

⑫

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

④⑤ Veröffentlichungstag der Patentschrift :
21.01.87

⑤① Int. Cl.⁴ : **C 14 C 11/00**

②① Anmeldenummer : **84105470.3**

②② Anmeldetag : **14.05.84**

⑤④ **Verfahren zum Zurichten von Leder mit einer synthetischen carboxylierten Kautschuk-Dispersion.**

③⑦ Priorität : **19.05.83 DE 3318219**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung :
05.12.84 Patentblatt 84/49

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung : **21.01.87 Patentblatt 87/04**

⑧④ Benannte Vertragsstaaten :
DE FR GB IT

⑤⑥ Entgegenhaltungen :
EP-A- 0 029 170
US-A- 3 344 103

⑦③ Patentinhaber : **BASF Aktiengesellschaft**
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen (DE)

⑦② Erfinder : **Eckert, Guenter, Dr.**
Flossbachstrasse 1
D-6703 Limburgerhof (DE)
Erfinder : **Groh, Wolfgang, Dr.**
Mannheimer Strasse 94
D-6800 Mannheim 31 (DE)
Erfinder : **Luetje, Hans, Dr.**
Benzheimer Ring 1
D-6710 Frankenthal (DE)
Erfinder : **Schmidt, Franz, Dr.**
Trommstrasse 3
D-5800 Mannheim 1 (DE)
Erfinder : **Schmidt-Thuennes, Juergen, Dr.**
Altholzweg 25
D-6700 Ludwigshafen (DE)

EP 0 127 055 B1

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

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Zurichten von Leder mit einer carboxylierten Kautschuk-Dispersion, auf Basis von Butadien und/oder Isopren sowie Styrol und gegebenenfalls Oxiden und/oder Hydroxiden 2- und/oder 3-wertiger Metalle.

Bei der Zurichtung von vollnarbigem, geschliffenem oder gespaltenem Leder werden dessen
 5 Oberfläche mit Gemischen aus Bindemitteln und Pigmenten behandelt, um die Poren des Leders oberflächlich zu verschließen. Als Bindemittel werden dafür häufig wäßrige Polyacrylat-Dispersionen, wäßrige Dispersionen von Vinylacetat-Copolymerisaten oder wäßrige Dispersionen von synthetischen Kautschuken, d. h. Copolymerisaten von 1,3-Dienen, wie Butadien, Isopren oder Chloropren, eingesetzt. Die geeigneten Pigmente können organischer oder anorganischer Natur sein; in Frage kommen z. B.
 10 Eisenoxid, Titandioxid, Kaolin, Phthalocyanin oder Azopigmente. Zusätzlich können derartige Zurichtungen Verdickungsmittel, z. B. auf Basis von Cellulose, wie Carboxymethylcellulose, Polyvinylalkohole, Polyacrylsäure oder deren Salze, Kasein oder Polymerisate des N-Vinylpyrrolidons, enthalten.

Bindemittel der genannten Art befriedigen jedoch beim Zurichten von Spaltleder, z. B. für
 15 Schuhoberleder, noch nicht, da sie eine schlechte Prägbarkeit, schlechte Kälteflexibilität sowie ungenügende Trocken- und Naßknickfestigkeiten zeigen.

Auch wäßrige Dispersionen von Carboxylgruppen aufweisenden synthetischen Kautschuk-Dispersionen wurden schon als Bindemittel beim Zurichten von Leder eingesetzt. Bei dem Verfahren der GB-B-822 231 wird dabei unter Zusatz von Zinkverbindungen eine Zurichtung mit verbesserter Heißbügelfestigkeit erzielt, bei der jedoch Glanz, Fülle und Deckung sowie der Griff verschlechtert sind und beim
 20 Aufbringen verschiedener Schichten durch ungenügende Haftung der Schichten aufeinander eine schlechte Naßknickfestigkeit auftritt. Auch die aus der GB-PS 921 798 und 900 591 bekannten Zurichtungen auf Basis auspolymerisierter Carboxylgruppen enthaltender Kautschuk-Dispersionen befriedigen hinsichtlich ihrer Trockenknickfestigkeit nicht.

