

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

0 029 170
A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 80106796.8

(51) Int. Cl.³: **C 14 C 11/00**, C 08 F 236/04,
C 08 F 212/00, C 08 F 220/00

(22) Anmeldetag: 05.11.80

(30) Priorität: 17.11.79 DE 2946435

(71) Anmelder: **BAYER AG, Zentralbereich Patente, Marken
und Lizenzen, D-5090 Leverkusen 1, Bayerwerk (DE)**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: 27.05.81
Patentblatt 81/21

(72) Erfinder: **Heins, Ferdinand, Dr.,
Adalbert-Stifter-Strasse 49, D-4006 Erkrath (DE)**
Erfinder: **Tork, Leo, Dr., Karl-Krekeler-Strasse 11,
D-5090 Leverkusen (DE)**
Erfinder: **Höhne, Wolfgang, Grosser Busch 81,
D-5060 Bergisch-Gladbach (DE)**
(84) Benannte Vertragsstaaten: **BE DE FR GB IT NL**(54) **Verfahren zum Zurichten von Leder durch Behandlung mit Kautschuklatexes.**

(57) Vorteile bei der Zurichtung von Leder, insbesondere Spaltleder, durch Behandlung mit einem synthetischen Kautschuklatex erhält man, wenn bei der Lederzurichtung der Kautschuklatex mit 0,5 bis 50 Gew.%, bezogen auf Festkautschuk, eines oder mehrerer Oxide und/oder Hydroxide zweiwertiger Metalle umgesetzt wird und die Behandlung des Leders mit einem nicht auspolymerisierten Kautschuklatex erfolgt, der in einem Einstufenverfahren bis zu einem Monomerumsatz von 70 bis 95 Gew.% hergestellt wird durch Emulsionspolymerisation von

- (A) 1–10 Gewichtsteilen einer oder mehrerer α,β -monoethylenisch ungesättigter aliphatischer Carbonsäuren und
- (B) 90–99 Gewichtsteilen eines Gemisches aus
- a) 10–90 Gewichtsteilen eines oder mehrerer acyclischer konjugierter Diene mit 4–9 Kohlenstoffatomen und
 - b) 10–90 Gewichtsteilen eines oder mehrerer Vinylaromaten mit 8–12 Kohlenstoffatomen und/oder (Meth)acrylnitril, wobei die Menge an (Meth)acrylnitril im Gemisch maximal 50 Gewichtsteile beträgt.

EP 0 029 170 A1

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

5090 Leverkusen, Bayerwerk

15.11.79

Zentralbereich

Patente, Marken und Lizenzen Kb/kl-c

Verfahren zum Zurichten von Leder durch Behandlung mit
Kautschuklatices

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Zu-
richten von Leder mit carboxylierten Kautschuklatices aus
konjugierten Dienen, Vinylaromaten und/oder (Meth)acrylni-
tril durch Umsetzung mit Oxiden und/oder Hydroxiden zwei-
wertiger Metalle.

Bei der Zurichtung von vollnarbigen, geschliffenen oder
gespaltenen Ledern werden auf dessen Oberfläche Zuricht-
mittel aus Pigmenten und Bindemitteln aufgetragen, so daß
die Poren des Leders oberflächlich verschlossen werden. Als
Bindemittel werden im allgemeinen wäßrige Copolymerisat-
Dispersionen eingesetzt. Diese Copolymerisat-Dispersionen
stellen Polyacrylat-Dispersionen, Dispersionen von
Copolymerisaten aus Vinylacetat mit Acrylestern bzw.
Ethylen oder Synthesekautschuk-Dispersionen dar. Als
Pigmente dienen solche anorganischer und organischer
Provenienz, beispielsweise Eisenoxid, Titandioxid, Kaolin,
Azopigmente und Phthalocyanine. Neben diesen Pigmenten
können die Zurichtungen übliche Verdickungsmittel enthal-
ten, z.B. solche auf Cellulosebasis wie Carboximethyl-
cellulose, Polyvinylalkohole, Poly-N-Vinylpyrrolidone,
Polyacrylsäure und deren Salze sowie Kasein.

Die üblicherweise eingesetzten Copolymerisat-Dispersionen befriedigen zwar beim Einsatz auf vollnarbigen und geschliffenen Ledern, jedoch nicht auf Spaltledern. Zurichtungen auf Spaltledern, insbesondere für Schuh-
5 oberleder, zeigen bei Verwendung der o.g. Copolymerisat-Dispersionen eine schlechte Prägbarkeit sowie unzureichende Echtheiten, vor allem ungenügende Trocken- und Naßknickfestigkeiten, mangelhafte Schichtenhaftung und schlechte Kälteflexibilität.

