

12 **NEUE EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

45 Veröffentlichungstag der neuen Patentschrift:  
**23.08.89**

51 Int. Cl. 4: **C 14 C 11/00, C 08 F 236/04,**  
**C 08 F 212/00, C 08 F 220/00**

21 Anmeldenummer: **80106796.8**

22 Anmeldetag: **05.11.80**

54 **Verfahren zum Zurichten von Spaltleder und geschliffenem Leder durch Behandlung mit Kautschuklatices.**

30 Priorität: **17.11.79 DE 2946435**

73 Patentinhaber: **BAYER AG, 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)**

45 Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:  
**07.12.83 Patentblatt 83/49**

45 Bekanntmachung des Hinweises auf die Entscheidung  
über den Einspruch:  
**23.08.89 Patentblatt 89/34**

84 Benannte Vertragsstaaten:  
**BE DE FR GB IT NL**

56 Entgegenhaltungen: (Fortsetzung)  
**dem Eingang der Anmeldung eingereicht wurden**  
**und die nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.**

56 Entgegenhaltungen:  
**DE-A-1 174 937**  
**DE-B-1 224 428**  
**DE-B-1 248 836**  
**DE-C-1 103 569**  
**DE-C-2 946 435**  
**FR-A-1 197 476**  
**GB-A-900 591**  
**US-A-2 868 754**  
**US-A-3 344 103**

**Das Leder, 25, 1974, K. Gulbins: "Reaktionsfähige**  
**Mischpolymerisate in der Lederzurichtung"**  
**Houben-Weyl, Bd. XIV, 1, 4. Aufl., 1961, Seiten 302,**  
**310-312, 316, 681-868, 705, 737**  
**Ullmann, Encyclopädie der techn. Chemie, Bd. 16,**  
**4. Aufl., 1978, Seite 161**

**Die Akte enthält technische Angaben, die nach**

**EP 0 029 170 B2**

**Beschreibung**

Verfahren zum Zurichten von Spaltleder und geschliffenem Leder durch Behandlung mit Kautschuklatices.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Zurichten von Spaltleder und geschliffenem Leder mit carboxylierten Kautschuklatices aus konjugierten Dienen, Vinylaromaten und/oder (Meth)acrylnitril durch Umsetzung mit Oxiden und/oder Hydroxiden zweiwertiger Metalle.

Bei der Zurichtung von vollnarbigen, geschliffenen oder gespaltenen Ledern werden auf dessen Oberfläche Zurichtmittel 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, beispielweise Eisenoxid, Titandioxid, Kaolin, Azopigmente und Phthalocyanine. Neben diesen Pigmenten können die Zurichtungen übliche Verdickungsmittel enthalten, z. B. solche auf Cellulosebasis wie Carboxymethylcellulose, 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 Schuhoberleder, 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.

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 Arbeitsweise eine schlechte Schichtenhaftung im nassen Zustand und eine unzureichende Naßknickfestigkeit.

In der französischen Patentschrift 1 197 476 wird ein Verfahren zur heißbügelleichten Zurichtung von Ledern 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 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 mit schlechten Naßknickfestigkeiten und Naßhaftungen erhält.

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

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zum Zurichten von Spaltleder und geschliffenem Leder durch Behandlung mit einem ein Verdickungsmittel enthaltenden nichtauspolymerisierten synthetischen Kautschuklatex, der bei der Lederzurichtung mit 0,5 bis 50 Gew.-%, bezogen auf Festkautschuk, eines oder mehrerer Oxide und/oder Hydroxide zweiwertiger Metalle umgesetzt wird und der in einem Einstufenverfahren bis zu einem Monomerumsatz von 80 - 90 Gew.-% durch Emulsionspolymerisation von

(A) 1 - 10 Gew.-Teilen einer oder mehrerer  $\alpha$ ,  $\beta$ -monoethylenisch ungesättigter aliphatischer Carbonsäuren und

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

a) 10 - 90 Gew.-Teilen Butadien und

b) 10 - 90 Gew.-Teilen Styrol und/oder (Meth)acrylnitril, wobei die Menge an (Meth)acrylnitril im Gemisch maximal 50 Gew.-Teile beträgt, und wobei bis

zu 25 Gew.-Teile der wasserunlöslichen Monomeren durch eines oder mehrere copolymerisierbare Monomere aus der Reihe Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, Isobutyl und 2-Ethylhexyl-(meth)-acrylat, Acrylamid und Methacrylamid ersetzt sein können, hergestellt wird.

