zur Einstellung des Gesamt-Trockenrückstands der Mischung kann zu Beginn, während oder am Ende der Dispergierung erfolgen.

- 30 Bevorzugt ist das Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Mischung durch Zugabe von A) zur Komponente B) unter Scherung und Zugabe von Wasser.



Als Scheraggregate eignen sich Rührer mit allgemein üblicher Geometrie, aber auch hochtourige Rührer oder Geräte mit Rotor-Stator-Prinzip, wie Dissolver, Ultra-Turrax, sowie Düsentecnologien und Hochdruckemulgiertechniken wie Homogenisatoren, Microfluidizer oder Strahldispersatoren mit Düsentecnologie. Es ist auch möglich, durch Behandlung mit Ultraschall  
5 stabile Dispersionen zu erhalten.

Die erfindungsgemäße Mischung kann mit weiteren üblichen und dem Fachmann bekannten Additiven und Hilfsstoffen zum gebrauchsfertigen Beschichtungsmittel formuliert werden.

Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung der erfindungsgemäßen Mischung zur Verringerung der Klebrigkeit von Beschichtungen von Substraten auf Basis von wässrigen  
10 Polyurethan- und/oder Polyacrylat-Dispersionen.

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von Coating-Dispersionen, die sich zur Beschichtung von Substraten, insbesondere zur Lederzurichtung eignen, dadurch gekennzeichnet, dass erfindungsgemäße Mischungen mit wenigstens einem Polyurethan- und/oder Polyacrylat-Polymer und ggf. Pigmentpasten und üblichen Zurichthilfsmitteln, die in bevorzugter  
15 Form weiter unten beschrieben sind, mischt. Bei dieser Mischung wird vorzugsweise eine homogene Mischung erhalten. Danach wird die Viskosität vorzugsweise auf die für die Applikationsart richtige Spritzviskosität von 15 bis 35 Sekunden eingestellt (Auslaufzeit im Fordbecher, Düse 4mm) und der Vernetzer eingerührt.

Die Erfindung betrifft weiterhin Coating-Dispersionen, enthaltend eine erfindungsgemäße  
20 Mischung und

C) wenigstens ein Polyurethan- und/oder Polyacrylat-Polymer.

Bevorzugte Komponenten C) sind Polyurethan-Dispersionen.

Besonders bevorzugt sind Polyurethan-Dispersionen, die aus folgenden Bausteinen erhältlich sind:

- 1) einem oder mehreren Polyisocyanaten
- 25 2) einem oder mehreren Polyolen auf Basis von Polyethern, Polyestern, Polycarbonaten, Polyester carbonaten, Polyether carbonaten mit einem Molmasse von 500 bis 12000g/mol und mit einer Funktionalität von 2
- 3) einem oder mehreren, von 2) verschiedenen Polyolen mit einer Funktionalität größer oder kleiner 2
- 30 4) kurzkettigen Polyolen mit einer Funktionalität von 1 bis 4

- 5) ionische Gruppen aufweisenden kurzkettigen Polyolen
- 6) einer oder mehreren aminofunktionellen Verbindungen, die auch ionische Gruppen tragen können,
- 7) gegebenenfalls einem Blockierungsmittel zur Verkappung noch freier Isocyanatgruppen
- 5 8) Neutralisationsmitteln und
- 9) Wasser.

Geeignete Polyisocyanate 1) sind bevorzugt Diisocyanate wie 1,6-Hexamethylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat, Bis(isocyanatocyclohexyl)methan, sowie die Di- und Trimerisate der vorgenannten Diisocyanate, die eine NCO-Funktionalität größer 2 aufweisen.

- 10 Geeignete Polyole 2) sind Polyether, wie Poly(oxypropylen)-diole, Poly(oxyethylen)-diole mit einer Molmasse von 500 bis 12000 g/mol, vorzugsweise einer Molmasse von 500 bis 4000 g/mol, besonders bevorzugt mit einer Molmasse von 500 bis 2500 g/mol, Poly(tetrahydrofuran)-diole mit einer Molmasse von 200 bis 4000 g/mol, Mischpolyether aus EO und PO sowie statistische oder Block-Copolyether vom Typ der Polytetrahydrofuran-Ethylenoxid-Copolyether, Polytetra-
- 15 hydrofuran-Propylenoxid-Copolyether, Polytetrahydrofuran-Ethylönoxid.Propylenoxid, wobei die Blöcke der Monomereinheiten untereinander unterschiedlich angeordnet sein können, das heißt eine AB-Struktur, ABA-Struktur, BAB-Struktur, A-random (B+C)-A etc aufweisen können. Solche Rohstoffe sind dem Fachmann an sich bekannt und handelsüblich.

- Geeignete Polyole 3) sind beispielsweise Polyether, die durch Umsetzung mehrwertiger Alkohole mit einer Funktionalität größer 2 wie Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Glycerin, Sorbit etc. mit
- 20 Alkylenoxiden wie Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid und Mischungen daraus erhältlich sind.

- Geeignete Polyole 4) sind lineare oder verzweigte Monoalkohole wie Ethanol, Propanol, Isopropanol, Butanol, Isobutanol, Pentanol, Hexanol, 2-Ethylhexanol, Octanol, bis zum C30-
- 25 Alkohol.

Geeignete Polyole 4) sind weiterhin Diole wie Ethandiol, Propandiol, Butandiol, Hexandiol, Bis(2-hydroxyethoxy)-benzol, Bis-2,2-[4-(2-hydroxyethoxy)-phenyl]-propan, Bis-hydroxymethyl-tricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decan.

- Geeignete Polyole 4) sind trifunktionelle Alkohole wie Trimethylolpropan, Glycerin, 1,1,1-Tris
- 30 (2-hydroxyethoxy-methyl)-propan, usw.Geeignete Polyole 4) mit einer OH-Funktionalität von 4 und höher sind beispielsweise Pentaerythrit, Sorbit, Gluconolacton, Polyglycerin etc..

Geeignete ionische Gruppen aufweisende Polyole 5) sind Dimethylolpropionsäure, Dihydroxybuttersäure, Dimethylolbuttersäure, Weinsäure, Sulfogruppen enthaltende Diole wie Addukte von Natriumdisulfit an propoxyliertes Butendiol-1,4.

Geeignete aminofunktionelle Verbindungen 6) sind Ethylendiamin, Isophorondiamin, Bis(amino-  
5 cyclohexyl)methan, N-(2-Aminoethyl)2-aminoethan-1-sulfonsäure und deren Alkali-Salze, N-(2-Aminoethyl)2-aminoethan-1-carbonsäure, Michael-Addukte von Acrylsäure an Isophorondiamin, Cyanamid, Diethylentriamin, Aminoethanol, Diethanolamin.

Geeignete Blockierungsmittel können sein Butanonoxim, Dimethylpyrazol, Pyrazol, Caprolactam, Natriumhydrogensulfit, Acetylaceton, Malonsäurediethylester.

10 Geeignete Neutralisationsmittel 8) sind beispielsweise Triethylamin, N,N-Dimethyl-aminoethanol, Tripropylamin, N-Methyl-bis(2-hydroxyethyl)-amin, Diethyl-aminoethanol, Tris(2-hydroxyethyl)amin.

Die Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-Dispersionen sind an sich bekannt.

Sie sind beispielsweise durch Schmelze-Dispergiervverfahren, Aceton-Verfahren etc. zugänglich.  
15 Eine Übersicht der Herstellungsverfahren ist zum Beispiel in Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Band E 20, Makromolekulare Chemie, G.Thieme Verlag, Stuttgart, 1987 (Seite 1659 bis 1681) beschrieben.

Besonders geeignet als filmbildende Komponente für den Einsatz in Topcoat-Formulierungen sind Polyurethan-Dispersionen, deren Filme eine Shore A-Härte über 50, insbesondere 50-100,  
20 aufweisen. Die Einstellung der Härte Shore A durch Veränderung der Reaktanden und die Einstellung der stöchiometrischen Verhältnisse der Reaktanden sowie die Reaktionsparameter zur Reaktionsführung sind dem Fachmann bekannt.

Geeignet sind auch Mischungen verschiedener Polyurethan-Dispersionen, um die gewünschte Shore-Härte A (gemessen an Filmen) von größer 50, insbesondere 50-100, und bestimmte  
25 Eigenschaften wie Zugfestigkeit, E-Modul etc., die von Lederartikel zu Lederartikel und je nach Anwendungsziel variieren können, einzustellen. Im Handel sind daher eine große Anzahl von wässrigen Polyurethan-Dispersionen für die Lederzurichtung.