10 Es ist bekannt, daß man Zurichtungen mit besonders guten Trockenknickfestigkeiten erhält, wenn man einen hohen Vernetzungsgrad der Copolymerisate einstellt. Solche Zurichtungen lassen sich jedoch aufgrund ihrer Elastizität schlecht prägen und zeigen bei mehrschichtiger
15 Arbeitsweise eine schlechte Schichtenhaftung im nassen Zustand und eine unzureichende Naßknickfestigkeit.

In der französischen Patentschrift 1 197 476 wird ein Verfahren zur heißbügелеchten Zurichtung von Ledern
20 durch Behandeln mit Carbonsäuregruppen enthaltenden Polymerisat-Dispersionen bei Gegenwart von Zinkverbindungen beschrieben. Durch dieses Verfahren läßt sich zwar die Heißbügelfestigkeit der Zurichtung verbessern, Deckung, Oberflächenruhe, Glanz, Fülle und Griff werden
25 jedoch verschlechtert. Insbesondere durch Bügelprozesse zwischen den einzelnen Deckfarbenaufträgen treten infolge Vernetzung Haftschwierigkeiten zwischen den einzelnen Schichten auf. Die obere Schicht wird auf der unteren Schicht nur ungenügend verankert, so daß man

Leder mit schlechten Naßknickfestigkeiten und Naßhaftungen erhält.

Es wurde nun gefunden, daß Deckschichten auf Leder mit besonders guten, für die Lederzurichtung wichtigen
5 Eigenschaften wie Abschluß und Deckung, Narbenwurf und Zügigkeit, Kälteflexibilität und Haftung, Trocken- und Naßreibechtheiten, insbesondere jedoch sehr gute Trocken- und Naßknickfestigkeiten, hervorragende Prägbarkeit und Schichtenhaftung erhalten werden, wenn man die
10 Behandlung des Leders mit carboxylierten Synthesekautschuklatices durchführt, bei deren Herstellung nur bis zu einem Umsatz der Monomeren von 70 - 95 Gew.-%, vorzugsweise von 80 - 90 Gew.-%, polymerisiert wird, und die Latices bei der Zurichtung des Leders mit Oxiden
15 und/oder Hydroxiden zweiwertiger Metalle umgesetzt werden.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zum Zurichten von Leder durch Behandlung mit einem synthetischen Kautschuklatex, dadurch gekennzeichnet, daß bei
20 der Lederzurichtung der Kautschuklatex mit 0,5 bis 50 Gew.-%, bezogen auf Festkautschuk, eines oder mehrerer Oxide und/oder Hydroxide zweiwertiger Metalle umgesetzt wird und die Behandlung des Leders mit einem nichtauspolymerisierten Kautschuklatex erfolgt, der in einem
25 Einstufenverfahren bis zu einem Monomerumsatz von 70 - 95 Gew.-% hergestellt wird durch Emulsionspolymerisation von

(A) 1 - 10 Gew.-Teilen einer oder mehrerer α,β -mono-

ethylenisch ungesättigter aliphatischer Carbonsäuren und

(B) 90 - 99 Gew.-Teilen eines Gemisches aus

- 5 a) 10 - 90 Gew.-Teilen, vorzugsweise 30 - 70 Gew.-Teilen, eines oder mehrerer acyclischer konjugierter Diene mit 4 - 9 Kohlenstoffatomen und
- 10 b) 10 - 90 Gew.-Teilen, vorzugsweise 30 - 70 Gew.-Teilen, eines oder mehrerer Vinylaromaten mit 8 - 12 Kohlenstoffatomen und/oder (Meth)acrylnitril. wobei die Menge an (Meth)acrylnitril im Gemisch maximal 50 Gew.-Teile beträgt.

15 Vorzugsweise wird bei der Zurichtung des Leders der Kautschuklatex mit 1 - 20 Gew.-%, bezogen auf Festkautschuk, eines oder mehrerer Oxide und/oder Hydroxide zweiwertiger Metalle umgesetzt.

20 Als α, β -monoethylenisch ungesättigte Mono- und Dicarbonsäure seien beispielsweise genannt: Acrylsäure, Methacrylsäure, Itacon-, Fumar- und Maleinsäure sowie Monoester dieser Dicarbonsäuren wie z.B. Monoalkylitaconat, -fumarat und -maleat.

