

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: **86116644.5**

51 Int. Cl.⁴: **C 14 C 11/00**
D 06 M 15/19

22 Anmeldetag: **29.11.86**

30 Priorität: **13.12.85 DE 3544001**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
24.06.87 Patentblatt 87/26

84 Benannte Vertragsstaaten:
CH DE ES FR GB IT LI

71 Anmelder: **BAYER AG**
Konzernverwaltung RP Patentabteilung
D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

72 Erfinder: **Tork, Leo, Dr.**
Karl-Krekeler-Strasse 11
D-5090 Leverkusen 1(DE)

72 Erfinder: **Rottmaier, Ludwig, Ing.-grad.**
Bergstrasse 85
D-5068 Odenthal(DE)

72 Erfinder: **Höhne, Wolfgang**
Grosser Busch 81
D-5060 Bergisch-Gladbach(DE)

72 Erfinder: **Merten, Rudolf, Dr.**
Berta-von-Suttner-Strasse 55
D-5090 Leverkusen 1(DE)

72 Erfinder: **Sackmann, Günter, Dr.**
Friedenberger Strasse 11
D-5090 Leverkusen 3(DE)

54 **Zubereitungen und Verfahren zum Zurichten von Leder und zur Textilbeschichtung.**

57 Die vorliegende Erfindung betrifft wässrige Zubereitungen zum Zurichten von Leder und zur Textilbeschichtung auf der Basis von Carboxylgruppen-haltigen Polymeren, die gegebenenfalls Kasein als Bindemittel und eine 1,2-Polyepoxidverbindung als Vernetzer, sowie Pigmente, übliche Hilfsmittel und Zusatzstoffe enthalten, sowie ein Verfahren zum Zurichten von Leder und zur Textilbeschichtung mit diesen wässrigen Zubereitungen.

5 BAYER AKTIENGESELLSCHAFT 5090 Leverkusen, Bayerwerk
Konzernverwaltung RP
Patentabteilung PB/by-c

10

Zubereitungen und Verfahren zum Zurichten von Leder und
zur Textilbeschichtung

15

Bei der Zurichtung von vollnarbigen, geschliffenen oder
gespaltenen Ledern werden auf deren Oberfläche Zuricht-
mittel aus Pigmenten, Bindemitteln und weiteren Hilfs-
20 mitteln aufgetragen, so daß die Poren des Leders ober-
flächlich verschlossen werden. Als Bindemittel werden im
allgemeinen alkalisch aufgeschlossene Kaseinlösungen und
wäßrige Copolymerisat-Dispersionen eingesetzt. Diese Co-
polymerisat-Dispersionen sind Polyacrylat-Dispersionen,
Dispersionen von Copolymerisaten aus Vinylacetat mit
25 Acrylestern bzw. Ethylen, Synthesekautschuk-Dispersionen
oder Polyurethan-Dispersionen. Als Pigmente werden anorga-
nische und organische verwendet, beispielsweise Eisenoxid,
Titandioxid, Azopigmente und Phthalocyanine. Die wäßrigen
Zurichtflotten müssen alkalisch eingestellt sein, weil die
30 Farbansätze in der Regel wäßrig alkalische Kaseinlösungen
in mehr oder weniger großen Anteilen enthalten.

Von der lederverarbeitenden Industrie werden Zurichtungen
mit immer höheren Echtheiten gefordert. Insbesondere
35 werden an die Trocken- und Naßknickfestigkeiten, Durch-
reibfestigkeit sowie Quellfestigkeit gegen Wasser und

Le A 24 135-EP

Lösungsmittel immer höhere Forderungen gestellt. Zur Verbesserung der physikalischen Echtheiten werden seit
5 einiger Zeit mit Erfolg Reaktivzurichtungen durchgeführt, indem man Polymerisatdispersionen mit reaktiven Gruppen als Bindemittel verwendet und diese mit Hilfe geeigneter polyfunktioneller Verbindungen auf dem Leder zur Ver-
10 netzung bringt. Wegen der geringen thermischen Belastbarkeit des Leders sind herkömmliche Vernetzungssysteme, wie sie beispielsweise im Textildruck-, Vlies- und Beschichtungssektor Anwendung finden (z.B. mit Melaminharzen) nicht geeignet. Vielmehr müssen die Vernetzungs-
15 systeme, die für die Lederzurichtung geeignet sind, im alkalischen Milieu bei Raumtemperatur oder wenig darüber reagieren.

Selbstvernetzende Polymerisat-Dispersionen, die zwei miteinander reagierende Gruppen enthalten - z.B. Vernetzungskomponente A: (Meth)acrylsäure, Vernetzungskomponente B: Acrolein, Glycidylmethacrylat oder Dichlortriazinyl-
20 aminoethylmethacrylat - haben sich infolge mangelnder Lagerstabilität der Polymerisat-Dispersionen nicht bewährt.
25

Bewährt hat sich dagegen das Verfahren zum Zurichten von Leder durch Behandlung mit einem nicht auspolymerisierten synthetischen Kautschuklatex, der bei der Zurichtung mit
30 Oxiden und/oder Hydroxiden zweiwertiger Metalle umgesetzt wird (vgl. EP- 29 170). Dieses Verfahren ist jedoch auf dickschichtige Zurichtungen von stark saugenden Ledern mit rauher Oberfläche, wie Spaltleder und stark geschliffenen, nicht imprägnierten Schleifbox-Ledern beschränkt. Auf
35

5 Vollnarben-Leder und mit Acrylat-Dispersionen imprägnierten Schleifbox-Ledern ist die Haftung der Zurichtschicht zum Leder sowie die Haftung zwischen den einzelnen Zurichtschichten unzureichend, weil nach diesem Vernetzungsmechanismus (Salzbildung) die Filmbildung zu schnell erfolgt. Außerdem sind die Trocken- und Naßknickfestigkeiten für die Verwendung als Schuhoberleder unzureichend, weil Vollnarben-Leder sowie imprägnierte Schleifbox-Leder mit weniger Polymerisatbinder wesentlich dünner beschichtet werden und diese Echtheiten mit abnehmender Bindermenge und Schichtstärke geringer werden. 10 Darüber hinaus sind Leder, die nach EP- 29 170 zurichtet werden, bei 160°C nicht vergilbungsbeständig. Diese Forderung muß aber von Oberleder - insbesondere von weißen und pastellfarbenen Ledern - erfüllt werden, weil diese Temperatur beim Anspritzen von Schuhsohlenmaterial aus PVC oder Polyurethan (PUR) auftritt. 20

Als weitere wäßrige Reaktivzurichtung für die Lederzurichtung wird die Vernetzung von carboxylierten wäßrigen Dispersionen von Polyacrylaten, Polybutadienen, Polyurethanen und Kaseinlösungen mit polyfunktionellen Aziridin-Verbindungen durchgeführt. Nach diesem Verfahren werden die physikalischen Echtheiten zwar deutlich verbessert, jedoch müssen wegen der hohen Reaktivität der Aziridin-Derivate die Verarbeitungsbedingungen bereits bei Raumtemperatur außerordentlich sorgfältig eingehalten werden, eine Forderung, die sich in der Praxis nur schwer durchführen läßt. 25 30

35 Wenn z.B. Leder zwischen zwei Farbaufträgen auf Durchlaufbügelmaschinen bei höheren Temperaturen zwischengebügelt werden, was für Nappaleder üblich ist, oder die

5 Leder erst nach mehrtägigem Lagern (z.B. übers Wochenende) den nachfolgenden Farbauftrag erhalten, dann haftet die obere Farbschicht nicht mehr auf der unteren.