Ganz besonders bevorzugt sind solche Polyurethan-Dispersionen, die keine Lösemittel wie NMP oder andere Colöser enthalten, die manchmal zur Verbesserung der Filmbildung eingesetzt werden,  
30 beispielsweise Propylenglykoldiacetat, Methoxypropylacetat, Methoxypropanol, Ethoxyethylacetat, Ethoxyethanol usw.

Geeignete Komponenten B) sind auch Polyacrylat-Dispersionen.

Die Herstellung von Polyacrylat-Dispersionen erfolgt in der Regel durch Lösungs- oder Emulsionscopolymerisation.

Diese ist beispielsweise bekannt aus: US-A 5 221 284, US-A 5 376 459.

Bevorzugte Polyacrylate besitzen ein Molekulargewicht von 10.000 bis 1.000.000 g/Mol.

5 Besonders bevorzugt sind Polyacrylat-Dispersionen, die ausgewählt aus wenigstens einem der folgenden Monomeren durch radikalische Copolymerisation erhältlich sind:

- 1) Acrylsäure und Methacrylsäure und deren Derivate der Formel  $\text{CH}_2=\text{CR}^1\text{-CO-OR}^2$ , wobei  $\text{R}^1$  für Wasserstoff oder Methyl steht und  $\text{R}^2$  für einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 40 C-Atomen steht, der auch durch Fluor, Hydroxy,  $\text{C}_{1-4}$ -Alkylamino,  $\text{C}_{1-4}$ -Alkoxy, Carbonyl-  
10 Gruppen sowie Polyethergruppen substituiert sein kann,
- 2) Acrylsäureamid, Methacrylamid und deren Derivate,
- 3) Styrol und substituierte Styrole,
- 4) Acrylnitril,
- 5) Vinylester wie Vinylacetat, Vinylpropionat und/oder
- 15 6) Ungesättigte Dicarbonsäuren wie Crotonsäure, Itaconsäure oder Maleinsäureanhydrid.

Geeignete Komponenten C) sind auch Mischungen von Polyacrylat- und Polyurethan-Dispersionen oder Dispersionen, die durch Pfropfung von Acrylatcomonomeren auf Polyurethan-Dispersionen (PUR-PAC-Hybride) erhalten werden, mit der Maßgabe, daß sie eine zur Herstellung von Topcoats ausreichende Härte Shore A aufweisen und mit üblichen Vernetzern vernetzbar oder  
20 selbstvernetzend sind.

Bevorzugte Coating-Dispersionen enthalten

- A) mindestens ein Polyasparaginsäureamid, das 50-90 mol % der Struktureinheiten der Formel IIa) und IIb), insbesondere 0-35 mol% der Struktureinheiten der Formel IIa) und 15-90 mol % der Struktureinheiten der Formel IIb), und 5-50 mol% der Struktureinheiten der Formel Ib) (besonders bevorzugt mit  $-\text{NR}_3\text{R}_4$  mit  $\text{R}_3 = \text{H}$  und  $\text{R}_4 =$  hydriertem Talgfettamin) aufweist, jeweils bezogen auf die Summe der Strukturelemente der Formel I),  
25

wobei  $\text{M}^+$  für Wasserstoff, Natrium oder Kalium und/oder den Rest eines Alkanolamins, besonders Ethanolamin, Diethanolamin, Diethylaminoethanol, Dimethylaminoethanol, Ethyldiethanolamin, Methyl-diethanolamin oder Triethanolamin steht,

- B) mindestens ein Polysiloxan mit einer Viskosität von 10000 bis 500000 mPas bei 25°C und
- C) mindestens ein wässriges Polyurethan, wobei der aus dessen wässriger Dispersion mit einer mittleren Teilchengröße von 10 bis 300 nm gebildete Film eine Shore A-Härte von 20 bis 100 aufweist und/oder mindestens ein wässriges Polyacrylat.

5 Besonders bevorzugt sind Coating-Dispersionen, enthaltend

0,5 bis 50, bevorzugt 5 bis 40, besonders bevorzugt 10 bis 30 Gew.-% der Komponente A),

0,5 bis 70, bevorzugt 5,0 bis 60, besonders bevorzugt 10 bis 50 Gew.-% der Komponente B) und

0,5 bis 40, bevorzugt 0,5 bis 30, besonders bevorzugt 1,0 bis 20 Gew.-% der Komponente C),

wobei sich die Mengen A), B) und C) jeweils auf Trockenrückstände beziehen,

10 und Wasser.

Als weitere Komponenten können Vernetzer sowie übliche Additive, insbesondere die oben genannten Additive, enthalten sein.

Bei Verwendung der Coating-Dispersionen zur Herstellung eines Topcoats erhalten die erfindungsgemäßen Coating-Dispersionen, wie oben beschrieben, vorzugsweise weitere übliche

15 Zusätze:

Beispielsweise Vernetzer, rheologische Additive (Verdicker), Verlaufshilfsmittel, Entschäumer, Entlüfter, Mattiermittel, Griffmittel, Antioxidantien und/oder Pigmente zur Nuancierung.

Vernetzer sind beispielsweise Polyisocyanate, Polyepoxide, Polyaziridine, Polycarbodiimide, Melamin-Formaldehyd-Kondensate, Organometallverbindungen (z.B. Sikkative) zur Beschleunigung oxidativ trocknender Bindersysteme und mineralische Vernetzer (wie ZnO), oder im Falle von UV-vernetzbaaren Systemen die entsprechenden Polymerisationsinitiatoren, die bei Zufuhr von Energie in Form von sichtbarem Licht oder höherenergetischer Strahlung im UV-Bereich die Polymerisation auslösen und eine Vernetzung von Bindersystemen bewirken, die polymerisierbare Gruppe enthalten. Besonders bevorzugt sind Polyisocyanate, die hydrophil modifiziert sind

20 vorzugsweise solche, die sich unter Einrühren in die Zurichtflotte bei Raumtemperatur leicht

25 homogen verteilen lassen.

Die mit einem Vernetzer aktivierten Coating-Dispersionen haben in der Regel eine Topfzeit von 1 bis 24 Stunden, vorzugsweise zwischen 1 und 12 Stunden bei Raumtemperatur und sollen nach der Aktivierung der Mischung so bald wie möglich auf das Substrat aufgebracht werden. Nach einer zu

langen Wartezeit ist die Mischung nicht ohne Einschränkungen bezüglich der erzielbaren Endeigenschaften der Beschichtung einsetzbar.

Es ist auch möglich, sog. Dual-Cure-Systeme zur Vernetzung zu verwenden. Diese Vernetzung beruht auf der Kombination verschiedener Härtungsmechanismen, z.B. die schnelle Härtung mit  
5 UV-Belichtung kombiniert mit einer langsameren Aushärtung über einen Additionsmechanismus (Epoxid-, Carbodiimid-, Aziridin- oder Isocyanat-Vernetzung).

Rheologische Additive sind beispielsweise Verdicker, um die Viskosität der Formulierung auf die richtige Spitzviskosität einzustellen. Auslaufzeiten von 10-50 Sekunden im Fordbecher mit Düse 4 mm sind bevorzugt. Geeignet sind besonders Polyacrylat-Verdicker oder nicht-ionische,  
10 assoziative Polyurethan-Verdicker.

Antioxidantien sind Additive, die der Coating-Dispersion zugesetzt werden können, um einer etwaigen Hitzevergilbung oder einer Verfärbung der Beschichtung durch übermäßige Belichtung und Bewitterung während des Gebrauchs vorzubeugen. Geeignete Hilfsmittel dieses Typs sind zum  
15 Beispiel sterisch gehinderte Phenole oder die sterisch gehinderten Amin-Lichtstabilisatoren, sog. HALS-Amine (wie Tinuvin<sup>®</sup> 765, Ciba Specialties Company).

Pigment-Masterbatches sind vorzugsweise Konzentrate, die nach Verdünnung in der Formulierung eingesetzt werden, um die Farbe der beschichteten Substrats nuancieren zu können.

Verlaufhilfsmittel sind beispielsweise spezielle polyethermodifizierte Polydimethylsiloxane wie AQUADERM<sup>®</sup> Fluid H (LANXESS Deutschland GmbH). Geeignete Polyethersiloxane sind zum  
20 Beispiel in der EP-A-0318751 (Seite 3, Zeile 28 bis Seite 4, Zeile 11) erwähnt. Weitere Polyethersiloxane sind dem Fachmann an sich bekannt und handelsüblich.