Schließlich ist aus der EP-A-0 029 170 ein Verfahren zum Zurichten von Leder bekannt, bei dem ein
 25 carboxylierter synthetischer Kautschuklatex eingesetzt wird, der nicht auspolymerisiert ist und bei dem die restlichen Monomeren entfernt sind. Der Kautschuk wird dabei nach der Batch-Wd/HB-Fahrweise (Einstufenverfahren) durch Emulsionspolymerisation von 1 bis 10 Gew.-Teilen α,β -monoethylenisch ungesättigten aliphatischen Carbonsäuren und 90 bis 99 Gew.-Teilen eines Gemisches aus acyclischen, konjugierten Dienen mit 4 bis 9 Kohlenstoffatomen und von Vinylaromaten mit 8 bis 12 Kohlenstoffatomen und/oder (Meth)acrylnitril eines (Meth)acrylnitrilgehaltes von maximal 50 Gew.-Teilen hergestellt. Das
 30 Zurichtemittel enthält 0,5 bis 50 Gew.%, bezogen auf den Kautschuk, eines oder mehrerer Oxide und/oder Hydroxide zweiwertiger Metalle wie Zinkoxid oder Magnesiumhydroxid. Zurichtungen von Spaltleder, die nach diesem Verfahren hergestellt sind, zeigen zwar guten Abschluß und Deckung, Narbenwurf, Zügigkeit, Kälteflexibilität und Haftung sowie Trocken- und Naßknickfestigkeiten, doch lassen ihre
 35 Prägbarkeit und Stapelklebrigkeit noch zu wünschen übrig.

Es wurde nun gefunden, daß man Leder mit einer synthetischen carboxylierten Kautschuk-Dispersion, die durch Emulsionspolymerisation von

(A) 1 bis 10 Gew.-Teilen α,β -monoethylenisch ungesättigten, 3 bis 5 C-Atome enthaltenden Carbonsäuren und

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

(a) 10 bis 90 Gew.-Teilen Butadien und/oder Isopren und

(b) 10 bis 90 Gew.-Teilen Styrol und/oder Acrylnitril, wobei die Menge an Acrylnitril im Gemisch bis zu 50 Gew.-Teile und die Menge an Styrol mindestens 10 Gew.-Teile beträgt, bei einem Umsatz von mehr als 90 % und anschließendes Entfernen der restlichen Monomeren hergestellt und noch mit 0 bis 50
 45 Gew.%, bezogen auf den carboxylierten Kautschuk, eines oder mehrerer Oxide und/oder Hydroxide 2- und/oder 3-wertiger Metalle versetzt worden ist, mit Vorteil zurichten kann, wenn die carboxylierte Kautschuk-Dispersion nach dem Emulsions-Zulaufverfahren unter Abstimmen von Polymerisationstemperatur, Zusammensetzung der Monomeren, Art und Menge des Emulgators sowie Art und Menge des Reglers derart hergestellt wird, daß sie einen in Dimethylformamid bei Raumtemperatur
 50 löslichen Anteil an carboxyliertem Kautschuk von 20 bis 60 Gew.% hat. Wegen der verbesserten Verarbeitbarkeit, insbesondere der verminderten Stapelklebrigkeit kann mit derartigen carboxylierten Kautschuk-Dispersionen auch ohne Zusatz von Oxiden und/oder Hydroxiden 2- und/oder 3-wertiger Metalle gearbeitet werden. Es wird jedoch vorgezogen, derartige Oxide und/oder Hydroxide, insbesondere Zinkoxid, Zinkhydroxid, Magnesiumoxid und Magnesiumhydroxid mitzuverwenden, und diese in an
 55 sich üblicher Weise als Paste einzusetzen, die zusätzlich Netzmittel und gegebenenfalls weitere Zusätze enthält. Wegen der verminderten Stapelklebrigkeit können bei dem neuen Verfahren im Vergleich zu dem Verfahren des EP-A-0 029 170 im allgemeinen geringere Mengen an Oxiden und/oder Hydroxiden der genannten Art eingesetzt werden. Die Menge an Oxiden und/oder Hydroxiden 2- und/oder 3-wertiger Metalle liegt häufig im Bereich von 0 bis 50, meistens von 0,5 bis 50, vorzugsweise von 0,5 bis 10 Gew.%,
 60 bezogen auf den carboxylierten Kautschuk (fest).