25 Geeignete acyclische konjugierte Diene mit 4 bis 9 Kohlenstoffatomen sind z.B. Butadien-(1,3), 2-Methylbutadien-(1,3) (Isopren), 2,3-Dimethylbutadien-(1,3), Piperylen, 2-Neopentylbutadien-(1,3) und andere substituierte Diene wie beispielsweise 2-Chlorbutadien-(1,3) (Chloro-

pren), 2-Cyanobutadien-(1,3) sowie substituierte geradkettige konjugierte Pentadiene und geradkettige oder verzweigte Hexadiene. Die Fähigkeit, mit Vinylaromaten und (Meth)acrylnitril besonders gut zu copolymerisieren, macht Butadien-(1,3) zum bevorzugten Monomer.

Geeignete Vinylaromaten sind solche, bei denen die Vinylgruppe direkt an einen aus 6 bis 10 Kohlenstoffatomen bestehenden Kern gebunden ist. Beispielhaft seien genannt: Styrol und substituierte Styrole wie 4-Methylstyrol, 3-Methylstyrol, 2,4-Dimethylstyrol, 4-Isopropylstyrol, 4-Chlorstyrol, 2,4-Dichlorstyrol, Divinylbenzol, α -Methylstyrol und Vinylnaphthalin. Aus Gründen der Zugänglichkeit und wegen der Fähigkeit insbesondere mit Butadien-(1,3) hervorragend zu copolymerisieren, stellt Styrol das bevorzugte Monomer dar.

Bis zu 25 Gew.-Teile der wasserunlöslichen Monomeren können durch eines oder mehrere copolymerisierbare Monomere ersetzt werden, insbesondere durch (Meth)acrylsäurealkylester, wie beispielsweise Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, Isobutyl- und 2-Ethylhexyl-(meth)acrylat, Mono- und Diester aus Alkandiolen und α,β -monoethylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren wie Ethylenglykol-mono(meth)acrylat, Propylenglykol-mono(meth)acrylat, Ethylenglykol-di(meth)acrylat, Butandiol-1,4-di(meth)acrylat, Amide α,β -monoethylenisch ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren wie Acrylamid und Methacrylamid und deren N-Methylolverbindungen sowie N-Alkoxymethyl- und N-Acyl-(meth)acrylamide mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen, z.B. N-Methoxymethyl-(meth)acrylamid,

N-n-Butoxymethyl(meth)acrylamid und N-Acetoxymethyl-(meth)-acrylamid. Ferner eignen sich Sulfonsäuregruppen tragende Monomere wie z.B. Styrolsulfonsäure, (Meth)allylsulfonsäure bzw. deren wasserlösliche Salze. Als weitere Comonomere kommen Vinylester von Carbonsäuren mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen in Betracht, insbesondere Vinylacetat und Vinylpropionat, Vinylchlorid und Vinylidenchlorid, Vinylether wie Vinylmethylether, Vinylketone wie Vinyl-ethylketon und heterocyclische Monovinylverbindungen wie Vinylpyridin.

Die Herstellung der für das erfindungsgemäße Verfahren geeigneten Synthesekautschuklatizes für die Lederzurichtung erfolgt durch einstufige Emulsionspolymerisation (batch-Polymerisation) bei Temperaturen zwischen 0 und 60°C und pH-Werten zwischen 2 und 12. Hierzu werden in einer Menge von 0,5 bis 20 Gew.-% (bezogen auf Monomere) anionogene, kationogene oder nichtionogene Emulgier- und Dispergiermittel oder Kombinationen hiervon verwendet.

Beispiele anionogener Emulgatoren sind Salze höherer Fettsäuren und Harzsäuren, höhere Fettalkoholsulfate, höhere Alkylsulfonate und Alkylarylsulfonate sowie deren Kondensationsprodukte mit Formaldehyd, höhere Hydroxyalkylsulfonate, Salze der Sulfobernsteinsäureester und sulfatierter Ethylenoxidaddukte.

Als Beispiele kationogener Emulgatoren seien Salze von Alkyl-, Aryl- und Alkylarylaminen mit anorganischen Säuren, Salze quartärer Ammoniumverbindungen sowie Alkylpyridinium-Salze angeführt.