Entschäumer können zum Beispiel von der Komponente B) verschiedene siliconhaltige Entschäumer oder siliconfreie Entschäumer auf Mineralölbasis oder feste Entschäumer sein.

Mattiermittel sind von der Komponente B) verschiedene bspw. silicathaltige oder silicatifreie, auf  
25 organischen Nanopartikeln basierende Formulierungen zur Einstellung des Glanzes bzw. des Mattgrades.

Geeignete Mattiermittel sind z.B. amorphe pyrogene Kieselsäuren, sphärische Partikel auf Basis von Silicaten oder Polysilsesquioxanen. Die Silica-Partikel können als solche vorliegen oder durch eine Oberflächenbehandlung mit zum Beispiel Organosilanen modifiziert sein. Auch organische  
30 Partikel wie vernetzte oder unvernetzte käufliche Microbeads auf Polyacrylatbasis, die monodispers zugänglich sind, oder Microbeads auf Basis von Polyurethan-Fällungsdispersionen, die in der Regel eine gegenüber den Polyacrylaten etwas breitere Teilchengrößenverteilung

aufweisen, sind vorteilhaft zur Mattierung geeignet. Besonders bevorzugt sind wässrige Produkte oder Mattiermittel, die sich ohne Agglomeratbildung in der Beschichtungsformulierung direkt einarbeiten lassen oder als wässriges Konzentrat eindispersieren lassen. Es handelt sich bei den Mattiermitteln daher oftmals bereits um wässrige Formulierungen, die als Konzentrat nach Bedarf  
5 in die Zurichtformulierung (Coating-Dispersion) gegeben werden. Die darin enthaltenen Mattiermittel haben bspw. eine mittlere Teilchengröße von 5 bis 50 µm, vorzugsweise 5-25 µm.

Griffmittel sind Additive zur Einstellung eines nichtblockenden, angenehmen seidigen Oberflächengriffs oder spezieller Effekte der fertig beschichteten / zugerichteten Lederartikel. Es handelt sich dabei um Wachs-Emulsionen, spezielle für diesen Zweck entwickelte Silicon-  
10 Formulierungen oder auch fluorhaltige wässrige Dispersionen.

Besonders bevorzugte Coating-Dispersionen, vorzugsweise zur Herstellung von Automobilleder-Zurichtungen, bestehen aus folgenden Komponenten:

- A) 5-200 Gew.-Teilen Polyasparaginsäureamid A) (Einsatz als wässrige Dispersion),
- B) 10-100 Gew.-Teilen Siliconkomponente B),
- 15 C) 50-500 Gew.-Teilen Polyurethan-Dispersion und/oder Polyacrylat-Dispersion C),
- D) 10-200 Gew.-Teilen Vernetzer (Einsatz 100 %ig oder gegebenenfalls bis zu 50 % verdünnt in Lösemitteln nicht NCO-reaktiven Lösemitteln wie Propylenglykoldiacetat, Butylacetat, Ethoxyethylacetat, Methoxypropylacetat, Propylencarbonat usw.),
- E) 1-120 Gew.-Teilen Verdicker-Lösung (Einsatz nach Vorverdünnung mit Wasser im  
20 Verhältnis 1:1),
- F) 0-100 Gew.-Teilen Pigment-Paste (Einsatz als wässrig/organische Formulierung),
- G) 0,5-30 Gew.-Teilen Flow-Additiv (Verlaufshilfsmittel) (Einsatz als wässrige Formulierung),
- H) 0-500 Gew.-Teilen Mattiermittel (Einsatz als wässrige Formulierung),
- 25 I) 0-100 Gew.-Teilen Griffmittel (Einsatz 100%ig oder wässrig/organische Formulierung),
- J) 0-500 Gew.-Teilen Glanzmittel (Einsatz als Formulierung)
- K) 0 bis 300 Gew.-Teilen anderer Additive wie z.B. Füller (Einsatz als wässrige Formulierung)

L) und Wasser,

wobei sich die angegebenen Gewichtsteile auf einsatzfertige wässrige Rohstoff-Formulierung beziehen und die Summe aller Komponenten A) bis K) und Wasser so bemessen werden, dass 1000 Gewichtsteile eines spritzfertigen Topcoats entstehen.

- 5 Bevorzugte dieser Coating-Dispersionen enthalten vorzugsweise mehr als 85%, insbesondere mehr als 90%, bevorzugt mehr als 95%, besonders bevorzugt mehr als 98% der Komponenten A), B), C), D), E), F), G), H), I), J), gegebenenfalls K) und Wasser.

Es ist auch möglich, die erfindungsgemäße Komponente A) in Kombination mit anderen hydrophob modifizierten Polyacrylat-Dispersionen einzusetzen.

- 10 Es ist weiterhin möglich, Hydrophobiermittel auf Polyacrylat-Basis oder Silicon-Wirkstoffe oder fluorhaltige Copolymerisate oder andere Polyurethan-basierte Fluorcarbonharze auf Basis von handelsüblichen Bausteinen wie OH-Gruppen haltigen Perfluoralkyl-Telomerisaten einzusetzen.

Es ist aber auch möglich, andere handelsübliche Silicon-Emulsionen mit den erfindungsgemäßen Mitteln zu kombinieren.

- 15 Es ist möglich die erfindungsgemäßen Coating-Dispersionen als base-coats (Grundierung) oder für top-coats einzusetzen. Besonders bevorzugt ist der Einsatz in Topcoats. Bevorzugt erfolgt der Einsatz in Topcoats, die die oben beschriebene Zusammensetzung aufweisen.

Die Nassauftragsmenge der erfindungsgemäßen Coating-Dispersionen als Basecoats, vorzugsweise auf eine Spritzviskosität von 15 bis 30 Sekunden (gemessen im Fordbecher, Düse 4mm) eingestellt,

- 20 beträgt vorzugsweise 1 bis 10 Gramm pro Quadratfuß (sqft).

Die Nassauftragsmenge der erfindungsgemäßen Coating-Dispersionen als Topcoat, vorzugsweise auf eine Spritzviskosität von 15 bis 30 Sekunden (gemessen im Fordbecher, Düse 4mm) eingestellt, beträgt vorzugsweise 1 bis 10 Gramm pro Quadratfuß (sqft). Die Trockenauftragsmenge beträgt vorzugsweise 0,5 bis 5 g/sqft.

- 25 Als Auftragsmethoden eignen sich die üblichen Applikationstechniken wie Gießen, Spritzen, Plüsch, oder direkte und indirekte Walzenauftragsverfahren wie Roll-Coating, Reverse-Roll-Coating etc. Besonders bevorzugt ist bei der Lederzurichtung der Auftrag mittels Spritzpistolen und Spitzmaschinen.

- Nach dem Auftrag werden die Leder vorzugsweise in einer Trocknungseinrichtung z.B. einer  
30 Trockenkammer oder auf einem Transportband in einem Trockenkanal bei Temperaturen zwischen



50 und 100°C (eingestellte Temperatur an der Trocknungseinrichtung) über einen Zeitraum zwischen 1 Minute und 5 Minuten getrocknet und anschließend gestapelt.

Die Leder, die mit Zurichtformulierungen, die die erfindungsgemäßen Mischungen bzw. die Coating-Dispersionen enthalten, zugerichtet oder beschichtet wurden, sind klebfrei und lassen sich  
5 nach dem Abkühlen leicht voneinander trennen, während die Leder, die nach dem Stand der Technik hergestellt und anschließend heiß gestapelt wurden, an der Zurichtschicht aneinander kleben oder sich nur sehr schwer trennen lassen., was teilweise nur mit Beschädigung der Zurichtschichten möglich ist.

Außerdem weisen die unter Verwendung der erfindungsgemäßen Mischungen bzw. Coating-  
10 Dispersionen hergestellten Leder ein sehr hohes Echtheitsniveau auf und eignen sich daher insbesondere zur Herstellung von Automobilleder.

Die Erfindung betrifft weiterhin Leder, enthaltend die erfindungsgemäßen Mittel sowie Substrate, beschichtet mit wenigstens einer erfindungsgemäßen Mischung, oder einer erfindungsgemäßen Coating-Dispersion.

15 Als bevorzugte Substrate sind Leder, Textil, Non-woven sowie andere flexible und nicht flexible Materialien geeignet.

Die erhaltenen Leder eignen sich insbesondere zur Herstellung von Automobilleder, die besonders hohen Ansprüchen bezüglich der Echtheiten genügen müssen.