Die für die Zurichtungen eingesetzten wäßrigen Dispersionen der synthetischen carboxylierten Kautschuk-Dispersionen haben im allgemeinen eine Konzentration an carboxyliertem Kautschuk von 30

bis 60, insbesondere von 35 bis 55 Gew.%. Bei der Herstellung durch das Emulsionszulaufverfahren wird, wie an sich üblich, in einer wäßrigen Vorlage ein Teil der Monomerenmischung in emulgierter Form zusammen mit einem entsprechenden Teil des Emulgators und des Polymerisationsinitiators sowie von Regler vorgelegt, die Vorlage auf Polymerisationstemperatur erwärmt und nach Anspringen der Polymerisation die restliche Monomerenemulsion, die Emulgator und im allgemeinen Regler enthält, sowie getrennt davon eine wäßrige Lösung des Polymerisationsinitiators nach Maßgabe des Verbrauchs zulaufen lassen. Man läßt dann im allgemeinen nachreagieren, so daß der Umsatz über 90, meist 95 bis 98 % beträgt. Die Polymerisationstemperatur wird dabei meist im Bereich von 45 bis 65 °C gewählt und es werden im allgemeinen übliche wasserlösliche radikalbildende Polymerisationsinitiatoren, wie Natrium- und Ammoniumpersulfat oder Redoxkatalysatoren wie tert.-Butylperbenzoat/Formaldehydsulfoxylat/Eisen(II) sulfat und tert.-Butylhydroperoxid/Ascorbinsäure/Eisen(II)sulfat eingesetzt. Bevorzugt werden wasserlösliche Persulfate der genannten Art. Als Emulgiermittel kommen die üblichen anionischen und nichtionischen Emulgatoren in Frage, wobei anionische Emulgatoren von besonderem Interesse sind. Als Emulgator wird vorzugsweise Natriumlaurylsulfat oder Alkylarylsulfonate mit meist 7 bis 12 C-Atomen in den Alkylgruppen eingesetzt.

Die wäßrigen carboxylierten Kautschuk-Dispersionen enthalten 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-Teile α,β -monoethylenisch ungesättigte 3 bis 5 C-Atome enthaltende Carbonsäuren, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure und/oder Itaconsäure einpolymerisiert, wobei Acrylsäure vorgezogen wird. Als Monomere (a) enthalten die Polymerisate Butadien oder Isopren oder Gemische aus diesen einpolymerisiert, wobei Butadien-Polymerisate vorgezogen werden. Der Anteil an Butadien und/oder Isopren liegt vorzugsweise zwischen 40 und 60 Gew.-Teilen. Die Polymerisate sollen mindestens 10 Teile Styrol enthalten, zusätzlich können sie noch bis zu 50 Gew.-Teile Acrylnitril einpolymerisiert enthalten. Insgesamt soll die Menge an Styrol und Acrylnitril 90 Gew.-Teile nicht überschreiten. Von den Monomeren (b) können bis zu 25 Gew.-Teile durch andere copolymerisierbare Monomere ersetzt sein, doch soll der Anteil an wasserlöslichen Monomeren zusammen 10 Gew.% des Polymerisats nicht überschreiten. Als zusätzliche wasserlösliche Monomere kommen z. B. Acrylamid, Methacrylamid, N-Methylol-acrylamid und -methacrylamid, Vinylsulfonsäure oder deren wasserlösliche Salze sowie Allylsulfonsäure und deren wasserlösliche Salze in Betracht. Weitere, wasserunlösliche, Monomere sind z. B. Acryl- und Methacrylester, wie Methylacrylat und -methacrylat, Ethylacrylat, n-Butylacrylat und -methacrylat, tert.-Butylacrylat, Isobutylacrylat und -methacrylat sowie 2-Ethylhexylacrylat und -methacrylat, Vinylester, wie Vinylacetat und Vinylpropionat sowie Vinylhalogenide, wie Vinylchlorid und Vinylidenchlorid sowie ferner Hydroxialkylacrylate und -methacrylate, wie 2-Hydroxiethylacrylat und -methacrylat, 1,4-Butandiol-monoacrylat und 3-Hydroxiethylacrylat.

Bei der Herstellung der wäßrigen carboxylierten Kautschuk-Dispersionen werden meist Regler in an sich üblichen Mengen die 0,3 bis 1 Gew.%, bezogen auf die Menge der Monomeren, betragen, mitverwendet. Als solche kommen z. B. Tetrabromethan, Dialkyldixanthogenate und vorzugsweise Alkylmercaptane, wie besonders Dodecylmercaptan, in Frage. Durch geeignetes Abstimmen von Polymerisationstemperatur, Zusammensetzung der Monomeren, Art und Menge des Emulgators sowie Art und Menge des Reglers kann die Polymerisation in an sich üblicher Weise derart gesteuert werden, daß der Anteil des erhaltenen carboxylierten Kautschuk (fest), der bei Raumtemperatur in Dimethylformamid löslich ist, 20 bis 60, vorzugsweise 25 bis 50 Gew.% des Polymerisats beträgt. Wenngleich bei der Herstellung der Kautschuk-Dispersionen im allgemeinen keine Kettenabbruchmittel mitverwendet werden, erhält man doch bei dem neuen Verfahren Lederzurichtungen mit sehr hohen Knickfestigkeiten im trockenen und naßen Zustand, die trotz verbesserter Prägbarkeit und verminderter Stapelklebrigkeit nicht hinter den Knickfestigkeiten der nach dem Verfahren der EP-A-0 029 170 zugerichteten Leder zurückstehen.