10 Auch zwischen der Polymerisatgrundierung und Appretur treten Haftschwierigkeiten auf, wenn nämlich die üblicherweise eingesetzten Appreturen auf Collodium- oder Acetobutyratbasis oder auch nichtreaktive PUR-Lacke nicht unmittelbar nach dem letzten Grundierauftrag appliziert werden.

15 Besonders schwierig lassen sich nach diesem Vernetzungssystem geprägte Leder herstellen, weil die Prägbarkeit der Leder mit dem Vernetzungsgrad sehr schnell stark abnimmt. Die Leder müssen, um überhaupt noch geprägt werden zu können, unmittelbar nach dem Farbauftrag immer im gleichen Stadium der Vernetzung geprägt werden. Da diese Forderungen in einer Lederfabrik nur schwer zu erfüllen sind, ist die Reproduzierbarkeit des Prägeeffektes praktisch nicht gegeben.

25 Ein weiteres in der Lederzurichtung praktiziertes Reaktivverfahren beruht auf der Vernetzung von carboxylgruppenhaltigen Polyacrylat-Dispersionen mit Epoxiden vom Typ "Dian" [Glycidylether von 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)propan].

30 Die Vernetzung dauert dabei allerdings länger als drei Wochen. Daher werden viele Echtheiten, die für die Schuhherstellung von Bedeutung sind, zu spät erreicht, z.B. die Heißwasserquellfestigkeit für das Thermosetting-Verfahren, die Beständigkeit gegenüber den Lösungsmitteln der Kleber sowie die Einscherfestigkeit.

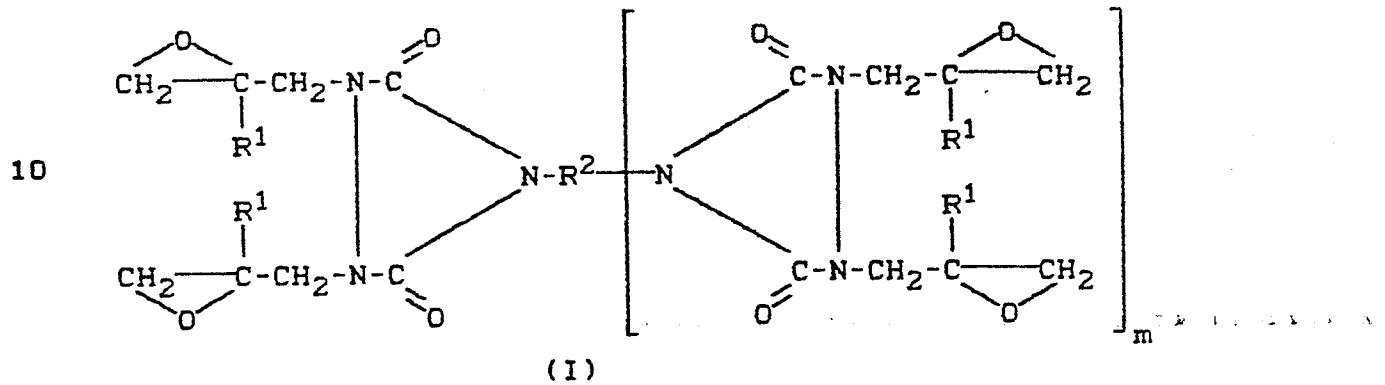
35

5 Es wurde nun gefunden, daß Deckschichten auf Leder mit besonders guten, für die Lederzurichtung wichtigen Eigenschaften wie Abschluß und Deckung, Narbenwurf und Zügigkeit, Kälteflexibilität, Trocken- und Naßreibechtheiten, Lichtechtheit und Hitzebeständigkeit, insbesondere jedoch
10 sehr guten Trocken- und Naßknickfestigkeiten, sehr guter Haftung zum Leder und Haftung zwischen den einzelnen Farbschichten erhalten werden, wenn man die Behandlung des Leders mit wäßrigen Zubereitungen durchführt, die als Bindemittel wenigstens ein carboxylgruppenhaltiges Polymer und gegebenenfalls Kasein und als Vernetzer eine 1,2-
15 Polyepoxidverbindung sowie Pigmente und weitere Hilfsmittel und Zusatzstoffe enthalten.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit wäßrige Zubereitungen zum Zurichten von Leder und zur Textilbeschichtung auf der Basis eines carboxylgruppenhaltigen Polymeren als Bindemittel und einer 1,2-Polyepoxidverbindung als Vernetzer, die gegebenenfalls übliche Hilfsmittel und Zusatzstoffe enthält, dadurch gekennzeichnet,
20 daß das Bindemittel ein Copolymerisat aus monoolefinisch ungesättigten Monomeren mit einer Säurezahl von 5-150 mg KOH/g Substanz und/oder einem Polyurethan mit einer Säurezahl von 5-150 mg KOH/g Substanz und daß die 1,2-Polyepoxidverbindung ein Polyglycidyl-triazolidin-3,5-dion mit
25 einem Epoxidwert von 0,2 bis 1,12 ist.

30 Die wäßrige Zubereitung enthält zusätzlich gegebenenfalls basisch aufgeschlossenes Kasein. Die Carboxylgruppen können als freie Säure oder als Carboxylatgruppen vorliegen. Enthält die Zurichtung basisch aufgeschlossenes
35 Kasein, so enthält das Polymer Carboxylatgruppen.

Die in den erfindungsgemäßen wäßrigen Zubereitungen
5 erhaltenen 1,2-Polyepoxide entsprechen der Formel (I),



worin

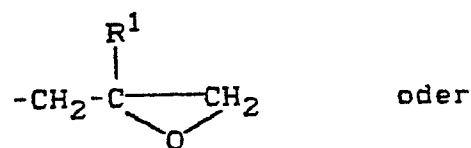
R¹ Wasserstoff oder Methyl, vorzugsweise Wasserstoff,

20

m die Zahl 0 oder 1

bedeuten, und

25 R² für den Fall, daß m 0 ist, den Rest



30

einen einwertigen, unsubstituierten oder substituierten
linearen oder verzweigten aliphatischen C₁-C₁₈-, vorzugs-
weise C₁-C₁₂-, einen einwertigen, unsubstituierten oder

35

5 substituierten cycloaliphatischen C_5-C_6 -, einen einwertigen, unsubstituierten oder substituierten aliphatisch-aromatischen C_7-C_{10} - oder einen einwertigen, unsubstituierten oder substituierten aromatischen C_6-C_{10} -Rest, und für den Fall, daß m 1 ist, einen zweiwertigen unsubstituierten oder substituierten, linearen oder verzweigten aliphatischen C_2-C_{18} -, vorzugsweise C_2-C_{12} -,
10 einen zweiwertigen unsubstituierten oder substituierten cycloaliphatischen C_5-C_{12} -, einen zweiwertigen unsubstituierten oder substituierten aliphatisch-aromatischen C_7-C_{10} - oder einen zweiwertigen substituierten oder unsubstituierten aromatischen C_6-C_{12} -Rest darstellt, wobei die
15 vorgenannten ein- und zweiwertigen aliphatischen Reste R^2 durch ein bis drei Sauerstoffatome, die vorgenannten zweiwertigen cycloaliphatischen und zweiwertigen aromatischen Reste durch eine Alkylengruppe mit 1-3 C-Atomen oder durch
20 ein Sauerstoffatom unterbrochen sein können.