Als nichtionogene Emulgatoren können z.B. die bekannten Umsetzungsprodukte des Ethylenoxids mit Fettalkoholen, wie Lauryl-, Myristyl-, Cetyl-, Stearyl- und Oleylalkohol, mit Fettsäuren wie Laurin-, Myristin-, Palmitin-, Stearin- und Ölsäure sowie deren Amiden und Alkylphenolen wie Iso-octyl-, Isononyl- und Dodecylphenol Anwendung finden. Ferner seien hier die Umsetzungsprodukte des Ethylenoxids mit Isononyl-, Dodecyl-, Tetradecylmercaptan und höheren Alkylmercaptanen und höheren Alkylthiophenolen oder analoge Umsetzungsprodukte veretherter oder veresterter Polyhydroxiverbindungen mit längerer Alkylkette wie Sorbitmonostearat als Beispiele angeführt. Die als Beispiele angeführten Verbindungen werden in jedem Fall mit 4 - 60 oder mehr Molen Ethylenoxid umgesetzt. Aber auch Block-Copolymere aus Ethylenoxid und Propylenoxid mit mindestens einem Mol Ethylenoxid lassen sich hier verwenden.

Als Initiatoren eignen sich z.B. anorganische Peroxoverbindungen wie Wasserstoffperoxid, Natrium-, Kalium- oder Ammoniumperoxodisulfat, Peroxocarbonate und Boratperoxyhydrate, ferner organische Peroxoverbindungen wie Acylhydroperoxide, Diacylperoxide, Alkylhydroperoxide, Dialkylperoxide und Ester wie tert.-Butylperbenzoat. Die Initiatormenge liegt im allgemeinen in den Grenzen von 0,01 - 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der eingesetzten Monomeren.

Die als Beispiele angeführten anorganischen oder organischen Peroxoverbindungen lassen sich auch in Kombination mit geeigneten Reduktionsmitteln in bekannter Weise anwenden. Als Beispiele solcher Reduktionsmittel

seien genannt: Schwefeldioxid, Alkalidisulfite, Alkali- und Ammoniumhydrogensulfite, Thiosulfat, Dithionit und Formaldehydsulfoxylat; ferner Hydroxylaminhydrochlorid, Hydrazinsulfat, Eisen(II)-sulfat, Zinn(II)-chlorid, Titan(III)-sulfat, Hydrochinon, Glucose, Ascorbinsäure und bestimmte Amine.

Häufig empfiehlt es sich, bei Gegenwart von Promotoren zu polymerisieren. Als solche eignen sich z.B. kleine Mengen von Metallsalzen, deren Kationen in mehr als einer Wertigkeitsstufe existieren können. Beispiele sind Kupfer-, Mangan-, Eisen-, Kobalt- und Nickel-Salze.

Mitunter empfiehlt es sich, die Emulsionspolymerisation in Gegenwart von Puffersubstanzen, Chelierungsmitteln und ähnlichen Zusätzen durchzuführen, deren Art und Menge dem Fachmann bekannt sind.

Kettenübertragungsmittel wie z.B. Tetrabrommethan, Tetrabromethan, niedere und höhere Alkohole, höhere Alkylmercaptane und Dialkyldixanthogenate lassen sich bei der Polymerisation ebenfalls mitverwenden. Art und Menge der Kettenübertragungsmittel hängen u.a. von der Wirksamkeit des Kettenübertragungsmittels und von der Menge des eingesetzten Diens ab. Der Auswahl und der Menge des Kettenübertragungsmittels kommt deshalb besondere Bedeutung zu, weil sich hiermit sowohl die Schichtenhaftung der aus den Kautschuklatices hergestellten Lederzurichtungen, als auch deren Knickfestigkeiten im trockenen und nassen Zustand innerhalb gewisser Grenzen optimieren lassen.

Zu besonders hohen Knickfestigkeiten der Zurichtungen im trockenen und nassen Zustand gelangt man jedoch nur, wenn man die Polymerisation der erfindungsgemäßen Synthesekautschuklatices bei einem Umsatz der Monomeren von
5 70 bis 95 % durch Zugabe eines Kettenabbruchmittels abbricht.

Geeignete Kettenabbruchmittel sind beispielsweise Natriumdimethyldithiocarbamat, Hydroxylamin, Dialkylhydroxylamin, Hydrazinhydrat und Hydrochinon.

10 Nach dem Abstoppen der Polymerisation wird der Latex in an sich bekannter Weise von restlichen Monomeren befreit.

Auf diese Weise lassen sich Latices herstellen, deren Feststoffgehalt zwischen 1 und 65 Gew.-% liegt. Üblicherweise werden jedoch Latices mit Feststoffgehalten
15 zwischen 30 und 50 Gew.-% eingesetzt.