Bei der Herstellung von Gemischen für die Lederzurichtung können den Oxiden bzw. Hydroxiden der 2- bzw. 3-wertigen Metalle übliche Netzmittel, meist in Mengen von 20 bis 60 % ihres Gewichtes, zugesetzt werden, wobei nichtionogene Netzmittel vorgezogen werden. Zusätzlich können auch organische Lösungsmittel, z. B. Methyl-, Ethyl-, n-Propyl- und iso-Propylalkohol oder Ethylglykolmonoethylether oder Ketone, wie Aceton und Methylethylketon, natürliche oder synthetische Öle, wie Klauenöl, Erdnußöl oder Türkischrotöl in freier und/oder emulgierter Form sowie Entschäumer zugesetzt werden. Derartige Abmischungen werden bevorzugt in Form von Pasten bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt. Zusätzlich können bei der Zurichtung von Leder handelsübliche Deckfarbpasten mitverwendet werden.

Nach dem neuen Verfahren kann man vollnarbiges, geschliffenes und insbesondere auch Spaltleder oder Lederfasermaterialien zurichten. Die Zurichtungsmittel können unter Verwendung der wäßrigen synthetischen carboxylgruppen enthaltenden Kautschuk-Dispersionen, von Pigmentzubereitungen der oben genannten Art sowie weiteren Zusätzen in an sich bekannter Weise auf das Leder aufgebracht werden. Hierfür können Gieß-, Rake-, Streich-, Spritz-, Bürst- oder Plüschprozesse angewandt werden. Die Menge an Zurichtungsmittel hängt von der Art und Vorbehandlung des Leders ab und läßt sich durch Vorversuche leicht ermitteln.

Meist wird dabei eine Grundierung in einem oder mehreren Aufträgen durchgeführt und durch heißes, starkes Zwischenbügeln oder Narbenprägen ein gutes Verschmelzen und dadurch ein guter Abschluß der Grundierung erreicht.

Bei dem neuen Zurichtungsverfahren kann die Viskosität des Auftrags durch Verdickungsmittel in an

sich üblicher Weise reguliert werden, wobei eine Viskositätsanhebung zu einer Verminderung des Eindringvermögens und dadurch zu einer höheren Füllwirkung führt, was beim Zurichten von Spaltleder und Lederfasermaterialien von besonderem Interesse ist.

Als Schlußappretur auf erfindungsgemäß zugerichtetem Leder eignen sich z. B. übliche Polyurethanlacke, Kollodiumlacke bzw. Kollodiumlack-Emulsionen sowie wäßrige Polyacrylat- oder Polyurethan-Dispersionen, die durch Spritz- und Gießverfahren aufgetragen werden können.

Die nach dem neuen Verfahren zugerichteten Leder trocknen sehr rasch und zeigen hervorragende Trocken- und Naßnickfestigkeiten, gute Kälteflexibilität und Prägbarkeit sowie sehr gute Durchreibfestigkeit und Haftung von Schicht zu Schicht und sehr gute Fülle. Sie zeigen zudem im Vergleich zu den Zurichtungen gemäß der EP-A-0 029 170 stark vermindertes Stapelkleben. Dies ist wegen des praktisch vollständigen Auspolymerisierens bei der Herstellung der Bindemittel-Dispersion im Hinblick auf die Offenbarung der EP-A-0 029 170 sowie der GB-B-921 798 und 900 591 überraschend.

Die im folgenden angegebenen löslichen Anteile des carboxylierten Kautschuks werden wie folgt bestimmt:

Aus einer 30 %igen wäßrigen Dispersion des carboxylierten Kautschuks wird ein Film gegossen und dieser nach dem Trocknen im Klimaraum bei 25 °C und 70 % relativer Luftfeuchtigkeit 48 Stunden gelagert. Ein 1 cm² großes Stück des erhaltenen Films wird 24 Stunden in Dimethylformamid (über einem 0,4 nm Molekularsieb getrocknet) aufbewahrt, das Dimethylformaldehyd über einen Quarzfilter abgegossen und der Rückstand im Trockenschrank bei 120 °C 5 Stunden getrocknet. Aus der Masse des in einem Exsikkator abgekühlten Dimethylformamid-Rückstands wird der gelöste Anteil berechnet.