Als Substituenten an R^2 kommen in Betracht:

C_1-C_4 -Alkoxy, CN, NO_2 , C_1-C_4 -Alkylmercapto, Halogen, vorzugsweise Fluor, Chlor, Brom, und im Falle der cycloaliphatischen und aromatischen Reste auch C_1-C_4 -Alkyl.
25

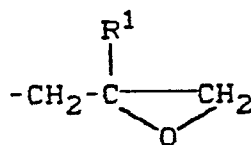
Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), in denen der Rest R^2 unsubstituiert ist.

30 Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), in denen der Rest R^2 einen aliphatischen C_1-C_{12} -Rest, der durch 1 bis 3 Sauerstoffatome unterbrochen sein kann, darstellt.

35

Unter den Verbindungen der Formel (I) mit $m = 0$ ist die
5 Verbindung mit $R^2 =$

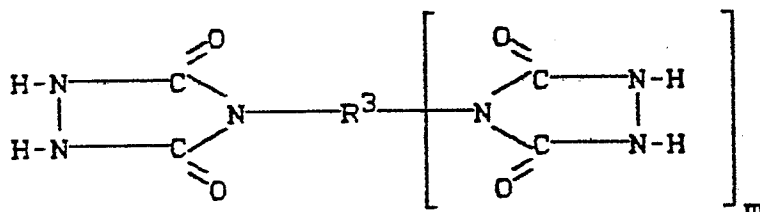
10



und $R^1 =$ Wasserstoff, d.h. das N,N',N''-Triglycidyl-
triazolidin-3,5-dion ganz besonders bevorzugt.

15 Die in den erfindungsgemäßen wäßrigen Zubereitungen
enthaltenen 1,2-Polyepoxide der Formel (I) können erhalten
werden, indem man die bekannten Triazolidin-3,5-dione der
Formel (II)

20



25

worin

m 0 oder 1 ist,

30 R^3 für den Fall, daß $m = 0$ ist, Wasserstoff oder einen
gegebenenfalls substituierten, einwertigen alipha-
tischen C_1-C_{18} -, cycloaliphatischen C_5-C_6 -, alipha-
tisch-aromatischen C_7-C_{10} - oder aromatischen C_6-C_{10} -
Rest und

35

5 für den Fall, daß m 1 ist, einen zweiwertigen, gegebenenfalls substituierten aliphatischen C_2-C_{18} -, cycloaliphatischen C_5-C_{12} -, aliphatisch-aromatischen C_7-C_{10} - oder aromatischen C_6-C_{12} -Rest bedeutet,

10 mit überschüssigem Epichlorhydrin oder β -Methylepichlorhydrin in Gegenwart eines geeigneten Katalysators, z.B. Triethylamin, in an sich bekannter Weise bei 20-200°C zum Triazolidin-3,5-dion-poly-chlorhydrin umgesetzt und anschließend mit Chlorwasserstoff abspaltenden Mitteln wie wäßriger Natronlauge bei 20-120°C behandelt.

15 Die Herstellung dieser Polyglycidylverbindungen ist z.B. in US-P 4 283 546 und US-P 4 467 099 näher beschrieben. Die erhaltenen Poly-glycidyl-triazolidin-3,5-dione besitzen Epoxidwerte von 0,2 bis 1,12, vorzugsweise von 0,6
20 bis 1,12.

Unter dem Epoxidwert wird die Anzahl an 1,2-Epoxidgruppen verstanden, die in 100 g Substanz enthalten ist. Das Epoxidäquivalent ist definiert als die Grammange Substanz,
25 in der ein Äquivalent 1,2-Epoxidgruppen enthalten ist. Die Bestimmung erfolgt durch Titration mit Salzsäure, wobei ein Mol 1,2-Epoxidgruppen einem Mol Halogenwasserstoff äquivalent ist.

30 Die in den erfindungsgemäßen wäßrigen Zubereitungen enthaltenen Polyglycidylverbindungen können sowohl ohne Lösungsmittel wie auch als Lösung und/oder Dispersion eingesetzt werden. Vorzugsweise werden die Polyepoxide abhängig von ihrer Löslichkeit in dem jeweils verwendeten
35 Medium als Lösung oder Dispersion eingesetzt.

5 Als Lösungsmittel eignen sich hierzu Wasser und mit Wasser
mischbare organische Lösungsmittel. Beispielfhaft seien
genannt:

Amide wie Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methyl-
pyrrolidon, Alkohole wie Methanol, Ethanol, Isopropanol,
10 Ethylenglykolmonomethylether oder -ethylether, Ketone wie
Aceton, Diacetonalkohol, Ester wie Glykolacetat oder
Glycerinacetat. Bevorzugt werden Dimethylformamid, N-
Methylpyrrolidon und Diacetonalkohol verwendet. Selbstver-
ständlich können auch Mischungen von mehreren Polyglyci-
15 dyl-triazolidin-3,5-dionen bzw. Mischungen eines Polygly-
cidyl-triazolidin-3,5-dions mit anderen Polyglycidylver-
bindungen, z.B. Glycidylether aus Bisphenolen, Glycidyl-
ester aus Di- oder Polycarbonsäuren, basische Glycidyl-
verbindungen wie N,N-Diglycidylcyclohexylamin oder N,N-
20 Diglycidylbenzylamin oder heterocyclische Epoxide wie
Glycidylhydantoine oder Triglycidylisocyanurat verwendet
werden.

Die in den erfindungsgemäßen wäßrigen Zubereitungen ent-
haltenen carboxylgruppenhaltigen Polymere haben eine
25 Säurezahl von 5-150 mg KOH/g Substanz, wobei die mittlere
Molmasse 1.000 bis 25.000 beträgt. Die OH-Zahlen liegen
vorzugsweise unter 20 insbesondere unter 10.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden carboxylgruppenhaltigen
30 Polymere können Copolymerisate, deren eine Monomerkompo-
nente eine α,β -ethylenisch ungesättigte Carbonsäure ist,
oder carboxylgruppenhaltige Polyurethane sein.

35

5 Diese carboxylgruppenhaltigen Copolymerisate sollen aus
1-25 Gew.-% mindestens einer copolymerisierbaren α,β -
ethylenisch ungesättigten Carbonsäure mit 3 bis 5 C-Atomen
und 75-99 Gew.-% mindestens eines weiteren copolymerisier-
baren Monomeren bestehen. Die α,β -ethylenisch unge-
10 sättigten Carbonsäuren können Monocarbonsäuren oder Di-
carbonsäuren oder Halbester der Dicarbonsäuren mit 1 bis
12 C-Atomen in der Alkoholkomponente sein.