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.

Zwar wird in der Britischen Patentschrift 900 591 in Beispiel 6 die Herstellung eines Copolymerisates aus Methacrylamid, Acrylsäurebutylester, 2-Chlorbutadien und Styrol beschrieben, das als Lederzurichtmittel geeignet ist und bei dem die Polymerisation bei 95 % Umsatz unterbrochen wird, jedoch wird anschließend nach weiterem Zusatz von Monomeren die Polymerisation vervollständigt.

In der Deutschen Patentschrift 1 103 509 wird die Herstellung von Chloroprenpolymerisaten beschrieben, wobei die Polymerisation bei einem

Umsatz von 80 % abgebrochen wird. Die Produkte sollen unter anderem zur Herstellung von Filmen und Imprägnierungen auf Leder geeignet sein. Chloroprenpolymerisate haben jedoch bis heute aus verschiedenen Gründen keinen Eingang in die Technik der Lederzurichtung gefunden. Eine Nachstellung des Beispiels 4 ergibt, daß das Produkt, zur Lederzurichtung eingesetzt, eine schlechte Trocken- und Naßknickfestigkeit zeigt.

Als  $\alpha$ ,  $\beta$ -monoethylenisch ungesättigte Mono- und Dicarbonsäure seien beispielsweise genannt: Acrylsäuren, Methacrylsäure, Itacon-, Fumar- und Maleinsäure sowie Monoester dieser Dicarbonsäuren wie z. B. Monoalkylitaconat, -fumarat und -maleat.

Die Herstellung der für das erfindungsgemäße Verfahren geeigneten Synthesekautschuklatices 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 Fettsäurealkoholsulfate, 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 Amid- und Alkylphenolen wie Isooctyl-, 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, Alkylhydr-

operoxide, Dialkylperoxide und Ester wie tert.-Butylperbenzoat. Die Initiatormenge liegt im allgemeinen in den Grenzen von 0,01 - 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamte 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 Dialkyldioxanthogenate 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 80 bis 90 % durch Zugabe eines Kettenabbruchmittels abbricht.

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

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 zwischen 30 und 50 Gew.-% eingesetzt.

Die erfindungsgemäßen Synthesekautschuklatices sind für sich allein für die Zurichtung von Leder nicht geeignet, sondern führen zu hervorragenden anwendungstechnischen Vorteilen erst

in Kombination mit Oxiden und/oder 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 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.

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 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, z. B. Ethyl-, n-Propyl- und Isopropylalkohol oder Ethylenglykolmonoethyl ether oder Ketone wie Aceton und Methyl ethylketon, natürliche oder synthetische Öle, wie Klauenöl, Erdnußöl oder Türkischrotöl in freier und/oder emulgierter Form sowie geeignete Entschäumer zugesetzt. 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-, Raket-, 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 und 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.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

4

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 Sortierergebnisse 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), 3 000 g Acrylnitril, 1 700 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 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 %.

### Latex B

Eine Mischung aus 18 000 g Wasser, 500 g Butadien-(1,3), 3 000 g Acrylnitril, 1 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 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. 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. 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 Alkylpolyglykoethers 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.

## 3. Zurichtung der Leder

### Beispiel 1

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.

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/m<sup>2</sup>. 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 100 - 200 g/m<sup>2</sup>). Als Abschluß wird ein üblicher Colloidumlack als Appretur durch Spritz- oder Gießauftrag aufgebracht.

Die erhaltene Zurichtung besitzt die in der Beschreibung angegebenen vorteilhaften Eigenschaften.