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

**Herstellungsbeispiele****Beschreibung spezieller Rohstoffe**

- Polyether 1                     $\alpha,\omega$ -Bis(2-aminopropyl)poly(oxypropylen),  
  
wie JEFFAMINE<sup>®</sup> D-2000, das eine mittlere Molmasse von ca. 2000 g/mol  
und einen N-Gehalt = 1,41 Gew.-% aufweist (Fa. Huntsman)  
5
- Polyether 2                     $\alpha$ -Methyl- $\omega$ -(2-aminopropyl)poly(oxypropylen-co-oxyethylen)  
  
wie beispielsweise JEFFAMINE<sup>®</sup> XTJ 506 (M-1000), das eine mittlere  
Molmasse von ca.1000 g/mol, EO/PO =19/3, und einen N-Gehalt = 1,36  
Gew.-% aufweist (Fa. Huntsman)  
10
- Polyether 3                     $\alpha$ -Methyl- $\omega$ -(2-aminopropyl)poly(oxypropylen-co-oxyethylen)  
  
wie JEFFAMINE<sup>®</sup> XTJ 505 (M-600), das eine mittlere Molmasse von ca.600  
g/mol, EO/PO = 1/9, und einen N-Gehalt = 2,31 Gew.-% aufweist  
(Fa. Huntsman)  
15
- Polyether 4                     $\alpha$ -Methyl- $\omega$ -(2-aminopropyl)poly(oxypropylen-co-oxyethylen) wie  
  
JEFFAMINE<sup>®</sup> XTJ 507 (M-2005), das eine mittlere Molmasse von ca. 2000  
g/mol, EO/PO = 6/39, und einen N-Gehalt = 0,69 Gew.-% aufweist  
(Fa. Huntsman).  
20

**In den Anwendungsbeispielen verwendete Hilfsmittel:**

- Pigment: hochkonzentrierte, feinteilige emulgatorfreie Pigmentdispersion mit sehr geringem Bindemittelgehalt; wie EUDERM Colors B/C-N; 20-65 % je nach Pigment, LANXESS
- 5 z.B. schwarzes Pigment: EUDERM Schwarz B-N, 23 Gew.-%
- Füllmittel: anionische Dispersion; weiches Antiklebe- und Füllmittel für wässrige Bindergrundierungen wie EUDERM Nappa Soft S; ca. 25 Gew.-%, LANXESS
- 10 Grundierhilfsmittel: anionische Dispersion - Hilfsmittel für wässrige Grundierungen zum Trockenstellen, wie EUDERM Paste DO; 52Gew.-%; LANXESS
- Polyurethan-Binder 1: aliphatische anionische Polyurethan-Dispersion mittlerer Härte, wie BAYDERM Bottom 51 UD; 35 Gew.-%; Rohm and Haas
- Polyacrylat-Binder: (Komponente C) Polyacrylat-Dispersion zur Verwendung in Topcoats wie HYDRHOLAC CL-1; ca. 37 Gew.-%, Rohm and Haas
- 15 Silicon 1: wässrige Silicon-Emulsion, Festgehalt ca. 59 Gew.-%, Griffmittel
- Verdicker: assoziativer Polyurethan-Verdicker wie Acrysol RM-1020, Festgehalt 20 Gew.-%; Rohm and Haas
- Mattiermittel: Polyurethan-Formulierung mit mattierenden Bestandteilen HYDRHOLAC UD-2; Festgehalt. 24 Gew.-%, Rohm and Haas.
- 20 Polyurethan-Binder 2: (Komponente C) harte Polyurethan-Dispersion mit hoher Lichtechtheit für Topcoats mit guten physikalischen Eigenschaften, wie BAYDERM Finish 61 UD; Festgehalt ca. 40 Gew.-%; Rohm and Haas.
- 25 Vernetzer: wasserdispergierbares Polyisocyanat mit einem NCO-Gehalt von 8,5 Gew.-%, als 50%ige Lösung in Propylenglykoldiacetat, wie beispielsweise AQUADERM XL 50
- Verlaufshilfsmittel: auf Siliconbasis; 100 Gew.-%: AQUADERM Fluid H, LANXESS.

**HERSTELLUNGSBEISPIELE****Beispiel 1** (Komponente A)

**Molverhältnis MSA : Polyether 1 : NH<sub>3</sub> : hydriertes Talgfettamin = 1 : 0,1 : 1 : 0,25**

- 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.
- 10 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.

- Bei 140°C werden unter Stickstoff 168,5 g (0,625 mol) geschmolzenes hydriertes Talgfettamin (C<sub>16</sub> / C<sub>18</sub>-Alkylamin-Gemisch mit primären Aminogruppen) 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 einer wässrigen Entschäumer-Zubereitung zugegeben. Bei reduzierter Rührgeschwindigkeit werden 100,0 g Wasserstoffperoxid 35 % innerhalb von 20 Minuten bei 60-70°C zudosiert. Es wird 4 Stunden bei 65°C gerührt und anschließend auf 30-38°C abgekühlt. Bei 30-38°C werden 1,0 g Entschäumer und anschließend 3,0 g eines Reduktionsmittels in 2 Portionen zugegeben. Es wird 3 Stunden bei 35°C nachgerührt, unter 30°C abgekühlt und über ein 100 µm-Filter abgefüllt.

- 25 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<sup>-1</sup>
- 30 mittlere Teilchengröße: d<sub>50</sub> = 140 nm (Coulter LS 230) (??)

Mw (GPC) 11200 g/mol

## **Beispiel 2** (Komponente A)

### **2.1. Herstellung des Vorprodukts**

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

Analog zu den Bedingungen von Beispiel 1 wird ein Vorprodukt 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. Danach wird 1  
10 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) hydriertes Talgfettamin (C<sub>16</sub> / C<sub>18</sub>-Alkylamin-Gemisch mit primären  
Aminogruppen), 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  
15 zerkleinert wird. Äquivalentgewicht, bezogen auf Monomereinheit Maleinsäureanhydrid = 218,9 g  
(1 mol MSA entspricht = 218,9 g Vorprodukt).

### **2.2. Umsetzung des Vorprodukts aus Abschnitt 2.1.**

**Molverhältnis MSA : NH<sub>3</sub> : Fettamin : Polyether 2 = 1 : 1,2 : 0,15 : 0,35**

109,45 g des unter 2.1. beschriebenen Vorprodukts (0,5 mol) werden bei 140°C vorgelegt. Dann  
20 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 Entschäumer werden  
25 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 Entschäumer  
und 1,5 g eines Reduktionsmittels 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 <sup>-1</sup> , 20°C)

5

**Beispiel 3:** (Komponente A)**Molverhältnis MSA : NH<sub>3</sub> : Fettamin : Polyether 3 = 1 : 1,2 : 0,15 : 0,15**

Analog zu Beispiel 2, Abschnitt 2.2. werden 109,45 g des unter Beispiel 2, Abschnitt 2.1. beschriebenen Vorprodukts (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. Bei 35°C werden 0,2 g Entschäumer anschließend 1,5 g eines Reduktionsmittels 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.)
20 Viskosität:	ca. 80 mPas (100 s <sup>-1</sup> , 20°C)

25

**Beispiel 4** (Komponente A)**4.1. Herstellung des Vorprodukts :**

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

Analog zum Vorprodukt (siehe Beispiel 2, Abschnitt 2.1) wird ein Vorprodukt hergestellt, mit der Änderung, dass 337,0 g (1,25 mol) hydriertes Talgfettamin (C<sub>16</sub> / C<sub>18</sub>-Alkylamin-Gemisch mit primären Aminogruppen), das zuvor bei 80°C geschmolzen wurde, eingesetzt werden. Die  
 5 Reaktionszeit beträgt 3 Stunden bei 140°C. 1229,3 g rotbraune Schmelze werden ausgetragen und nach Abkühlen zerkleinert.

Äquivalentgewicht Vorprodukt B, bezogen auf Monomereinheit Maleinsäureanhydrid = 245,86g (1 mol MSA = 245,86g Vorprodukt).