Die in den folgenden Beispielen angegebenen Teile und Prozente beziehen sich, wenn nicht anders angegeben, auf das Gewicht. Die darin angegebenen Volumenteile verhalten sich zu den Gewichtsteilen wie das Liter zum Kilogramm.

1. Herstellung der wäßrigen Dispersionen der carboxylierten Kautschuke

Dispersion 1

In einem mit Rührer ausgestatteten Autoklaven von 160 Volumenteilen werden 7,5 Teile Wasser, 0,09 Teile Natriumperoxodisulfat und 7,5 Teile einer Emulsion, hergestellt aus 30,9 Teilen Wasser, 15 Teilen Butadien, 8,1 Teilen Acrylnitril, 5,1 Teilen Styrol, 0,9 Teilen Acrylsäure, 0,18 Teilen tert.-Dodecylmercaptan, 0,3 Teilen Natriumlaurylsulfat, 0,9 Teilen Methacrylamid und 0,3 Teilen des Natriumsalzes der Dodecylbenzolsulfonsäure vorgelegt. Man heizt auf 55 °C auf und polymerisiert 10 min an. Dann gibt man den Rest der Emulsion gleichmäßig innerhalb von 3 Stunden zu. Anschließend wird bei 55 °C nachpolymerisiert bis der Feststoffgehalt 42 % (etwa 94 % Umsatz der Monomeren) erreicht ist. Die erhaltene Dispersion 1 wird von restlichen Monomeren unter Durchleiten von Stickstoff befreit. Das darin enthaltene Polymerisat hat einen löslichen Anteil von 23 %.

Dispersion 2

In einem mit Rührer ausgestatteten Autoklaven von 50 Volumenteilen werden 5 Teile Wasser, 0,01 Teile Natriumlaurylsulfat, 0,04 Teile Natriumpyrophosphat, 0,005 Teile Natriumsalz der Ethylendiamintetraessigsäure, 0,002 5 Teile Natriumformaldehydsulfoxylat-dihydrat und 2 Teile einer Emulsion, bestehend aus 5,4 Teilen Butadien, 1 Teil Acrylnitril, 3 Teilen Styrol, 0,3 Teilen Acrylsäure, 0,3 Teilen Methacrylamid, 0,06 Teilen tert.-Dodecylmercaptan, 0,1 Teilen Natriumlaurylsulfat und 8,2 Teilen Wasser und 0,5 Volumenteile einer Lösung von 0,08 Teilen Natriumperoxodisulfat in 2 Teilen Wasser vorgelegt. Man heizt auf 60 °C auf und polymerisiert 30 min an. Anschließend wird die restliche Monomerenemulsion und die restliche Peroxodisulfatlösung gleichmäßig innerhalb von 2 Stunden zugefahren. Man polymerisiert bei 60 °C nach bis der Feststoffgehalt etwa 38 % (Umsatz etwa 95 %, bezogen auf die Monomeren) beträgt. Nach dem Austreiben der restlichen Monomeren aus der erhaltenen Dispersion 2 beträgt deren Feststoffgehalt 40 %. Der lösliche Anteil des Polymerisats beträgt 38 %.

Dispersion 3

In einem mit Rührer ausgestatteten Autoklaven von 160 Volumenteilen werden 12 Teile Wasser, 0,075 Teile tert.-Butylhydroperoxid (80 %ig), 0,03 Teile Natriumpyrophosphat und 15 Volumenteile einer Emulsion aus 31 Teilen Wasser, 15 Teilen Isopren, 8,1 Teilen Acrylnitril, 5,1 Teilen Styrol, 0,9 Teilen Methacrylamid, 0,9 Teilen Acrylsäure, 0,18 Teilen tert.-Dodecylmercaptan, 0,45 Teilen Natriumlaurylsulfat und 0,45 Teilen Natriumdodecylbenzolsulfonat vorgelegt und auf 60 °C erhitzt. Dann wird 1 Teil einer Lösung von 0,015 Teilen Natriumsalz der Ethylendiamintetraessigsäure, 0,007 5 Teilen Eisen-II-sulfat-heptahydrat und 0,03 Teilen Natriumformaldehyd-sulfoxylat-dihydrat in 3 Teilen Wasser zugegeben und eine 1/4 Stunde anpolymerisiert. Innerhalb von 4 Stunden wird dann der Rest der Monomeren-Emulsion und der Reduktionsmittellösung zugegeben und bis zu einem Feststoffgehalt von 38,5 % (97 % Umsatz) bei 60 °C nachpolymerisiert. Nach dem Austreiben der restlichen Monomeren aus der erhaltenen

Dispersion 3 unter vermindertem Druck beträgt dessen Feststoffgehalt 39,5 %. Der lösliche Anteil des carboxylierten Polymerisats beträgt 52 %.