Die erfindungsgemäßen Synthesekautschuk-Latices sind für sich allein für die Zurichtung von Leder nicht geeignet, sondern führen zu hervorragenden anwendungstechnischen Vorteilen erst in Kombination mit Oxiden und/oder
20 Hydroxiden zweiwertiger Metalle, welche mit den Carboxylgruppen des Copolymerisats reagieren.

Geeignete Oxide zweiwertiger Metalle sind beispielsweise Barium-, Magnesium-, Calcium- und Zinkoxid, wobei letzteres besonders bevorzugt ist. Diese Oxide werden
25 durch Kalzinieren der entsprechenden feinverteilten Carbonate erhalten.

Die entsprechenden Hydroxide lassen sich aus den wäßrigen Lösungen der entsprechenden Salze durch Zugabe von Alkali ausfällen oder durch Umsetzung der Oxide mit Wasser erhalten.

- 5 Die Zurichtung der Leder kann demnach auch so erfolgen, daß man wäßrige Lösungen der zweiwertigen Metalle einsetzt und durch Zugabe von Alkali die entsprechenden Hydroxide in situ herstellt.

- Zum besseren Benetzen und Dispergieren werden den Oxiden
10 bzw. Hydroxiden der zweiwertigen Metalle im allgemeinen etwa 20 - 60 % ihres Gewichts an Netzmitteln, vorzugsweise vom nichtionogenen Typ, zugesetzt. Vorteilhafterweise werden den Oxiden und/oder Hydroxiden zweiwertiger Metalle zusätzlich organische Lösungsmittel wie Alkohole,
15 z.B. Methyl-, Ethyl-, n-Propyl- und Isopropylalkohol oder Ethylenglykolmonoethylether oder Ketone wie Aceton und Methylethylketon, natürliche oder synthetische Öle, wie Klauenöl, Erdnußöl oder Türkischrotöl in freier und/oder emulgierter Form sowie geeignete Entschäumer zugesetzt.
20 Diese Abmischungen werden bevorzugt in Form von Pasten für das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzt.

Bei der Zurichtung der Leder werden zusätzlich handelsübliche Deckfarbenpasten verwendet.

Die Verarbeitung kann auf vollnarbigen, geschliffenen und Spaltledern oder Lederfasermaterialien jeder Provenienz erfolgen. Die Zurichtungen werden unter Verwendung der erfindungsgemäßen Copolymerisat-Latices, Pigmentzubereitungen der obengenannten Art sowie weiteren Zusätzen in an sich bekannter Weise auf die Leder aufgebracht. Das Aufbringen der Zurichtungen kann durch Gieß-, Rakel-, Streich-, Spritz-, Bürst- oder Plüschprozesse vorgenommen werden. Die Menge der Zurichtung hängt von der Art und Vorbehandlung der Leder ab und läßt sich durch Vorversuche leicht ermitteln.

Die Grundierung wird in einem oder mehreren Aufträgen durchgeführt. Durch heißes, starkes Zwischenbügeln oder Narbenprägen wird ein gutes Verschmelzen und dadurch ein guter Abschluß der Grundierung erreicht. Anschließend kann ein oberer Deckfarbenauftrag mit der gleichen Flotte erfolgen.

Durch Zugabe von Verdickungsmitteln der eingangs erwähnten Art läßt sich die Viskosität der Kautschuklatices regulieren, so daß sich das Eindringvermögen über die Viskositätsanhebung leicht herabsetzen läßt. Die verdickten Kautschuklatices eignen sich aufgrund der dadurch bedingten höheren Füllwirkung und des verbesserten Filmbildevermögens besonders gut zur Zurichtung von Spaltleder.

Als Schlußappretur auf die erfindungsgemäß zugerichteten Leder eignen sich Polyurethanlacke, Collodiumlacke bzw. Collodiumlackemulsionen vom Öl-in-Wasser- und Wasser-in-Öl-Typ sowie

wäßrige Polyacrylat- oder Polyurethan-Dispersionen, die durch Spritz- und Gießprozesse aufgetragen werden.