**4.2. Umsetzung des Vorprodukts aus Abschnitt 4.1.****10 Molverhältnis MSA : NH<sub>3</sub> : Fettamin : Polyether 2 = 1 : 1,2 : 0,25 : 0,15**

Zu 122,9 g des unter Beispiel 4, Abschnitt 4.1. beschriebenen Vorprodukts (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 ver-  
 15 rührt 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 Entschäumer 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 Entschäumer und dann 1,5 g eines Reduktionsmittels in 2  
 20 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<sup>-1</sup>, 20°C)

25

**Beispiel 5: (Komponente A)**

**Molverhältnis MSA : NH<sub>3</sub> : Fettamin : Polyether 2 : primär/tert.Amin**

= 1 : 1,2 : 0,25 : 0,25 : 0,25

Zu 122,9 g des unter Beispiel 4, Abschnitt 4.1. beschriebenen Vorprodukts (0,5 mol) werden 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 Entschäumer und anschließend in 1,5 g eines Reduktionsmittels 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.)  
 15 Viskosität (20°): ca. 30 mPas (100 s<sup>-1</sup>, 20°C)

**Beispiel 6:** (Komponente A)

**Molverhältnis MSA : NH<sub>3</sub> : Fettamin : Polyether 4 = 1 : 1,2 : 0,25 : 0,225**

Zu 122,9 g des unter Beispiel 4, Abschnitt 4.1. beschriebenen Vorprodukts (0,5 mol) werden 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 Entschäumer und anschließend 1,5 g eines Reduktionsmittels 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  
 30 pH-Wert: 7,24 (verdünnt 1 : 4 (c=20%), potentiom.)



mittl. Teilchengröße: 119 nm

### Beispiel 7: (Komponente A)

#### 7.1. Herstellung des Vorprodukts

5 **Molverhältnis MSA / Trimellithsäureanhydrid : NH<sub>3</sub> : Fettamin = 0,83/0,17 : 1,25 : 0,208**

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  
10 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.

Unter Stickstoff werden bei 140°C 202,2 g (0,75 mol) einer 80°C warmen Schmelze von hydriertem Talgfettamin (C<sub>16</sub> / C<sub>18</sub>-Alkylamin-Gemisch mit primären Aminogruppen) zugegeben. Der  
15 Ansatz wird 7,5 Stunden bei 140°C gerührt. Man erhält 872,8 g rotbraune Schmelze, die ausgetragen und nach dem Abkühlen zerkleinert wird.

Äquivalentgewicht Vorprodukt, bezogen auf Monomereinheit Maleinsäureanhydrid = 290,9 g. (1 mol MSA = 290,9 g Vorprodukt).

#### 7.2. Umsetzung des Vorprodukts aus Abschnitt 7.1.

20 **Molverhältnis MSA / Trimellithsäureanhydrid : NH<sub>3</sub> : Fettamin : Polyether 2 = 0,83/0,17 : 1,25 : 0,208 : 0,1245**

145,15 g des unter Beispiel 7, Abschnitt 7.1 beschriebenen Vorprodukts (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  
25 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 Entschäumer 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  
30 nachgerührt. Nach Abkühlen auf 35°C werden 0,25 g Entschäumer und dann 1,5 g eines

Reduktionsmittels 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
5 pH-Wert:	5,62 (verdünnt 1 : 4 (c=20 %), potentiom.)
Viskosität (20°):	148 mPas (100 s <sup>-1</sup> , 20°C)
mittlere Teilchengröße:	292 nm

### Beispiel 8 (Komponente A)

#### 10 **Molverhältnis MSA : Polyether 1 : NH<sub>3</sub> : Fettamin : Polyether 2 = 1 : 0,05 : 1,0 : 0,25 : 0,5**

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) Ammoniak-

15 wasser 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

20 erhalten. Bei 140°C werden unter Stickstoff 33,7 g (0,125 mol) hydriertes Talgfettamin (C<sub>16</sub> / C<sub>18</sub>-Alkylamin-Gemisch mit primären Aminogruppen), 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

25 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 Entschäumer und 3,0 g eines Reduktionsmittels 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.-%

5 Aspekt: dunkelbraune Lösung

pH-Wert: 7,79 (verdünnt 1 : 4 (c=20 %), potentiom.)

### **Beispiel 9** (Komponente A)

**Molverhältnis MSA : NH<sub>3</sub> : hydriertes Talgfettamin = 1 : 1,1 : 0,25**

10 In einem Rührreaktor werden 265,0 g Diethylenglykol vorgelegt. Bei Raumtemperatur werden unter Rühren 332,5 g Maleinsäureanhydrid (3,39 mol) eingetragen und die Mischung auf 55°C erwärmt. Anschließend werden bei 55°C unter Kühlung 277,2 g (4,08 mol NH<sub>3</sub>) Ammoniakwasser (25%ig) zudosiert, so dass die Temperatur im Bereich 50 bis 60°C bleibt. Nach beendeter Zugabe wird 1 Stunde bei 70°C nachgerührt. Der Reaktor wird anschließend schrittweise bis 200 mbar  
15 evakuiert und unter gleichzeitigem Abdestillieren von Wasser erhitzt, bis eine Sumpftemperatur von 130-140°C erreicht wird und kein Reaktionswasser mehr übergeht.

Bei 140°C werden unter Stickstoff 228,8 g (0,85 mol) geschmolzenes hydriertes Talgfettamin (C<sub>16</sub> / C<sub>18</sub>-Alkylamin-Gemisch mit primären Aminogruppen) zugegeben und 6 Stunden bei 140°C gehalten. Dann wird abgekühlt und bei 130°C 57,2 g Ölsäure zugegeben, 15 Minuten nachgerührt. Unter  
20 weiterer Kühlung wird beginnend bei 120°C und höchster Rührstufe eine Lösung aus 900 g Wasser und 24,6 g Ethanolamin innerhalb von 45 Minuten zudosiert. Bei 60°C werden 3 g Entschäumer zugegeben und anschließend 53,5 g 50%ige Natronlauge. Man erhält eine hellbraune Dispersion. Bei reduzierter Rührgeschwindigkeit werden 80,0 g Wasserstoffperoxid 35 % innerhalb von 60 Minuten bei 60-70°C zudosiert. Es wird 3 Stunden bei 65°C gerührt und anschließend auf 30°C  
25 abgekühlt. Bei 30-38°C werden 0,4 g Entschäumer und anschließend 10,0 g eines Reduktionsmittels portionsweise zugegeben. Dann wird noch 1 Stunden bei 35°C nachgerührt, auf Raumtemperatur abgekühlt und über ein 100 µm-Filter abgefüllt.

Feststoffgehalt: 34,5 Gew.-%

Aspekt: hellgelbe Dispersion

30 pH-Wert: 6,8 (verdünnt 1 : 4 (c=20 %), potentiometrisch)

Viskosität (20°):	150 mPas bei 20°C, D = 100 sec <sup>-1</sup>
mittlere Teilchengröße:	d <sub>50</sub> = 180 nm (Coulter LS 230)
Mw (GPC)	4500-6000 g/mol

## 5 Herstellungsbeispiel 10

### **Herstellung einer erfindungsgemäßen Mischung aus Komponente A) und B)**

60 Gewichtsteile eines hochmolekularen Siliconharzes (Dow Corning 3289, Silicon-Gehalt: 80%) (Komponente B), werden bei Raumtemperatur vorgelegt. 32,5 Gewichtsteile des Produkts aus Herstellungsbeispiel 9, das als wässrige Dispersion vorliegt (Komponente A), werden bei 10 Raumtemperatur zugegeben und unter schnellem Rühren eindispersiert, wobei die Temperatur auf ca. 40°C ansteigt. Die Mischung wird nach beendeter Zugabe noch 1 Stunde nachgerührt, wobei eine homogene Mischung erhalten wird. Danach wird mit 7,5 Gewichtsteilen Wasser auf einen Festgehalt von 60 Gew.-% eingestellt und auf Raumtemperatur abgekühlt.

## 15 ANWENDUNGSBEISPIELE zur Lederbehandlung

Die aufgeführten Beispiele sollen die Erfindung erläutern, aber keineswegs einschränken. Alle Mengenangaben beziehen sich jeweils auf 1000 Teile.

### **Beschreibung der allgemeinen Arbeitsweise bei der Zurichtung:**

#### 20 Applikation der Grundierung (base-coat):

Als Ausgangsmaterial diente ein Crust (hergestellt aus Rinder- Wet blue) der Stärke 1,0 – 1,2 mm.

Vor dem Auftrag der Grundierung wird das Leder im Crustzustand im Millfaß für 6 Stunden vorgemillt und danach noch auf einer Stollmaschine gestollt.

Die grundierten Leder, die man mit einer Auftragsmenge von 3 - 4 g/sqft nass 2 mal spritzt, 25 wurden nach jedem Auftrag bei einer Temperatur von 90°C 2 Minuten getrocknet.

Danach wurden die Leder für 4 Stunden auf einen Bock gelegt und dann für 6 Stunden im Millfaß gemillt.