Vergleichsdispersion (a)

5

In einem mit Rührer ausgestatteten Autoklaven von 50 Volumenteilen werden 1 Teil Wasser, 0,03 Teile Kaliumperoxodisulfat, 2,5 Volumenteile einer Emulsion aus 10,4 Teilen Wasser, 5 Teilen Butadien, 2,7 Teilen Acrylnitril, 1,7 Teilen Styrol, 0,3 Teilen Acrylsäure, 0,3 Teilen Methacrylamid, 0,3 Teilen Natriumlaurylsulfat, 0,3 Teilen Natriumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure, 0,092 Teilen Natriumsulfat und 10 0,03 Teilen tert.-Dodecylmercaptan sowie 0,2 Volumenteile einer Lösung von 0,000 2 Teilen Natriumformaldehydsulfoxylat, 0,000 8 Teilen Eisennitrat und 0,000 6 Teilen Natriumsalz der Ethylendiamintetraessigsäure in 2 Teilen Wasser vorgelegt und das Gemisch auf 70 °C erwärmt. Nach 1/4 Stunde Anpolymerisieren wird der Rest der Monomerenemulsion und der Lösung des Reduktionsmittels innerhalb von 4 Stunden zugefahren. Man polymerisiert dann bei 70 °C bis zu einem Feststoffgehalt von 15 etwa 42 % (etwa 95 % Umsatz) nach. Die erhaltene Vergleichsdispersion (a) wird von restlichen Monomeren befreit. Das darin enthaltene carboxylierte Polymerisat hat einen löslichen Anteil von 17 %.

Vergleichsdispersion (b)

20

In einem mit Rührer ausgestatteten Autoklaven von 160 Volumenteilen werden 7,5 Teile Wasser, 0,09 Teile Natriumperoxodisulfat sowie 2,5 Volumenteile eines Gemisches, bestehend aus 31,3 Teilen Wasser, 15 Teilen Butadien, 8,1 Teilen Acrylnitril, 5,1 Teilen Styrol, 0,9 Teilen Acrylsäure, 0,9 Teilen Methacrylamid, 0,45 Teilen Natriumlaurylsulfat, 0,45 Teilen Natriumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure und 0,45 Teilen tert.-Dodecylmercaptan vorgelegt. Man heizt auf 55 °C auf und polymerisiert 10 min lang an. Dann wird 25 der Rest der Monomerenemulsion gleichmäßig innerhalb von 2 Stunden zugefahren. Anschließend polymerisiert man noch bei 55 °C bis zu einem Feststoffgehalt von etwa 42 % (Umsatz etwa 94 %) nach. Die erhaltene Vergleichsdispersion (b) wird unter Durchleiten von Stickstoff von restlichen Monomeren befreit. Das darin enthaltene carboxylierte Polymerisat hat einen löslichen Anteil von 73 %.

30 Vergleichsdispersion (c)

In einem mit Rührer ausgestatteten Kessel von 50 Volumenteilen werden 18 Teile Wasser, 5 Teile Butadien, 2,7 Teile Acrylnitril, 1,7 Teile Styrol, 0,3 Teile Methacrylsäure, 0,3 Teile Methacrylamid, 0,05 Teile tert.-Dodecylmercaptan, 0,2 Teile Natriumsulfonat eines Gemisches langkettiger Pa- 35 raffinkohlenwasserstoffe einer mittleren Kettenlänge von 15 C-Atomen als Emulgator, sowie 0,002 5 Teile Natrium-formaldehyd-sulfoxylat-dihydrat und 0,005 Teile tert.-Butylhydroperoxid vorgelegt und auf 35 °C erwärmt. Man gibt dann innerhalb von 2 Stunden eine Reduktionsmittellösung von 0,002 5 Teilen Natriumformaldehyd-sulfoxylat-dihydrat und 0,1 Teil ethoxyliertem Octylphenol (25 Ethylenoxid-Reste) in 0,9 Teilen Wasser zu und polymerisiert bei 35 °C bis zu einem Feststoffgehalt von 30,4 % (Umsatz etwa 40 86 %) nach. Die erhaltene Vergleichsdispersion (c) wird unter vermindertem Druck von restlichen Monomeren befreit. Das carboxylierte Polymerisat löst sich vollständig in Dimethylformamid.