Als copolymerisierbare Monomere seien beispielhaft
15 genannt:

1) Ester der Acryl- oder Methacrylsäure mit alipha-
tischen C_1-C_{12} -, cycloaliphatischen C_5-C_6 -, aralipha-
tischen C_7-C_8 -Monoalkoholen, beispielsweise Methyl-
20 acrylat, Ethylacrylat, n-Propylacrylat, Isopropyl-
acrylat, n-Butylacrylat, tert.-Butylacrylat, 2-
Methylhexylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Dodecyl-
acrylat und die entsprechenden Methacrylsäureester und
Maleinsäurediester; Cyclopentylacrylat, Cyclohexyl-
25 acrylat oder die entsprechenden Methacrylsäureester
und Maleinsäurediester; Benzylacrylat, β -Phenylethyl-
acrylat, entsprechende Methacrylsäureester und
Maleinsäurediester;

30 II) Aromatische Vinylverbindungen, beispielsweise Styrol,
 α -Methylstyrol, α -Methyl-p-isopropylstyrol, α -Methyl-
m-isopropylstyrol, o-, p-Chlorstyrol, o-, p-Brom-
styrol, kernsubstituierte Methylstyrole, p-tert.-
Butylstyrol oder Mischungen daraus;

- 5 III) Vinylester organischer Monocarbonsäuren, wobei die
Säurekomponente 2 bis 4 C-Atome enthält, wie bei-
spielsweise Vinylacetat und Vinylpropionat;
- 10 IV) Monoolefinisch ungesättigte Halogenkohlenwasser-
stoffe, wie Vinylchlorid oder Vinylidenchlorid, vor-
zugsweise Vinylchlorid;
- 15 V) Acrylnitril, Methacrylnitril, Acrylamid, Methacryl-
amid, Methylolacrylamid, Methylolmethacrylamid,
Alkoximethylacrylamid und -methacrylamid mit 1 bis
4 C-Atomen in der Alkoxigruppe;
- VI) Butadien, Isopren;
- 20 VII) Vinylalkylether mit 1 bis 4 C-Atomen in der Alkyl-
gruppe, wie Vinylmethylether, Vinylethylether, Vinyl-
propylether.
- 25 VIII) N-Vinyl-Verbindungen, wie N-Vinylpyrrolidon, N-Vinyl-
phthalimid.
- Bevorzugte carboxylgruppenhaltige Copolymerisate bestehen
aus polymerisierten Einheiten von
- 30 a) 0-70 Gew.-% Butadien, Isopren oder deren Mischungen,
vorzugsweise Butadien

35

- 5 b) 0-40 Gew.-% Acrylnitril, Methacrylnitril, Acrylamid, Methacrylamid, Methylolacrylamid, Methylolmethacrylamid oder deren Mischungen, vorzugsweise Acrylnitril und/oder Acrylamid
- 10 c) 0-60 Gew.-% Styrol, α -Methylstyrol, o-, p-Chlorstyrol, o-, p-Bromstyrol, p-tert.-Butylstyrol oder deren Mischungen, vorzugsweise Styrol
- 15 d) 0-99 Gew.-% Acrylsäureester mit aliphatischen C_1 - C_8 -Alkoholresten oder Methacrylsäureester mit aliphatischen C_1 - C_8 -Alkoholresten oder deren Mischungen, wovon bis zu 7,5 Gew.-% durch mindestens ein Hydroxylgruppen enthaltendes, olefinisches, copolymerisierbares Monomer, wie Hydroxyalkylester der Acryl-, Methacryl-, Malein-, Fumar- oder Itaconsäure mit 2 bis 4 C-Atomen im Alkylrest ersetzt sein können;
- 20 e) 0-20 Gew.-% Vinylacetat
- 25 f) 1-25 Gew.-% Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure-, Maleinsäure- und Fumarsäurehalbester mit 1 bis 8 C-Atomen in der Alkoholkomponente oder deren Mischungen, vorzugsweise Acrylsäure und/oder Methacrylsäure und/oder Itaconsäure,
- 30

wobei die Summe der Prozentgehalte von a) bis f) 100 beträgt.

35

5 Unter Copolymerisaten werden nicht nur Copolymerisate mit statistischer Verteilung der einpolymerisierten Monomeren oder Blockcopolymerisate verstanden, sondern auch Pfropfcopolymerisate, bei denen auf ein vorgebildetes Homo- oder Copolymerisat Monomere aufgepfropft worden sind. Statistische Copolymerisate sind bevorzugt.

10

Die Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden carboxylgruppenhaltigen Copolymerisate erfolgt nach bekannten Verfahren der Substanz-, Lösungs- oder Dispersionspolymerisation, vorzugsweise durch Dispersionspolymerisation. Die bei der Substanz- oder Lösungspolymerisation hergestellten Copolymerisate müssen in einem 2. Schritt in eine Dispersion überführt werden. Zur Herstellung solcher stabiler Dispersionen können anionische, kationische oder nicht-ionische Emulgier- und Dispergiermittel in einer Menge von 0,1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf Monomere, verwendet werden. Derartige Verfahren sind beispielsweise in "Methoden der organischen Chemie", Houben-Weyl, 4. Auflage, Band 14/1, Seiten 24-556 (1961) und in DE-OS 29 46 435 beschrieben worden.

25

Die Polymerisationen können bei Temperaturen von 0°C bis etwa 100°C durchgeführt werden.

30 Als Initiatoren können beispielsweise Percarbonate, Perester wie tert.-Butylperpivalat, -Peroctoat, Benzoylperoxid, o-Methoxybenzoylperoxid, Dichlorbenzoylperoxid, Azodiisobuttersäuredinitril in Mengen von 0,5 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die Monomermenge eingesetzt werden.

35

5 Weiterhin können übliche Molekulargewichtsregler wie Thio-
glykol, Thioglycerin oder tert.-Dodecylmercaptan mitver-
wendet werden.

10 Carboxylgruppenhaltige Polyurethane sind ebenfalls be-
kannt. Die Herstellung dieser Polyurethane bzw. ihrer
wäßrigen Dispersionen kann z.B. in der Weise erfolgen, daß
man Präpolymere in organischen Lösungsmitteln, wie z.B.
Aceton, löst und nach Zugabe und Umsetzung mit carboxyl-
gruppenhaltigen Kettenverlängerungsmitteln in Wasser
15 dispergiert. Da es sich um selbstemulgierende Systeme
handelt, werden keine Emulgatoren und nur schwache Scher-
kräfte benötigt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels
bleiben die Polyurethandispersionen zurück.

20 Als carboxylgruppenhaltige Kettenverlängerungsmittel
werden vorzugsweise Hydroxycarbonsäuren und/oder Amino-
carbonsäuren verwendet. Dabei muß, insbesondere bei
Hydroxycarbonsäuren, darauf geachtet werden, daß keine
nennenswerte Rekation zwischen den Carbonsäuren und dem
Isocyanat stattfindet. Dies kann insbesondere durch Ver-
25 wendung von sterisch gehinderten Hydroxycarbonsäuren, wie
z.B. von 2,2-Di(hydroximethyl)-propionsäure, erreicht wer-
den. Als Kettenverlängerungsmittel geeignet sind z.B. noch
Glykolsäure, Milchsäure, Weinsäure, Zitronensäure, Glycin,
 α - bzw. β -Alanin, Sarkosin, Methionin, 4-Aminobuttersäure,
30 6-Aminocaprinsäure, Glutaminsäure.

Zur Herstellung der Präpolymere werden Isocyanate mit hy-
droxylgruppenhaltigen Verbindungen wie hydroxylgruppen-
haltigen Polyestern, Polyethern oder Polycarbonaten umge-
35 setzt.

Die zur Herstellung der Präpolymere verwendeten Isocyanate
5 sind vorzugsweise die technisch leicht zugänglichen, be-
spielsweise die aromatischen, cycloaliphatischen, aroma-
tischen Diisocyanate oder deren Gemische wie z.B.
Toluylen-2,4-diisocyanat, Toluylen-2,6-diisocyanat,
Phenylendiisocyanat, Methylen-bis(4-phenylisocyanat);
10 Hexamethylendiisocyanat, Cyclohexylen-1,4-diisocyanat,
Methylen-bis(4-cyclohexyl)-isocyanat, Isophorondiiso-
cyanat.