Die Vorteile des erfindungsgemäßen Zurichtverfahrens lassen sich wie folgt zusammenfassen: rationelle Arbeitsweise in rein wäßriger Phase mit nur einer Farbflotte bei Anwendung üblicher Plüsch-, Spritz- oder Gießverfahren, schnelle Trocknung, hervorragende Prägbarkeit der Zurichtung, keine Klebrigkeit beim Bügeln, Prägen oder Stapeln, exzellente Trocken- und Naßknickfestigkeiten, gute Kälteflexibilität, sehr gute Durchreibfestigkeit und Haftung von Schicht zu Schicht sowie ausgezeichnete Sortiererergebnisse durch gute Fülle.

Die folgenden Beispiele erläutern das erfindungsgemäße Verfahren. Die angegebenen Teile und Prozentwerte beziehen sich stets auf das Gewicht.

1. Herstellung der Kautschuklatices

Latex A

In einem 40-l-Autoklaven aus rostfreiem Stahl mit Kreuzbalkenrührer wird eine Mischung aus 18 000 g Wasser, 5000 g Butadien-(1,3), 3000 g Acrylnitril, 1700 g Styrol, 333 g 90 %iger Methacrylsäure und 50 g tert.-Dodecylmercaptan in Gegenwart von 200 g eines Natriumsulfonats eines Gemisches langkettiger Paraffinkohlenwasserstoffe mit einer mittleren Kettenlänge von 15 Kohlenstoffatomen als Emulgator und 5 g 70 %igem tert.-Butylhydroperoxid und 2,5 g Natriumformaldehydsulfoxylatdihydrat (Rongalit C) als Redoxinitiatorsystem bei 35°C polymerisiert, bis eine Feststoffkonzentration von 20 % erreicht ist. Anschließend drückt man eine Lösung von 100 g eines Umsetzungsproduktes von Isononylphenol mit 20 Mol Ethylenoxid und 2,5 g Rongalit C in 500 g Wasser zu und polymerisiert bei 35°C weiter. Nach Erreichen einer Feststoffkonzentration von etwa 31 % (ca. 86 % Umsatz) wird die Polymerisation mit einer Lösung von 200 g 25 %igem Diethylhydroxylamin in 200 g Wasser abgestoppt. Der erhaltene Latex A wird von restlichen Monomeren befreit und besitzt eine Feststoffkonzentration von 31 %.

25 Latex B

Der in Beispiel 1 beschriebene Versuch wird wiederholt, doch wird das als Emulgator verwendete Natriumpar-

5 raffinsulfonat durch die gleiche Menge Natriumlaurylsulfat ersetzt. Nach Erreichen einer Feststoffkonzentration von etwa 28 % (ca. 77 % Umsatz) wird die Polymerisation mit einer Lösung von 200 g 25 %igem Diethylhydroxylamin in 200 g Wasser abgebrochen. Der erhaltene Latex B wird von Restmonomeren befreit und besitzt eine Feststoffkonzentration von 28 %.

Latex C

10 Eine Mischung aus 18 000 g Wasser, 500 g Butadien-(1,3), 3000 g Acrylnitril, 1900 g Styrol, 100 g Itaconsäure und 50 g tert.-Dodecylmercaptan werden unter Verwendung von 200 g eines Natriumsulfonats eines Gemisches langkettiger Paraffinkohlenwasserstoffe mit einer mittleren Kettenlänge von 15 Kohlenstoffatomen
15 als Emulgator und 5 g 70 %igem tert.-Butylhydroperoxid und 2,5 g Natriumformaldehydsulfoxylat (Rongalit C) als Initiatorsystem in einem 40-l-Autoklaven aus rostfreiem Stahl mit Kreuzbalkenrührer bei 35°C bis zu einem Feststoffgehalt von 20 % polymerisiert.
20 Nach Erreichen dieser Konzentration wird eine Lösung von 100 g 20-fach oxethyliertem Isononylphenol und 2,5 g Rongalit C in 500 g Wasser zugefügt und die Polymerisation bei gleicher Temperatur bis zu einer Feststoffkonzentration von etwa 29 % weitergeführt.
25 Anschließend stoppt man die Reaktion mit einer Lösung von 200 g 25 %igem Diethylhydroxylamin in 200 g Wasser ab und befreit den Latex von restlichen Monomeren. Die Feststoffkonzentration des erhaltenen Latex C beträgt 29 % (ca. 80 % Umsatz).

2. Herstellung der Vernetzer-Pasten

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Zurichtverfahrens kommen neben den üblicherweise eingesetzten Farbpasten sog. Vernetzerpasten zur Anwendung, deren Herstellung nachfolgend beispielhaft beschrieben wird.