II. Zurichtung von Leder

45

Beispiele 1 bis 3 und Vergleichsbeispiele (a) bis (c)

Für die Zurichtung von Spaltleder werden jeweils 100 Teile einer handelsüblichen Pigmentpräparation mit jeweils 600 Teilen der oben beschriebenen Dispersionen 1, 2, 3, (a), (b) bzw. (c), jeweils 200 Teilen Wasser sowie jeweils 40 Teilen einer Zinkoxidpaste der auf Seite 15, unten, der EP-A-0 029 170 50 angegebenen Zusammensetzung, verrührt. Das Gemisch wird mit dem Plüschbrett in einer Menge von 12 g/m² auf Spaltleder aufgetragen, der Auftrag bei 80 °C gebügelt und anschließend bis zur vollständigen Deckung mit weiterem Gemisch gespritzt. Nach dem Trocknen prägt man bei 80 °C und 200 bar mit 2 sec Verzögerung. Abschließend wird eine übliche Appretur auf Basis eines Nitroemulsionslacks aufgetragen.

Zur Beurteilung des Stapelklebens werden die Leder im Anschluß an den letzten Spritzauftrag 55 getrocknet, mit der beschichteten Seite aufeinander gelegt und unter einer Belastung von 5 kg/cm² 18 Stunden bei 40 °C gelagert.

Das dabei zu beobachtende Verhalten wird wie folgt beurteilt :

60

Note 1 = Abschälen der Filmschichten beim Auseinanderziehen der Leder

Note 2 = starkes Kleben, starke Beschädigung der Oberflächen

Note 3 = Kleben, leichte Beschädigung der Oberflächen

Note 4 = leichtes Kleben ohne Beschädigung der Oberflächen

Note 5 = kein Kleben, keine Beschädigung der Oberflächen.

65

Die Beurteilung der Naßknickfestigkeit und Trockenknickfestigkeit der zugerichteten Leder erfolgt in

üblicher Weise unter Verwendung eines Bally-Flexometers.

Die bei den einzelnen Zurichtungen beobachteten Werte sind für die erfindungsgemäßen Beispiele in Tabelle 1, für die Vergleichsbeispiele in der folgenden Tabelle 2 zusammengestellt.

5

Tabelle 1 : Erfindungsgemäße Zurichtungen

	Beispiel	Knickfestigkeiten (Knickungen)		Stapelkleben Note
		naß	trocken	
10	1	15000	40000	4-5
	2	15000	40000	4-5
15	3	18000	35000	4

Tabelle 2 : Vergleichszurichtungen

	Vergleichs- versuch	Knickfestigkeiten (Knickungen)		Stapelkleben Note
		naß	trocken	
20	(a)	1000	15000	4-5
25	(b)	15000	15000	2
	(c)	2000	40000	1

Werden die Dispersionen 1, 2 und 3 nach der bei den Beispielen 1 bis 3 beschriebenen
30 Zurichtungsmethode, jeweils jedoch ohne Mitverwendung der Zinkoxid-Dispersion eingesetzt, so erhält man bei sonst gleicher Arbeitsweise Zurichtungen auf Spaltleder, die praktisch gleich gute physikalische Echtheiten aufweisen, doch treten dabei geringe Einbußen bei den Verarbeitungseigenschaften, d. h. ein Abfall um 1 bis 2 Noten beim Stapelkleben auf.

35

Patentansprüche

1. Verfahren zum Zurichten von Leder mit einer synthetischen, carboxylierten Kautschuk-Dispersion, die durch Emulsionspolymerisation von
40 (A) 1 bis 10 Gew.Teilen einer oder mehrerer α,β -monoethylenisch ungesättigter, 3 bis 5 C-Atome enthaltender Carbonsäuren und