Die zur Herstellung der Präpolymeren verwendeten hydroxyl-
15 gruppenhaltigen Polyester können endständig oder an der
Hauptkette durch Hydroxylgruppen substituiert sein. Bei-
spiele für solche Polyester sind solche, die durch Um-
setzung von Säuren, Estern, Anhydriden oder Säurechloriden
mit Glykolen, Polyglykolen und gegebenenfalls geringen
20 Mengen Triolen dargestellt werden. Geeignete Glykole und
Polyglykole sind Ethylenglykol, Di- und Triethylenglykol,
Propylenglykol, 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol. Als Triole
sind besonders Glycerin, Trimethylolpropan oder Tri-
methylolethan geeignet. Diese Polyole werden umgesetzt mit
25 aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Di-
carbonsäuren oder deren Derivaten wie Phthal-, Malein-,
Bernstein-, Adipin-, Kork-, Sebacin- und Hexahydrophthal-
säure.

30 Die zur Herstellung der Präpolymere verwendeten hydroxyl-
gruppenhaltigen Polyether sind vorzugsweise solche, die
durch Umsetzung von aliphatischen Di- oder Triolen, wie

35

5 beispielsweise Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin
oder Trimethylolpropan, oder durch Umsetzung von Bis-
phenolen, wie beispielsweise Bisphenol A oder Hydrochinon
mit Ethylenoxid oder Propylenoxid hergestellt werden.

10 Die Herstellung dieser Polyurethane bzw. ihrer wäßrigen
Dispersionen ist unter anderem in folgenden Druckschriften
beschrieben: DAS 1 237 306, US-P 3 479 310, GB 1 076 688.

15 Die erfindungsgemäß einzusetzenden carboxylgruppenhaltigen
Polymeren haben vorzugsweise eine Säurezahl von 10-100 mg
KOH/g Substanz, insbesondere von 10 bis 50 mg KOH/g
Substanz.

20 Geringere Säurezahlen innerhalb des angegebenen Bereiches
ergeben eine verringerte Reaktivität, was eine durchaus
erwünschte Verlangsamung der Vernetzungsreaktion zur Folge
haben kann und umgekehrt.

25 Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Zubereitungen werden
die in Wasser dispergierbaren Polymere vorzugsweise in
Form ihrer wäßrigen Dispersionen eingesetzt, wobei die
Carboxylgruppen vorteilhafterweise mit Aminen wie Tri-
ethylamin, Triethanolamin, Dimethylethanolamin oder mit
Ammoniak neutralisiert sein sollen.

30 Unter dem zur Herstellung der erfindungsgemäßen Zuberei-
tungen gegebenenfalls zu verwendenden Kasein ist das
handelsübliche, basisch aufgeschlossene, d.h. wasser-
löslich gemachte Kasein zu verstehen. Die Herstellung des
aufgeschlossenen Kaseins ist z.B. in "W. Graßmann,

35

Handbuch der Gerbereichemie und Lederfabrikation

5 I/1. Teil", 2. Auflage (1961), S. 724 ff., beschrieben.

Bei der Verwendung von basisch aufgeschlossenem Kasein ist zu beachten, daß die Carboxylgruppen enthaltenden Polymere mit Aminen neutralisiert sind. Die Kaseinlösungen können die üblichen Kasein-Weichmacher wie Glykole, Polyole,
10 Polyetherglykole enthalten.

Die carboxylgruppenhaltigen Polymere und die Polyglycidyl-triazolidin-3,5-dione werden in solchen Mengenverhältnissen eingesetzt, daß auf eine Carboxylgruppe 0,5 bis
15 1,5, vorzugsweise 0,9 bis 1,1 Epoxidgruppen entfallen.

Die erforderliche Härtermenge ist stark von der Art der Polymerdispersion abhängig. Ein Butadienbinder benötigt beispielsweise deutlich mehr Vernetzer als ein Acrylatbinder, ein stark saurer Binder (z.B. Itaconsäure) mit
20 höherem Gehalt an Carbonsäuregruppen weniger als ein schwach saurer Binder (z.B. Methacrylsäure) mit geringerem Gehalt an Carbonsäuregruppen.

25 In den erfindungsgemäßen Zubereitungen können zur Beschleunigung der Vernetzungsreaktion Katalysatoren, wie sie aus der Reaktion von Epoxiden mit Carbonsäuren bekannt sind, verwendet werden. Geeignete Katalysatoren sind tertiäre Amine, z.B. Triethylamin, quaternäre Ammoniumsalze, z.B. Tetraethylammoniumchlorid, Sulfide bzw. Sul-
30 foniumsalze. Da jedoch in der Regel die Carboxylgruppen mit Aminen neutralisiert sind, kann zur Vernetzungsreak-

35

tion auf einen zusätzlichen Katalysator verzichtet werden,
5 so daß die Vernetzung auf der Lederoberfläche oder auf der
Textiloberfläche vorzugsweise nicht katalysiert wird.

Den erfindungsgemäßen Zubereitungen können anorganische
oder organische Pigmente in ihren gewöhnlich wirksamen An-
10 teilen bis zu 150 Gew.-%, bezogen auf Bindemittel, zuge-
setzt werden. An Pigmenten seien beispielhaft genannt:
Titandioxid, Eisenoxide, Ruß, Chromoxid, Phthalocyanin-
und Azopigmente.

15 Die erfindungsgemäßen Zubereitungen können weitere Hilfs-
mittel und Zusatzstoffe wie Verdickungsmittel enthalten,
z.B. solche auf Cellulosebasis wie Carboxymethylcellulose,
Polyvinylalkohol oder Poly-N-vinylpyrrolidon.

20 Das erfindungsgemäße Verfahren ist sowohl für Ledergrun-
dierungen und -appreturen als auch für die Textilbe-
schichtung geeignet. Bei den Grundierungsaufträgen werden
zusätzlich handelsübliche Deckfarbenpasten verwendet.

25 Die Verarbeitung kann auf vollnarbigen, geschliffenen und
auf Spaltledern oder Lederfasermaterialien jeder Art er-
folgen. Die Zurichtungen werden unter Verwendung der er-
findungsgemäßen Copolymerisate, des Vernetzers, des
Kaseins, Pigmentzubereitungen der obengenannten Art sowie
30 weiteren Zusätzen in an sich bekannter Weise auf die Leder
aufgebracht. Das Aufbringen der Zurichtungen kann durch
Gieß-, Druck-, Rakel-, Streich-, Spritz-, Bürst- oder

35

5 Plüschprozesse vorgenommen werden. Der Mengenbedarf hängt von der Art und Vorbehandlung der Leder ab und läßt sich durch Vorversuche leicht ermitteln.

10 Die Grundierung wird in einem oder mehreren Aufträgen durchgeführt. Durch Zwischenbügeln oder Narbenprägen bei 70 bis 110°C wird ein gutes Verschmelzen und dadurch ein guter Abschluß der Grundierung erreicht. Anschließend können weitere Deckfarbenaufträge erfolgen.

15 Die Viskosität der Farbflotten kann beliebig eingestellt werden, je nach Lederart und Auftragstechnik. Vollnarbige Leder, die nur dünn beschichtet werden sollen, werden mittels Luftpistolen mit niedrigviskosen Flotten grundiert, während für stark geschliffene Leder und Spaltleder die Viskosität der Farbansätze wegen der besseren Füll-
20 wirkung mit Verdickungsmitteln angehoben wird. Der Farbauftrag für diese Leder erfolgt mittels Airless-Pistolen, Druck- oder Gießmaschinen.