Applikation des Topcoats:

Es wurden zunächst die Topcoat-Formulierungen gemäß nachstehender Tabelle durch Verrühren der Komponenten in der angegebenen Reihenfolge hergestellt. Der Vernetzer wurde zum Schluss zugegeben und die Spritzviskosität durch Zugabe von Verdicker und Wasser eingestellt. Die so erhaltenen Mischungen haben eine Topfzeit von ca. 4 Stunden und wurden sofort nach der Herstellung auf den entsprechend grundierten Crust gespritzt (2 Kreuze, Auftragsmenge trocken: 0.6-0.7 g/qfs (g/sqft) (Airless-Spritzpistole) und bei einer Temperatur von 100°C 2 Minuten getrocknet.

Die Klebrigkeit der Zurichtung direkt nach der Trocknung wurde wie folgt bestimmt und bewertet. Nach der Trocknung lässt man die Leder abkühlen und testet die vorläufige Klebrigkeit durch Andrücken von Narbenseite auf Narbenseite, wobei man hört oder fühlt, wie sich das Leder langsam oder schnell voneinander entfaltet.

Die erhaltenen Leder wurden konditioniert, Prüflinge ausgestanzt, die nach folgenden Methoden bewertet wurden:

## 15 a) Klebrigkeit

Zwei Lederstücke (6 cm x 4 cm) werden mit Narben auf Narben zusammengelegt und in der Mitte zusammengefaltet. Danach legt man die Probe auf eine Glasplatte, bedeckt man Probe zusätzlich mit einer Glasplatte und stellt ein

1 kg-Gewicht auf die gesamte Anordnung. Dann nimmt man die mit dem Gewicht versehene Probe und stellt sie für 1 Stunde in einen Umlufttrockenschrank, der bei einer Temperatur von 80°C gehalten wird.

Nach 1 Stunde holt man die Probe heraus und lässt 10 min ohne Gewicht abkühlen. Anschliessend bestimmt man die Klebrigkeit, indem man die zwei Endstücke von den Proben mit den Fingern auseinanderzieht. Bestimmt wird, ob die Lederstücke sich einfach trennen lassen, ob sie sich weniger einfach trennen lassen oder ob sie sehr schwer trennbar sind.

## b) Knickbeständigkeit der Leder trocken / naß (Bally-Flexometer))

100000 Knickungen, trockene Lederprüflinge,

Es wurde visuell die Beschädigung nach dieser Anzahl von Knickungen bewertet.

20000 Knickungen, nasse Lederprüflinge. Es wurde visuell die Beschädigung nach dieser Anzahl von Knickungen bewertet.

## c) Nass-Reibecktheit (Veslic-Nassreibtester)

Lederprüflinge der Größe 20x10 mm wurden in den Nassreibtester eingespannt und ein Filz mit einer Auflage-Last von 50 N mit einer definierten Vorschub-Geschwindigkeit 500 mal über die Probe bewegt und nach Ende des Tests die Beschädigung der Zurichtschicht und die Anfärbung des Filzes visuell bewertet.

Bewertet wurden folgende Varianten:

trockenes Leder, trockener Filz,

trockenes Leder, nasser Filz (mit Wasser feucht gehalten),

nasses Leder, nasser Filz (mit Wasser feucht gehalten),

10 Leder trocken, Filz mit alkalischer Schweißlösung getränkt,

Leder trocken, Filz mit Benzin getränkt.

## d) Haftfestigkeit (Methode)

Die Prüflinge wurden mit der Fleischseite mittels Kontaktkleber (Loctite 454) auf eine starre Stahl-Unterlage aufgeklebt. Dann wurde ein selbstklebendes Tape auf die Zurichtung geklebt und 24 Stunden mit einem Auflagegewicht von 5 kg bei 20°C belastet. Danach wurde das Klebeband abgezogen und die Kraft gemessen, die zum Abreißen des Tapes erforderlich ist. Außerdem wird die Beschädigung der Zurichtung bewertet. Im Idealfall reißt die gesamte Zurichtung unter Beschädigung des Narbens ab, d.h. es wird die Reißfestigkeit des Leders in z-Richtung nahezu erreicht.

## e) Abriebfestigkeit (Taber)

Dieser Test wird gemäß DIN EN 14327 durchgeführt.

## f) Hitzevergilbung

Eine Lederprobe 2cm x 2cm wird aus einer Lederprobe von 5cm x 5cm ausgestanzt, damit dieser als Vergleich dient. Man legt die Lederprobe (2cm x 2cm) bei 120°C für 24 Std. in einen Umlufttrockenschrank. Nach der Prüfung wird diese Probe mit der größeren Probe mit dem Graumaßstab beurteilt, um den Vergilbungsgrad zu bewerten.

**Anwendungsbeispiele 1 und 2**

Beispiel 1 (= Vergleichsbeispiel).

Beispiel 2 (= erfindungsgemäß)

Als Ausgangsmaterial wurde ein Automobilnappa – Crust mit einer Dicke von 1,0 – 1,2 mm  
5 verwendet.

In der folgenden Tabelle sind die Formulierungen für die Spritzgrundierung und für die beiden anschließend mit Spritzpistole applizierten Topcoats wiedergegeben.

<b>Verwendete Produkte</b>	<b>Basecoat Schwarz</b>	<b><u>Anwendungs- beispiel 1</u> Topcoat Schwarz</b>	<b><u>Anwendungs- beispiel 2</u> Topcoat Schwarz</b>
Pigment (schwarz)	120	30	30
Füllmittel	200		
Grundierhilfsmittel	30		
Wasser	80	150	150
Polyurethan-Binder 1	290		
Acrylat-Binder	250		
Produkt aus Herstellungsbeispiel 10			70
Silicon 1		70	
Verdicker , 1:1 verdünnt mit Wasser	20	30	30
Mattiermittel		350	350
Polyurethan-Binder 2		220	220
Vernetzer		140	140
Verlaufshilfsmittel		10	10
Viskosität der spritzfertigen Formulierung (Auslaufzeit im Ford-DIN Becher, Düse mit d=4 mm)	23s	26s	26s





Aus den physikalischen Prüfergebnisse kann man entnehmen, dass zwischen den Ledern aus Anwendungsbeispielen 1 und 2 keine gravierenden Unterschiede zu erkennen sind.

Der einzige Unterschied ist im Klebrigkeitstest wahrzunehmen. Man sieht, dass der Topcoat aus Anwendungsbeispiel 2 mit der erfindungsgemäßen Mischung aus Herstellungsbeispiel 10 eine  
5 deutlich geringere Klebrigkeit besitzt als der Vergleichs-Topcoat mit herkömmlichem Silicon gemäß Anwendungsbeispiel 1.

### Anwendungsbeispiele 3 bis 5

Herstellung eines Autopolsterleders – Überprüfung der Vergilbungstest und physikalische Eigenschaften

10 Als Ausgangsmaterial wurde ein Automobil – Crust mit einer Dicke von 1,0-1,2mm verwendet.

In der folgenden Tabelle sind die Formulierungen der auf die 3 Crust aufgetragenen Spritzgrundierung und für die jeweils anschließend mittels Spritzpistole applizierten Topcoats wiedergegeben.

Verwendete Produkte	Basecoat Grau	Anwendungs- beispiel 3 Topcoat Grau	Anwendungs- beispiel 4 Topcoat Grau	Anwendungs- beispiel 5 Topcoat Grau
Pigment	120	20	20	20
Füllmittel	200			
Grundierhilfsmittel	30			
Wasser	80	150	150	150
Polyurethan-Binder 1	290			
Polyacrylat-Binder	250			
Polyasparaginsäureamid gemäß Herstellungsbeispiel 9			20	
Produkt aus Herstellungsbeispiel 10				70
Silicon 1		70	70	
Verdicker, 1:1 mit Wasser verdünnt,	20	30	30	30
Mattiermittel		350	350	350
Polyurethan-Binder 2		220	220	220

Verwendete Produkte	Basecoat Grau	Anwendungs- beispiel 3 Topcoat Grau	Anwendungs- beispiel 4 Topcoat Grau	Anwendungs- beispiel 5 Topcoat Grau
Vernetzer		140	140	140
Verlaufshilfsmittel		10	10	10
Viscosity: Ford DIN-Becher, Düse mit d= 4 mm	23s	26s	26s	26s
Klebrigkeitstest Bedingungen wie Bsp.1/2:s. oben		Klebt stark	am wenigsten klebrig, klebt nicht	deutlich weniger klebrig klebt fast nicht