Paste A

10 Teile einer 30 %igen wäßrigen Copolymerisat-Dispersion aus 73 % Acrylsäureethylester und 27 % Acrylsäure werden unter Rühren mit 47 Teilen Wasser, 2 Teilen 25 %iger wäßriger Ammoniak-Lösung und 8 Teilen Ethylenglykolmonoethylether versetzt. Die erhaltene klare Mischung hat einen pH-Wert von etwa 8 und wird anschließend mit 33 Teilen einer nachfolgend beschriebenen Dispersion von Zinkoxid in Ölemulsion versetzt. Die gesamte Mischung (100 Teile) wird anschließend einmal auf einer Perlmühle gemahlen.

Herstellung der Zinkoxid-Dispersion:

8 Teile Zinkoxid, welches durch Kalzinieren von feinem Zinkcarbonat gewonnen wurde, werden in 16 Teile einer wäßrigen Klauenölemulsion eingetragen, hergestellt durch Emulgieren von rohem Klauenöl in gleichen Teilen Wasser mit Hilfe eines nichtionogenen Alkylpolyglykolethers bei 90°C im Verlauf von 10 Minuten mittels Schnellrührer, 6 Teilen einer 50 %igen wäßrigen Türkischrotöl-Lösung und 3 Teilen eines

Additionsprodukts von etwa 20 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Benzylphenylphenol.

Nach erfolgter Eintragung des Zinkoxids wird die Mischung noch weitere 15 Minuten intensiv gerührt.

5 Paste B

20 Teile Klauenöl werden bei 80°C in 15 Teilen eines Vinylpyrrolidon-Copolymerisats und 1 Teil eines Anlagerungsprodukts von etwa 30 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Isononylphenol mittels eines Schnellrührers emulgiert. Unter weiterem Rühren werden 49 Teile Wasser und 15 Teile pulverisiertes Magnesiumhydroxid zugegeben.

15 Nach erfolgter Eintragung des Magnesiumhydroxids wird die Mischung noch weitere 15 Minuten intensiv gerührt. Die gesamte Mischung (100 Teile) wird anschließend einmal auf einer Perlmühle abgemahlen.

3. Zurichtung der Leder

Beispiel 1

20 Für die Zurichtung von vegetabilisch nachgegerbten Spaltledern oder geschliffenen Vachetten werden 100 Teile einer handelsüblichen Pigmentpaste auf Kaseinbasis mit 100 Teilen der Paste A verrührt. Zu diesem Gemisch werden 300 Teile Wasser unter Rühren zugesetzt und zum Schluß 500 Teile des Latex A. Die

Viskosität der Farbflotte entspricht einer Auslaufzeit von 16 - 20 Sek. im Fordbecher mit einer 4 mm Düse.

- 5 Die zu behandelnden Spaltleder oder geschliffenen Vachetten erhalten 1 bis 2 Aufträge mittels Bürste, Plüschbrett, Airlesspistole, Spritz- oder Gießmaschine. Die Auftragsmenge beträgt insgesamt etwa 150 - 300 g/m². Nach dem Trocknen werden die Leder bei 100°C und 350 bar mit 2 - 5 Sek. Verzögerung gebügelt oder narbengeprägt. Danach erfolgt der obere Deckfarbenauftrag mit gleicher Flotte (Auftrag ca. 100 - 200 g/m²). Als Abschluß wird ein üblicher Collodiumlack als Appretur durch Spritz- oder Gießauftrag aufgebracht.
- 10
- 15 Die erhaltene Zurichtung besitzt die in der Beschreibung angegebenen vorteilhaften Eigenschaften.

Beispiel 2

- 20 Die Zurichtung vegetabilisch nachgegerbter Spaltleder oder geschliffener Vachetten wird mit hochkonzentrierter Flotte vorgenommen. 200 Teile einer handelsüblichen Pigmentpaste auf Kaseinbasis werden mit 60 Teilen der Paste B verrührt. Zu diesem Gemisch werden 40 Teile Wasser und anschließend 700 Teile des Latex B zugesetzt. Die Viskosität der Farbflotte entspricht einer Auslaufzeit von 20 - 35 Sek. im Fordbecher mit einer 4 mm Düse.
- 25

Die Zurichtung erfolgt wie in Beispiel 1 beschrieben.

Die anwendungstechnischen Eigenschaften der Zurichtung entsprechen den im allgemeinen Teil beschriebenen vorteilhaften Eigenschaften.