25 Als Schlußappretur auf die erfindungsgemäß zugerichteten Leder eignen sich Polyurethanein- und -zweikomponentenlacke, Acetobutyratlacke, Collodiumlacke bzw. Collodiumlackemulsionen vom Öl-in-Wasser- und Wasser-in-Öl-Typ.

30 Als Schlußappretur können auch erfindungsgemäße wäßrige Polyacrylat- oder Polyurethan-Dispersionen, gegebenenfalls zusammen mit Kaseinlösungen und erfindungsgemäßen Vernetzern durch Spritz-, Druck- und Gießprozesse aufgetragen werden.

35

5 Die Vorteile des erfindungsgemäßen Zurichtverfahrens
lassen sich wie folgt zusammenfassen:

10 Die Vernetzungsreaktion verläuft langsamer als die Ver-
netzung carboxylierter Polymere mit zweiwertigen Metall-
oxiden, z.B. Zinkoxid, sowie mit Aziridinderivaten, aber
deutlich schneller als die Reaktion mit Epoxiden von Typ
"Dian". Die Vernetzung ist, je nach Polymertyp, Menge und
Art der einpolymerisierten Säuren und eingesetzter Ver-
netzermenge, nach 5 bis 15 Tagen abgeschlossen. Durch
15 diese günstige Vernetzungsdauer wird im Gegensatz zu dem
im EP- 29 170 beschriebenen Verfahren eine gute Haftung
der Zurichtschicht nicht nur auf Spalt- und geschliffenen
Ledern erreicht, sondern auch auf vollnarbigen und mit
Acrylatbindern imprägnierten Schleifboxledern.

20 Ebenfalls resultiert eine ausgezeichnete Schichtenhaftung
auch nach heißem Zwischenbügeln und/oder Lagern der Leder
über mehrere Tage. Auch zwischen Grundierung und Appretur
treten im Gegensatz zur Vernetzung mit Aziridin-
verbindungen keine Haftschwierigkeiten auf, wenn als
25 Appreturen Lacke auf Collodium- oder Acetobutyratbasis
oder nichtreaktive PUR-Lacke appliziert werden.

30 Anwendungstechnisch ist ferner wichtig, daß die Gefahr
einer Übervernetzung wie bei der Vernetzung mit Aziridin-
derivaten durch fehlerhafte Dosierung des Vernetzers weit
weniger gegeben ist und daß, wenn die Vernetzungsreaktion
abgeschlossen ist, kein Nachhärten, kein Vergrößern des
Narbenwurfs und keine Filmversprödung auftreten.

35

Die Kältefestigkeit der Zurichtung, die Lichtehtheit und
5 die Filmtransparenz werden durch die Vernetzung nicht
negativ beeinflußt. Die Trocken- und Naßknickfestigkeit,
die Trocken-, Naß- und Durchreibfestigkeit sowie die
Lösungsmittelbeständigkeit erreichen sehr gute Werte, wie
10 sie nach anderen Verfahren aus wäßrigen Systemen nicht
erreichbar sind. Bemerkenswert ist auch, daß die bekannte
unerwünschte Hydrophilie von Acrylatbindern durch die
Vernetzung deutlich verringert wird.

Da sehr unterschiedliche carboxylgruppenhaltige Polymere -
15 Polybutadiene, Polyacrylate, PUR-Dispersionen - allein
oder in Mischungen miteinander oder mit Kasein als Binde-
mittel für das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzt
werden können, ist die Anwendung des Verfahrens außeror-
20 dentlich vielseitig. Mit diesem Verfahren lassen sich die
verschiedensten Lederarten mit den höchsten Ansprüchen
hinsichtlich Aspekt und Echtheiten zurichten.

So wählt man für die Zurichtung von farbigen und schwarzen
Spaltledern zweckmäßig stark füllende synthetische Kaut-
25 schuklatices, die vollständig oder nur teilweise auspoly-
merisiert sein können, für weiße und pastellfarbene
Spaltleder, die für Schuhoberleder gedacht sind, Acrylat-
und/oder PUR-Dispersionen, die lichtecht und noch bei
160°C vergilbungsbeständig sind. Da im Vergleich zu dem
30 im EP- 29 170 beschriebenen Verfahren deutlich bessere
Trocken- und Naßknickfestigkeiten resultieren, können zur
Verbesserung der Prägbarkeit und zur Trockenstellung der
Zurichtschicht - um ein Kleben der Leder beim Bügeln und
im Stapel zu verhindern - sowie zur Griffverbesserung

5 Kasein und preiswerte Füllstoffe wie Talkum, Kaolin,
Kreide, Kieselerde, in höheren Anteilen zugesetzt werden.
Die Prägbarkeit der beschichteten Leder ist auch nach
mehrtägiger Lagerung der Leder nach dem letzten Farb-
auftrag noch unverändert gut. Feine Prägungen drücken
10 sich, wenn die Leder heiß gestapelt werden, im Gegensatz
zu dem in EP- 29 170 beschriebenen Verfahren nicht wieder
heraus.

Einen besonderen Vorteil bietet das erfindungsgemäße Ver-
fahren für die Zurichtung von vollnarbigen und schwach
15 geschliffenen Ledern, die nicht beschichtet erscheinen
sollen, z.B. Möbel- und Bekleidungsnappe. Die erfindungs-
gemäße Vernetzung bewirkt, daß der Binderfilm für größere
Anteile an Pigment, Mattierungs- und Griffmittel ohne ein-
schneidende Verluste in den Echtheiten "tragfähig" wird.
20 Das bedeutet, daß mit pigmentreichen, binderarmen Farban-
sätzen Fehler mit dünneren Deckschichten abgedeckt werden
können, wodurch der elegante Narbenwurf der dünner be-
schichteten Lederoberfläche erhalten bleibt und auch die
Zurichtung nicht plastikartig wirkt. Mit wenigeren
25 Arbeitsgängen wie üblich können Leder zugerichtet werden,
die trotz starker Deckung sehr natürlich und nicht be-
schichtet erscheinen.

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

35

Beispiel 1

5

Für die Zurichtung von vegetabilisch nachgegerbten Spalt-
ledern oder geschliffenen Vachetten werden 100 g einer
Farbpaste (wäßrige Dispersion mit 55 Gew.-% Eisenoxid-
pigment, 5 Gew.-% Bindemittel auf Basis Butylacrylat-,
10 Methylmethacrylat-, N-Vinylpyrrolidon-, Acrylsäure-,
Vinylacetat-Copolymer, mit NH_3 auf pH 9-9,5 gestellt) mit
250 g einer handelsüblichen 13,5 %igen wäßrigen ammonia-
kalischen Kaseinlösung, 100 g Wasser und 25 g einer
üblichen 60 %igen wäßrigen Erdnußölemulsion verrührt. Zu
15 diesem Gemisch werden 500 g des nachfolgend beschriebenen
Kautschuklatex zugesetzt und anschließend zum Vernetzen
25 g einer 50 gew.-%igen Dispersion von feingepulvertem
1,2,4-Triglycidyl-triazolidin-3,5-dion in Diacetonalkohol.
Zum Schluß wird die Farbflotte mit einem geeigneten Ver-
20 dickungsmittel auf eine Viskosität eingestellt, die einer
Auslaufzeit von 18-30 sek aus einem Fordbecher mit einer
4-mm-Düse entspricht.