**Arbeitsweise:**

**Vorbereitung:** Vormillen 6 Stunden, stollen.

**Base-coat:** 2 x spritzen 3.0- 4.0 gr/qfs (nass), millen für 6 Stunden, stollen

5 **Top coat:** 2 spritzen 2 x 0,7 gr/qfs. trocken, stollen

Die Leder mit einem Topcoat ohne Prüfprodukt (Anwendungsbeispiel 3), einem Topcoat mit einer Mischung aus Prüfprodukt und Silicon, wobei gleiche Produktanteile im Vergleich zu Beispiel 5 eingesetzt wurden (Anwendungsbeispiel 4), und mit einem Topcoat enthaltend eine zuvor hergestellte Mischung aus Prüfprodukt und Silicon (Anwendungsbeispiel 5), wurden wie folgt hinsichtlich ihrer Eigenschaften bewertet:

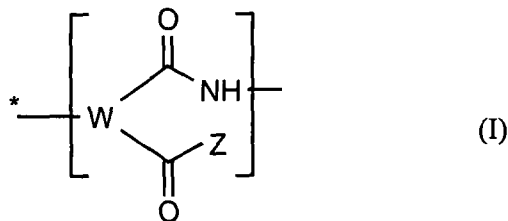
Probenbezeichnung	Leder aus Anwendungs- beispiel 3	Leder aus Anwendungs- beispiel 4	Leder aus Anwendungs- beispiel 5
<b><u>Prüfung</u></b>			
1. <input checked="" type="checkbox"/> Reibechtheiten VESLIC			
<b>trocken</b>	0/5	0/5	0/5
<b>nass</b>	0/5	0/5	0/5
<b>Schweiß, alkalisch:</b>	0/4-5	0/4-5	0/5

Probenbezeichnung	Leder aus Anwendungs- beispiel 3	Leder aus Anwendungs- beispiel 4	Leder aus Anwendungs- beispiel 5
<b>Lösungsmittel:</b> anol			
1	0/5	0/5	0/5
2	0/5	0/5	0/5
<b>2. <input checked="" type="checkbox"/> Knickfestigkeit Flexometer</b>			
<b>trocken</b>	0	0	0
<b>nass</b>	0	0	0
<b>3. <input checked="" type="checkbox"/> Haftfestigkeit</b>			
<input checked="" type="checkbox"/> trocken 1 N/cm	10,0	4,0	6,0
2 N/cm	9,0	3,5	6,0
<input checked="" type="checkbox"/> Loctite 454			
<b>4. <input checked="" type="checkbox"/> Taber</b>			
Stein: Körnung Auflagegewicht: 5N ; Zahl der Umdrehungen:	0-X	X	0-X
<b>5. <input checked="" type="checkbox"/> Hitzevergilbung</b>			
<input type="checkbox"/> 100°C/144 h			
<input checked="" type="checkbox"/> 120°C/24 h	3-4	3	3

Gesamturteil: Die Leder aus Anwendungsbeispielen 3 bis 5 haben in Bezug auf die physikalischen Echtheiten etwa gleich hohes Niveau, wobei die Leder aus 3 und 5 die beste Beurteilung erhalten. Weiterhin ist festzustellen, dass das erfindungsgemäß hergestellte Leder gemäß Anwendungsbeispiel 5 deutlich weniger klebrig ist als das Leder aus Anwendungsbeispiel 3 und das Leder aus Anwendungsbeispiel 4 überhaupt nicht klebt.

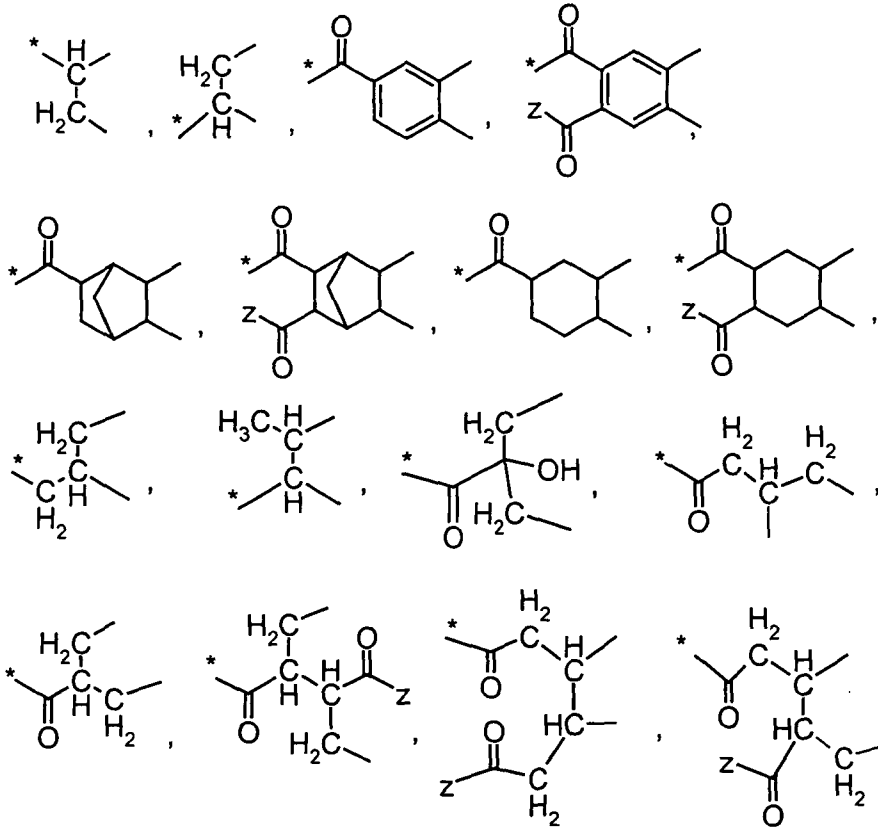
Patentansprüche

1. Mischung, enthaltend
- A) wenigstens ein Polyasparaginsäure-Derivat und
- B) wenigstens ein Polysiloxan.
- 5 2. Mischung gemäß Anspruch 1, enthaltend zusätzlich Wasser.
3. Mischung gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Polyasparaginsäure-Derivate der Komponente A) gegebenenfalls hydrophob modifizierte Polyasparaginsäure, deren Salze, -Ester und/oder -Amide, insbesondere Polyasparaginsäure und Polyasparaginsäure-Salze mit Gegenionen aus der Gruppe Lithium, Natrium, Kalium, Ammonium, Alkylammonium, Dialkylammonium, Trialkylammonium, Tetralkylammonium, vorzugsweise partielle Ester oder partielle Amide der Polyasparaginsäure, insbesondere bevorzugt hydrophob modifizierte Polyasparaginsäure-Derivate, insbesondere hydrophob modifizierte Ester oder Amide der Polyasparaginsäure eingesetzt werden.
- 10 4. Mischung gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass als Polyasparaginsäure-Derivat A) (Co)Polymere eingesetzt werden, die
- 15 a) Struktureinheiten der allgemeinen Formel I



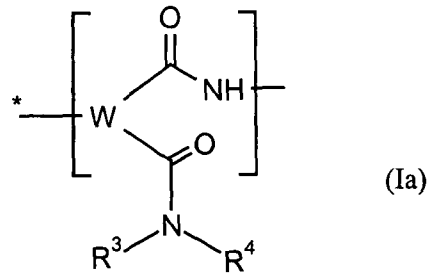
enthalten, wobei

- 20 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  $-\text{OH}$ ,  $-\text{O}^- \text{M}^+$  oder  $-\text{N}-\text{R}^1\text{R}^2$  steht, wobei  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  unabhängig voneinander  
 5 für Wasserstoff, gegebenenfalls substituierte Alkylreste, Alkenylreste, Aralkyl-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
- $\text{M}^+$  für  $\text{H}^+$  oder ein Alkaliion, ein  $\text{NH}_4$ -Ion oder einen primären, sekundären, tertiären oder  
 10 quartären aliphatischen Ammoniumrest, der vorzugsweise eine  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{22}$ -Alkyl- oder -Hydroxyalkylgruppe trägt, steht,
- b) wenigstens 5 Mol-%, bezogen auf die Einheiten der Formel I, Struktureinheiten der allgemeinen Formel Ia