### Patentansprüche

1. Verfahren zum Zurichten von geschliffenem Leder und Spaltleder durch Behandlung mit einem Verdickungsmittel enthaltenden, nicht-auspolymerisierten synthetischen Kautschuklatex, der bei der Lederzurichtung mit 0,5 bis 50 Gew.-% bezogen auf Festkautschuk eines oder mehrerer Oxide und/oder Hydroxide zweiwertiger Metalle umgesetzt wird und der in einem Einstufenverfahren bis zu einem Monomerumsatz von 80 - 90 Gew.-% durch Emulsionspolymerisation von

(A) 1 - 10 Gew.-Teilen einer oder mehrerer  $\alpha$ ,  $\beta$ -monoethylenisch ungesättigter aliphatischer Carbonsäuren und

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

a) 10 - 90 Gew.-Teilen Butadien und

b) 10 - 90 Gew.-Teilen Styrol und/oder (Meth)acrylnitril, wobei die Menge an (Meth)acrylnitril im Gemisch maximal 50 Gew.-Teile beträgt und wobei bis zu 25 Gew.-Teile der wasserunlöslichen Monomeren durch eines oder mehrere copolymerisierbare Monomere aus der Reihe Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, Isobutyl- und 2-Ethylhexyl-(meth)acrylat, Acrylamid und Methacrylamid ersetzt sein können, hergestellt wird.

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.

**Claims**

1. Process for dressing buffed leather and split leather by treating them with an incompletely polymerised synthetic rubber latex containing thickening agent, which latex, during the dressing of the leather, is reacted with 0.5 to 50 % by weight, based on solid rubber, of one or more oxides and/or hydroxides of bivalent metals and which latex is produced in a one-stage process up to a monomer conversion of 80 - 90 % by weight by emulsion of
- (A) 1 - 10 parts by weight of one or more  $\alpha$ ,  $\beta$ -monoethylenically unsaturated aliphatic carboxylic acids and
- (B) 90 - 99 parts by weight of a mixture of
- a) 10 - 90 parts by weight of butadiene and
- b) 10 - 90 parts by weight of styrene and/or (meth)acrylonitrile, the quantity of (meth)acrylonitrile in the mixture being at most 50 parts by weight and it being possible for up to 25 parts by weight of the water-insoluble monomers to be replaced by one or more copolymerisable monomers from the series comprising methyl-, ethyl-, n-propyl-, isopropyl-, n-butyl-, isobutyl- and 2-ethylhexyl-(meth)acrylate, acrylamide and methacrylamide.
2. Process according to Claim 1, characterised in that the rubber latex is reacted with 1 - 20 % by weight, based on solid rubber, of one or more oxides and/or hydroxides of bivalent metals.

chouc solide, d'un ou plusieurs oxydes et/ou hydroxydes de métaux bivalents.

**Revendications**

1. Procédé de corroyage du cuir lissé et du cuir refendu par traitement avec un latex de caoutchouc synthétique non polymérisé à fond contenant un agent épaississant, qu'au cours du corroyage du cuir on fait réagir avec 0,5 à 50 % en poids, par rapport au caoutchouc solide, d'un ou plusieurs oxydes et/ou hydroxydes de métaux bivalents et qui est préparé par un procédé à un seul stade jusqu'à une conversion des monomères de 80 à 90 % en poids, par polymérisation en émulsion de
- (A) 1 - 10 parties en poids d'un ou plusieurs acides carboxyliques aliphatiques  $\alpha$ ,  $\beta$ -monoéthyléniquement insaturés et de
- (B) 90 - 99 parties en poids d'un mélange de
- a) 10 - 90 parties en poids de butadiène et
- b) 10 - 90 parties en poids de styrène et/ou de (méth)acrylonitrile, la quantité de (méth)acrylonitrile dans le mélange atteignant au maximum 50 parties en poids et jusqu'à 25 parties en poids des monomères insolubles dans l'eau pouvant être remplacés par un ou plusieurs monomères copolymérisables de la série du méthacrylamide, de l'acrylamide et des (méth)acrylates de méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle, isobutyle et 2-éthylhexyle.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on fait réagir le latex de caoutchouc avec 1 - 20 % en poids, par rapport au caout-