Die zu behandelnden Spaltleder oder geschliffenen
25 Vachetten erhalten 1 bis 2 Aufträge mittels Bürste,
Plüschbrett, Airlesspistole, Spritz-, Druck- oder Gieß-
maschine. Die Auftragsmenge beträgt insgesamt 150 -
300 g/m².

30 Nach dem Trocknen werden die Leder bei 100°C und 300 bar
mit 2 bis 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 Gießauftrag
35 appliziert.

5 Die erhaltene Zurichtung zeigt hervorragende Werte für die Naß- und Trockenknickfestigkeiten, gute Haftung zum Leder, gute Wasserquellfestigkeit, sowie eine sehr gute Prägbarkeit. Selbst sehr feine Prägungen drücken sich beim Stapeln der heißen Leder nicht wieder heraus.

10 Der Kautschuklatex wurde folgendermaßen hergestellt:
In einem 40-l-Autoklaven aus rostfreiem Stahl mit Kreuzbalkenrührer wird eine Mischung aus 18.000 g Wasser, 5.000 g Butadien-(1,3), 3.000 g Acrylnitril, 1.700 g Styrol, 333 g 90%iger Methacrylsäure und 50 g tert.-
15 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 als Redoxinitiatorsystem bei 35°C poly-
20 merisiert, 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 Natriumformaldehydsulfoxylatdihydrat in 500 g Wasser zu und polymerisiert bei 35°C
25 weiter. Nach Erreichen einer Feststoffkonzentration von etwa 31 Gew.-% (ca. 86 % Umsatz) wird die Polymerisation mit einer Lösung von 200 g 25% gew.-%igem Diethylhydroxylamin in 200 g Wasser abgestoppt. Der erhaltene Latex
30 wird von restlichen Monomeren befreit und besitzt eine Feststoffkonzentration von 31 %. Die Säurezahl des Binders beträgt 19,5 mg KOH/g Feststoff.

35

Beispiel 2

5

Für die Zurichtung von synthetisch nachgegerbten weißen Spaltledern oder geschliffenen Vachetten werden 150 g einer weißen Pigmentpaste (wäßrige Dispersion mit 65 Gew.-% Titandioxidpigment, 5 Gew.-% Bindemittel auf der Basis eines Ethylacrylat-, Methylmethacrylat-, N-Vinylpyrrolidon-, Acrylsäure-, Vinylacetat-Copolymerem, mit NH_3 auf pH 9-9,5 gestellt) mit 250 g Wasser, 10 g 25 %igem Ammoniakwasser und 25 g einer üblichen 60 %igen Erdnuß-
10 ölemulsion verrührt. Zu diesem Gemisch werden 170 g eines 40 gew.-%igen carboxylierten Polyacrylatbinders mit der Filmhärte °Shore A 25 und der Säurezahl 24,2 (40 Gew.-% Butylacrylat, 43,5 Gew.-% Ethylacrylat, 10 Gew.-% Acrylnitril, 2 Gew.-% Acrylamid, 2 Gew.-% Acrylsäure, 2 Gew.-% Itaconsäure und 0,5 Gew.-% N-Methylolacrylamid) und 330 g
15 einer 40 gew.-%igen carboxylgruppenhaltigen aliphatischen Polyurethanester-Dispersion mit der Filmhärte °Shore A 60 und der Säurezahl 36,8 (aus einem Polyester aus Hexandiol, Dimethylolpropionsäure und Adipinsäure, umgesetzt mit Dicyclohexylmethandiisocyanat und vernetzt mit Diethylentriamin, enthält 8,8 % Dimethylolpropionsäure bezogen auf
20 Feststoff) und als Gegenion Triethylammonium eingerührt und anschließend zum Vernetzen 15 g einer 50 gew.-%igen Lösung von 1,2,4-Triglycidyl-triazolidin-3,5-dion in N,N-Dimethylformamid. Zum Schluß wird die Farbflotte mit einem
25 geeigneten Verdickungsmittel auf eine Viskosität gestellt, die einer Auslaufzeit von 18 bis 30 sek aus einem Fordbecher mit einer 4 mm-Düse entspricht.
30

Die Zurichtung erfolgt wie im Beispiel 1 beschrieben, jedoch wird als Appretur anstelle eines Collodiumlackes ein
35 weißpigmentierter Lack auf Acetobutyrat-Basis durch Spritzen aufgebracht.

Le A 24 135

Die anwendungstechnischen Eigenschaften der Zurichtung
5 entsprechen den im allgemeinen Teil beschriebenen vor-
teilhaften Eigenschaften. Die Zurichtung ist lichtecht und
auch noch bei 160°C vergilbungsbeständig.

Beispiel 3

10

100 g einer Rußpaste (wäßrige Dispersion mit 16 Gew.-% Ruß
und 20 Gew.-% eines Bindemittels auf der Basis eines
Isopropylacrylat-, Methylmethacrylat-, N-Vinylpyrrolidon-,
Acrylsäure-, Vinylacetat-Copolymeren, mit Aminoethanol auf
15 pH 10-10,5 eingestellt) werden mit 60 g einer ammonikali-
schen 13,5 gew.-%igen Kaseinlösung und mit 30 g einer
Mattierungspaste mit 30 Gew.-% gefällter Kieselsäure und
5 Gew.-% des Binders der Farbpaste nach Beispiel 1 inten-
siv verrührt und dann mit 400 g Wasser verdünnt.

20

Anschließend werden 250 g einer 40 gew.-%igen, wäßrigen
Dispersion eines Copolymerisates auf Acrylatbasis mit der
Filmhärte °Shore A 45 und der Säurezahl 24,2 (71 Gew.-%
Butylacrylat, 23 Gew.-% Acrylnitril, 1,5 Gew.-% Acrylamid,
25 0,5 Gew.-% N-Methylolacrylamid, 2 Gew.-% Acrylsäure und
2 Gew.-% Itaconsäure) und 150 g einer 35 gew.-%igen, wäß-
rigen Dispersion eines Copolymerisates auf Butadienbasis
mit der Filmhärte °Shore A 63 und der Säurezahl 25,9
(45 Gew.-% Butadien, 16 Gew.-% Styrol, 28 Gew.-% Acryl-
30 nitril, 6 Gew.-% Methacrylamid, 2 Gew.-% Methacrylsäure
und 3 Gew.-% Itaconsäure) zugesetzt. Zum Schluß werden zur
Vernetzung 10 g einer 50 gew.-%igen Lösung von 1,2,4-
Triglycidyl-triazolidin-3,5-dion in N-Methylpyrrolidon
eingerührt. Nach intensiver Durchmischung erhält man eine
35 stark deckende schwarze Binder-Farbe, die besonders

- 5 gut für die Zurichtung von geschliffenen Ledern geeignet
ist. Erfolgt der Farbauftrag mit der Luftspritzpistole,
wird die Farbe in vorliegender Form verwendet; will man
durch Plüschen die Farbe auftragen, wird die Farbflotte
vorher mit Wasser im Verhältnis 2:1 verdünnt, soll der
Farbauftrag mit der Gießmaschine oder der Airlesspistole
10 erfolgen, wird die Flotte mit einem geeigneten Verdickungsmittel auf eine Viskosität gestellt, die einer Auslaufzeit von 16 bis 28 sek aus einem Fordbecher mit einer 4 mm-Düse entspricht.
- 15 Die erhaltene Zurichtung besitzt neben einem guten Aspekt sehr gute Trocken- und Naßknickfestigkeiten sowie eine gute Schichtenhaftung und Wasserquellfestigkeit.