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

(a) 10 bis 90 Gew.Teilen Butadien und/oder Isopren und

(b) 10 bis 90 Gew.Teilen Styrol und/oder Acrylnitril, wobei die Menge an Acrylnitril im Gemisch
45 bis zu 50 Gew.Teile und die Menge an Styrol mindestens 10 Gew.Teile beträgt, bei einem Umsatz von mehr als 90 % und anschließendes Entfernen der restlichen Monomeren hergestellt und noch mit 0 bis 50 Gew.%, bezogen auf den carboxylierten Kautschuk, eines oder mehrerer Oxide und/oder Hydroxide 2- und/oder 3-wertiger Metalle versetzt worden ist, dadurch gekennzeichnet, daß die carboxylierte Kautschuk-Dispersion nach dem Emulsions-Zulaufverfahren unter Abstimmen von
50 Polymerisationstemperatur, Zusammensetzung der Monomeren, Art und Menge des Emulgators sowie Art und Menge des Reglers derart hergestellt wird, daß sie einen in Dimethylformamid bei Raumtemperatur löslichen Anteil an carboxyliertem Kautschuk von 20 bis 60 Gew.% hat.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in dem verwendeten synthetischen Kautschuk bis zu 25 Gew.-Teile der einpolymerisierten wasserunlöslichen Monomeren durch andere
55 copolymerisierbare Monomere ersetzt sind, wobei der Anteil an wasserlöslichen zusätzlichen Monomeren insgesamt maximal 10 Gew.%, bezogen auf den carboxylierten Kautschuk, beträgt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlung des Leders mit einer Kautschuk-Dispersion und einer Paste erfolgt, die aus einer Mischung aus Metalloxiden und/oder -hydroxiden, Netzmitteln und gegebenenfalls weiteren Zusätzen besteht.

60

Claims

1. A process for finishing leather with a synthetic carboxylated rubber dispersion which is prepared
65 by emulsion polymerization of

(A) from 1 to 10 parts by weight of one or more α,β -monoethylenically unsaturated carboxylic acids of 3 to 5 carbon atoms, and

(B) from 90 to 99 parts by weight of a mixture of

(a) from 10 to 90 parts by weight of butadiene and/or isoprene, and

(b) from 10 to 90 parts by weight of styrene and/or acrylonitrile, the mixture containing not more than 50 parts by weight of acrylonitrile and not less than 10 parts by weight of styrene,

with a conversion of more than 90 %, and subsequent removal of the remaining monomers, and to which from 0 to 50 % by weight, based on the carboxylated rubber, of one or more oxides and/or hydroxides of divalent and/or trivalent metals are added, wherein the carboxylated rubber dispersion is prepared by the emulsion feed method, with correlation of the polymerization temperature, the composition of the monomers and the type and amount of the emulsifier and of the regulator, in such a way that it contains from 20 to 60 % by weight of carboxylated rubber which is soluble in dimethylformamide at room temperature.

2. A process as claimed in claim 1, wherein, in the synthetic rubber used, up to 25 parts by weight of the copolymerized water-insoluble monomers are replaced by other copolymerizable monomers, the total amount of water-soluble additional monomers being not more than 10 % by weight, based on the carboxylated rubber.

3. A process as claimed in claim 1 or 2, wherein the leather is treated with a rubber dispersion and a paste which consists of a mixture of metal oxides and/or hydroxides, wetting agents and, if desired, other additives.

Revendications

1. Procédé pour corroyer du cuir avec une dispersion de caoutchouc carboxylé, qui a été préparée par polymérisation en émulsion de

(A) 1 à 10 parties en poids d'un ou plusieurs acides à insaturation α,β -monoéthylénique contenant 3 à 5 atomes de carbone, et

(B) 90 à 99 parties en poids d'un mélange de

(a) 10 à 90 parties en poids de butadiène et/ou isoprène et

(b) 10 à 90 parties en poids de styrène et/ou acrylonitrile, la quantité d'acrylonitrile dans le mélange étant de jusqu'à 50 parties en poids et la quantité de styrène d'au moins 10 parties en poids, avec un taux de transformation de plus de 90 % et ensuite élimination des monomères restants, et encore additionnée de 0 à 50 % en poids, rapporté au caoutchouc carboxylé, d'un ou plusieurs oxydes et/ou hydroxydes de métaux bi- et/ou trivalents, caractérisé par le fait que, après le processus de mise en émulsion, avec détermination de la température de polymérisation, de la composition des monomères, des type et quantité d'émulsifiant ainsi que des type et quantité de régulateur, la dispersion de caoutchouc carboxylé est préparée de manière qu'elle possède une proportion de 20 à 60 % en poids de caoutchouc carboxylé, soluble, à la température ordinaire, dans du diméthylformamide.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que, dans le caoutchouc synthétique utilisé, jusqu'à 25 parties en poids des monomères entrés en polymérisation sont remplacés par d'autres monomères copolymérisables, la proportion en monomères additionnels solubles dans l'eau étant, au total, au maximum de 10 % en poids, rapportée au caoutchouc carboxylé.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé par le fait que le traitement du cuir est effectué avec une dispersion de caoutchouc et une pâte qui est constituée par un mélange d'oxydes et/ou hydroxydes métalliques de réticulants et éventuellement d'autres additifs.