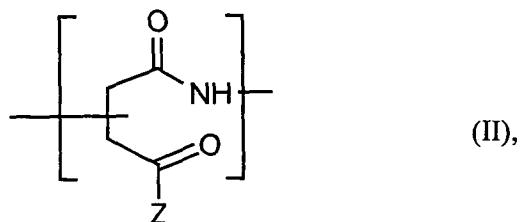
enthält, wobei

$R^3$  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 unabhängig davon

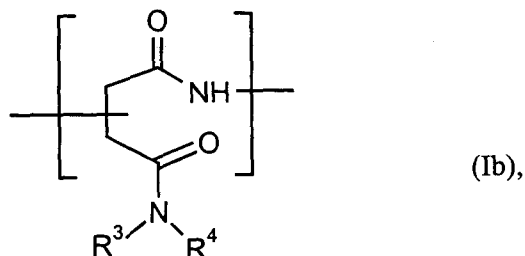
$R^4$  für Wasserstoff steht oder die gleiche Bedeutung hat wie  $R^3$ , und

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

5. Mischungen gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass man als Polyasparaginsäure-Derivate A) Polyasparaginsäureamide einsetzt, in denen die Struktureinheiten der Formel I der Formel II entsprechen



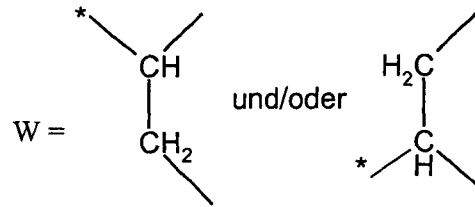
und die Struktureinheiten der Formel Ia der Formel Ib entsprechen



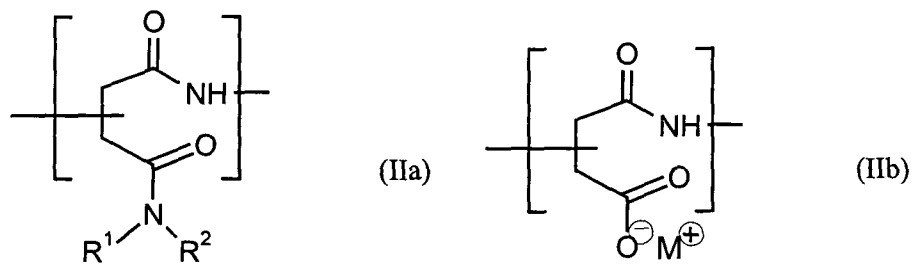
15 worin

$Z$ ,  $R^3$  und  $R^4$  die in Anspruch 4 genannte Bedeutung haben.

6. Mischungen gemäß wenigstens einem der Ansprüche 4 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man als Polyasparaginsäurederivate der Komponente A) Polyasparaginsäureamide einsetzt, in denen der Anteil an Einheiten der Formel (I) mit



- 5 gemeinsam 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-%, beträgt.
7. Mischungen gemäß wenigstens einem der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man als Polyasparaginsäurederivate der Komponente A) Polyasparaginsäureamide einsetzt, die Struktureinheiten der Formel (IIa) und (IIb)



10

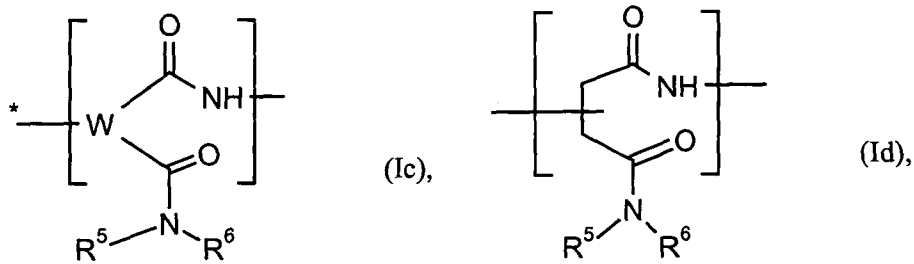
worin

$R^1$  und  $R^2$  und M die in Anspruch 4 genannte Bedeutung haben,

enthalten.

8. Mischungen gemäß wenigstens einem der Ansprüche 4 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man als Polyasparaginsäurederivate der Komponenten A) Polyasparaginsäureamide einsetzt, die zu mehr als 95 Gew.-%, insbesondere zu mehr als 98 Gew.-% aus Struktureinheiten der Formel I und gegebenenfalls Polyethereinheiten bestehen, wobei
- 15 i) 50 bis 100 Mol-%, insbesondere 70 bis 100 Mol-%, bezogen auf die Summe dieser beiden Einheiten, auf Struktureinheiten der Formel I entfallen, wovon wenigstens
- 20 5 Mol-%, insbesondere 5 bis 35 Mol-%, bezogen auf die Einheiten der Formel I, solche der Formel Ia, insbesondere der Formel Ib entsprechen, und

- ii) 0 bis 50 Mol-%, vorzugsweise 0 bis 30 Mol-%, bezogen auf die Summe dieser beiden Einheiten, auf Polyethereinheiten mit einem mittleren Molekulargewicht von 200 bis 6000 g/mol entfallen.
9. Mischungen gemäß wenigstens einem der Ansprüche 4 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man als Polyasparaginsäurederivate der Komponenten A) Polyasparaginsäureamide einsetzt, die zu mehr als 95 Gew.-%, insbesondere zu mehr als 98 Gew.-% aus Struktureinheiten der Formel I bestehen, wovon
- 5 i) wenigstens 5 Mol-%, insbesondere 5 bis 50 Mol-%, bezogen auf die Struktureinheiten der Formel I, der Formel Ia, insbesondere Ib entsprechen und
- 10 ii) wenigstens 1 Mol-%, insbesondere 1 bis 50 Mol-%, bezogen auf die Einheiten der Formel I, der Formel Ic, insbesondere der Formel Id entsprechen



worin

W die in Anspruch 4 angegebene Bedeutung besitzt,

- 15 R<sup>5</sup> für einen mehr als zwei Ethergruppen, die von C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylenoxid-Einheiten abgeleitet sind, enthaltenden Rest steht, der gegebenenfalls durch Urethan-, Carbonat-, Harnstoff-, Biuret-, Allophanat, Isocyanat-, Alkylen-, Cycloalkylen- oder Aalkylen-Gruppen unterbrochen ist und

R<sup>6</sup> für Wasserstoff steht oder die Bedeutung von R<sup>5</sup> besitzt.

- 20 10. Mischungen dadurch gekennzeichnet, dass das Polysiloxan der Komponente B) ein Molekulargewicht von 500 bis 200.000 g/mol aufweist.

11. Verfahren zur Herstellung von Mischungen gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass man die Komponenten A) und B) miteinander mischt.



12. Verwendung der Mischung nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 10 zur Verringerung der Klebrigkeit von Polyurethan- und/oder Polyacrylat-Beschichtungen von Substraten.
13. Coating-Dispersionen enthaltend,
- 5 eine Mischung nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 10 und
- C) wenigstens ein Polyurethan- und/oder Polyacrylat-Polymer.
14. Coating-Dispersionen nach Anspruch 13, enthaltend wenigstens einen Polyurethanbinder, der als Film eine Shore A-Härte von 50 bis 100 aufweist.
15. Coating-Dispersionen nach Anspruch 13, enthaltend wenigstens ein Polyacrylat durch
- 10 radikalische Copolymerisation erhältlich aus wenigstens einem Monomer aus den folgenden Gruppen
- 1) Acrylsäure und Methacrylsäure und deren Derivate der Formel  $\text{CH}_2=\text{CR}^1\text{-CO-OR}^2$ , wobei  $\text{R}^1$  für Wasserstoff oder Methyl steht und  $\text{R}^2$  für einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 40 C-Atomen steht, der auch durch Fluor, Hydroxy,  $\text{C}_{1-4}$ -Alkylamino,  $\text{C}_{1-4}$ -Alkoxy, Carbonyl-Gruppen sowie Polyethergruppen substituiert sein kann,
  - 15 2) Acrylsäureamid, Methacrylamid und deren Derivate,
  - 3) Styrol und substituierte Styrole,
  - 4) Acrylnitril,
  - 5) Vinylester wie Vinylacetat, Vinylpropionat und/oder
  - 20 6) Ungesättigte Dicarbonsäuren wie Crotonsäure, Itaconsäure oder Maleinsäureanhydrid.
16. Coating-Dispersionen nach Anspruch 13, enthaltend eine Mischung nach wenigstens einem der Ansprüche 4 bis 10.
17. Verfahren zur Herstellung von Coating-Dispersionen nach Anspruch 13, dadurch
- 25 gekennzeichnet, dass man eine Mischung nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 10 und wenigstens eine Polymer-Dispersion enthaltend wenigstens ein Polyurethan- und/oder Polyacrylatbinder miteinander mischt.
18. Substrate, beschichtet mit wenigstens einer Coating-Dispersionen nach Anspruch 13 bis 17.