Beispiel 4

20

- Beispiel 1 wird mit der Maßgabe wiederholt, daß als Vernetzer 30 g einer 50 gew.-%igen Lösung von 1,2-Diglycidyl-4-methyl-triazolidin-3,5-dion in Dimethylacetamid eingesetzt werden. Die erhaltene Zurichtung besitzt
25 vergleichbar gute Eigenschaften wie die in Beispiel 1 beschriebene.

Beispiel 5

30

- Beispiel 2 wird mit der Maßgabe wiederholt, daß als Vernetzer 25 g einer 50 gew.-%igen Lösung von 1,4-Butan-bis-oxipropyl-3-diyl-4,4'-bis-[(1,2-diglycidyl)-triazolidin-3,5-dion] in Ethylglykol eingesetzt werden. Die erhaltene
35 Zurichtung besitzt gleich gute Eigenschaften wie die in Beispiel 2 beschriebene.

Patentansprüche

5

10

15

20

25

30

35

1. Wäßrige Zubereitungen zum Zurichten von Leder und zur Textilbeschichtung auf der Basis eines carboxylgruppenhaltigen Polymeren als Bindemittel und einer 1,2-Polyepoxidverbindung als Vernetzer, die gegebenenfalls übliche Hilfsmittel und Zusatzstoffe enthält, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel ein Copolymerisat aus monoolefinisch ungesättigten Monomeren mit einer Säurezahl von 5 bis 150 mg KOH/g Substanz und/oder ein Polyurethan mit einer Säurezahl von 5 bis 150 mg KOH/g Substanz und gegebenenfalls basisch aufgeschlossenem Kasein und die 1,2-Polyepoxidverbindung ein Polyglycidyl-triazolidin-3,5-dion mit einem Epoxidwert von 0,2 bis 1,12 ist.

2. Wäßrige Zubereitungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Copolymerisat aus polymerisierten Einheiten von

a) 0-70 Gew.-% Butadien, Isopren oder deren Mischungen,

b) 0-40 Gew.-% Acrylnitril, Methacrylnitril, Acrylamid, Methacrylamid, Methylolacrylamid, Methylolmethacrylamid oder deren Mischungen,

c) 0-60 Gew.-% Styrol, α -Methylstyrol, o-, p-Chlorstyrol, o-, p-Bromstyrol, p-tert.-Butylstyrol oder deren Mischungen,

5 d) 0-99 Gew.-% Acrylsäureester mit aliphatischen
C₁-C₈-Alkoholresten oder Methacrylsäureester mit
aliphatischen C₁-C₈-Alkoholresten oder deren
Mischungen

10 e) 0-20 Gew.-% Vinylacetat

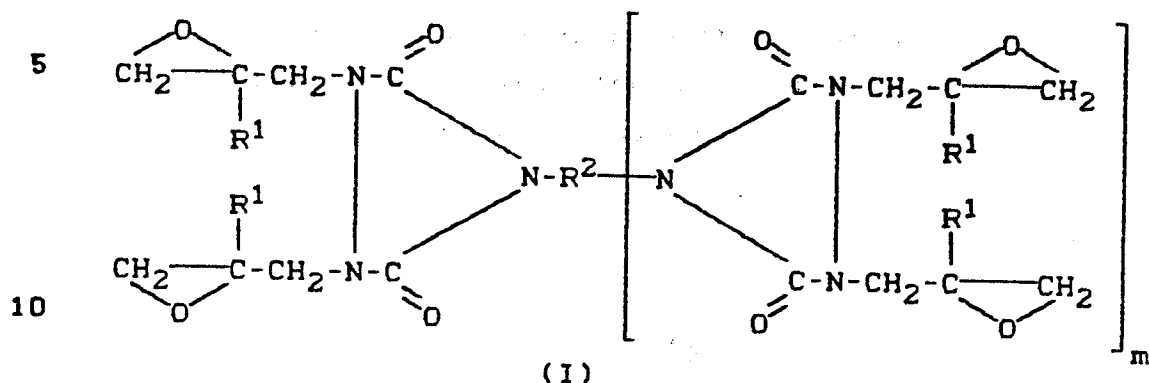
f) 1-25 Gew.-% Acrylsäure, Methacrylsäure, Itacon-
säure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure-,
Maleinsäure- und Fumarsäurehalbester mit 1 bis
15 8 C-Atomen in der Alkoholkomponente oder deren
Mischungen,

besteht, wobei die Summe der Prozentgehalte von a)
bis f) 100 beträgt.

20 3. Wäßrige Zubereitungen gemäß Anspruch 1, dadurch
gekennzeichnet, daß das carboxylgruppen-haltige Poly-
mer aus einer wäßrigen Polyurethan-Dispersion be-
steht, wobei die Polyurethan-Dispersion in einem
organischen Lösungsmittel aus Präpolymeren und
25 Carboxylgruppen-haltigen Kettenverlängerungsmitteln
hergestellt und dann in Wasser dispergiert wird.

30 4. Wäßrige Zubereitungen gemäß Anspruch 1, dadurch ge-
kennzeichnet, daß der Vernetzer aus Polyglycidyl-
triazolidin-3,5-dionen der allgemeinen Formel (I)

35

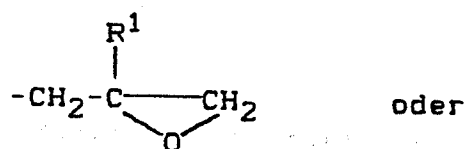


worin

15 R^1 Wasserstoff oder Methyl,

m die Zahl 0 oder 1

20 R^2 für den Fall, daß m 0 ist, den Rest



25 einen einwertigen, aliphatischen C_1-C_{18} -, einen einwertigen, cycloaliphatischen C_5-C_6 -, einen einwertigen aliphatisch-aromatischen C_7-C_{10} - oder einen einwertigen aromatischen C_6-C_{10} -Rest darstellen,

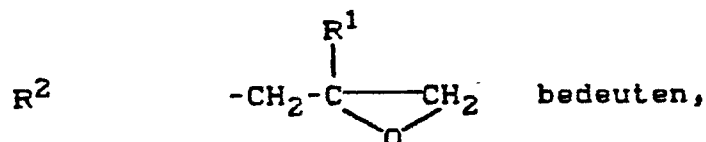
30 und R^2 für den Fall, daß m 1 ist, einen zweiwertigen aliphatischen C_2-C_{18} -, einen zweiwertigen cycloaliphatischen C_5-C_{12} -, einen zweiwertigen aliphatisch-aromatischen C_7-C_{10} - oder einen zweiwertigen aromatischen C_6-C_{12} -Rest darstellt.

35

5. Wäßrige Zubereitungen gemäß Ansprüchen 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet, daß der Vernetzer aus
Polyglycidylverbindungen der Formel (I), worin

m 0 und

10



15

besteht.

6. Verfahren zum Beschichten von Leder oder Textilien,
dadurch gekennzeichnet, daß man wäßrige Zubereitun-
gen gemäß Ansprüchen 1 bis 5 bei Raumtemperatur auf
die Substrate aufbringt und bei 25 bis 90°C ver-
netzt.

20

7. Leder und Textilien, dadurch gekennzeichnet, daß sie
nach dem Verfahren gemäß Anspruch 6 beschichtet
sind.

25

30

35