Beispiel 3

Für die Zurichtung von vollnarbigem Nappaleder für Polstermöbel werden 100 Teile einer handelsüblichen Pigmentpaste auf Kaseinbasis mit 60 Gew.-Teilen der Paste A verrührt. Zu diesem Gemisch werden 540 Teile Wasser unter Rühren zugesetzt und zum Schluß 300 Teile des Latex C. Die zu behandelnden Nappaleder erhalten 1 bis 2 Aufträge mittels Plüschbrett, Luftspritz- oder Airlesspistole. Nach dem Trocknen werden die Leder bei 70°C und 150 bar gebügelt. Anschließend millt man die Nappaleder 1 bis 2 Stunden im Faß. Danach erfolgt der obere Deckfarbenauftrag mit gleicher Flotte durch 1 bis 2 Spritzaufträge mittels Luft- oder Airlesspistole. Als Abschluß wird ein üblicher Collodiumlack oder ein Lack auf Polyurethanbasis durch Spritzauftrag aufgebracht.

Die zugerichteten Leder zeigen einen guten Aspekt und weisen hohe physikalische Echtheiten auf, vor allem Trocken- und Naßknickfestigkeiten, Naßreibechtheiten und Kälteflexibilität. Sie sind sehr millfest; selbst bei verhältnismäßig dicker Beschichtung werden die Leder angenehm weich und wirken nicht überladen. Das Narbenkorn ist fein, Narbenverlauf und Narbenwurf sind elegant. Die Flämen sind klein.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Zurichten von Leder durch Behandlung mit einem synthetischen Kautschuklatex, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Lederzurichtung der Kautschuklatex mit 0,5 bis 50 Gew.-%, bezogen auf Festkautschuk, eines oder mehrerer Oxide und/oder Hydroxide zweiwertiger Metalle umgesetzt wird und die Behandlung des Leders mit einem nicht auspolymerisierten Kautschuklatex erfolgt, der in einem Einstufenverfahren bis zu einem Monomerumsatz von 70 - 95 Gew.-% hergestellt wird durch Emulsionspolymerisation von
- (A) 1 - 10 Gew.-Teilen einer oder mehrerer α, β -monoethylenisch ungesättigter aliphatischer Carbonsäuren und
- (B) 90 - 99 Gew.-Teilen eines Gemisches aus
- a) 10 - 90 Gew.-Teilen eines oder mehrerer acyclischer konjugierter Diene mit 4 - 9 Kohlenstoffatomen und
- b) 10 - 90 Gew.-Teilen eines oder mehrerer Vinylaromaten mit 8 - 12 Kohlenstoffatomen und/oder (Meth)acrylnitril, wobei die Menge an (Meth)acrylnitril im Gemisch maximal 50 Gew.-Teile beträgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,

daß der Kautschuklatex mit 1 - 20 Gew.-%, bezogen auf Festkautschuk, eines oder mehrerer Oxide und/oder Hydroxide zweiwertiger Metalle umgesetzt wird.

- 5 3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlung des Leders mit einem Kautschuklatex erfolgt, der durch Polymerisation bis zu einem Monomerumsatz von 80 - 90 Gew.-% hergestellt wird.
- 10 4. Verfahren nach Anspruch 1 - 3, dadurch gekennzeichnet, daß bis zu 25 Gew.-Teile der einpolymerisierten wasserunlöslichen Monomeren im Kautschuk durch andere copolymerisierbare Monomere ersetzt sind.
- 15 5. Verfahren nach Anspruch 1 - 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlung des Leders mit einem Kautschuklatex und einer Paste erfolgt, die aus einer Mischung aus Metalloxiden und/oder -hydroxiden, Netzmitteln und gegebenenfalls weiteren Zusätzen besteht.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0029170
(Nummer der Anmeldung)

EP 80 10 6796

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
X	<u>DE - C - 1 103 569</u> (BAYER) * Spalte 1, Zeile 23 bis Spalte 2, Zeile 29; Spalte 3, Zeilen 22-25; Spalte 4, Beispiel 1, Zeilen 17-21 * ---	1-4	C 14 C 11/00 C 08 F 236/04 C 08 F 212/00 C 08 F 220/00
D/A	<u>FR - A - 1 197 476</u> (BAYER)	1-5	
A	<u>GB - A - 900 591</u> (BAYER) -----		RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ³) C 14 C 11/00
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
X	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 24-02-1981	Prüfer GIRARD