

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

0 255 013
A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 87110470.9

(51) Int. Cl.4: **C14C 11/00** , C08L 75/04 ,
//C08K5/52

(22) Anmeldetag: 20.07.87

(30) Priorität: 28.07.86 DE 3625442

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
03.02.88 Patentblatt 88/05(64) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE(71) Anmelder: Henkel Kommanditgesellschaft auf
Aktien
Postfach 1100 Henkelstrasse 67
D-4000 Düsseldorf-Holthausen(DE)

(72) Erfinder: Anzinger, Hermann, Dr.
Emil-Barth-Strasse 1
D-4000 Düsseldorf(DE)
Erfinder: Friese, Hans-Herbert, Dr.
Schliesshecke 53
D-4019 Monheim(DE)
Erfinder: Kaendl, Gerhard
Rubensweg 9
D-4010 Hilden(DE)
Erfinder: Marschner, Michael, Dr.
Hofstrasse 25
D-4010 Hilden(DE)
Erfinder: Ploog, Uwe, Dr.
Haydnweg 2
D-5657 Haan(DE)
Erfinder: Schieferstein, Ludwig, Dr.
Am Hang 15
D-4030 Ratingen 1(DE)
Erfinder: Schulz, Horst
Kiledbruckstrasse 24 B
D-4150 Krefeld(DE)
Erfinder: Tenhaef, Rolf
Vennstrasse 41
D-4000 Düsseldorf(DE)

EP 0 255 013 A2

(54) Haftgrund für Zurichtungen.

(57) Verfahren von Verbesserung der Haftung von Zurichtungen auf gefetteten und/oder hydrophobierten Ledern, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß gefettete und/oder hydrophobierte Leder vor und/oder in der Grundierung mit wäßrigen Dispersionen, enthaltend

- A) kurz-und/oder mittelkettige Alkyletherphosphate und
- B) feinteilige, weiche, harnstoffgruppenterminierte, aliphatische, anionische Polyurethan-Dispersionen behandelt werden.

"Haftgrund für Zurichtungen"

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verbesserung der Haftung von Zurichtungen auf gefetteten und/oder hydrophobierten Ledern sowie die Verwendung wäßriger Dispersionen als Haftgrund zur Verbesserung der Haftung von Zurichtungen auf gefetteten und/oder hydrophobierten Ledern.

Als Lederzurichtung wird die Schutzschicht bezeichnet, die auf das nach der Gerbung und Fettung getrocknete Leder aufgetragen wird, um es gegen Feuchtigkeit, Verschmutzung und Beschädigungen zu schützen. Von einer optimalen Zurichtung wird u.a. verlangt, daß sie auf dem Leder gut haftet. Diese Forderung wird jedoch von den meisten Zurichtsystemen nicht in zufriedenstellender Weise erfüllt: So können beispielsweise mit Zurichtungen auf Polyurethanbasis sehr gute Echtheitswerte und Flexibilitäten erreicht werden, so daß ein Brechen des Zurichtfilms nahezu unmöglich ist; hierbei treten aber häufig Haftungsprobleme auf (s. "Das Leder" 25, 167 - 171 (1974)). Bei hydrophobierten Ledern kommt als weitere Schwierigkeit hinzu, daß in vielen Fällen eine Verbesserung der Haftung mit einer Verschlechterung der Hydrophobierung verbunden ist.

Die in "Das Leder" 25, 185 - 190 (1974) beschriebenen schwach vernetzenden wäßrigen Polyurethandispersionen, die als Haftgrund für Zurichtungen verwendet werden können, genügen ebenfalls nicht den an sie gestellten Anforderungen in zufriedenstellender Weise.

Die Aufgabe der Erfindung bestand daher in der Entwicklung eines Haftgrundes zur Verbesserung der Haftung von Zurichtungen.

Es wurde nun die überraschende Feststellung gemacht, daß wäßrige Dispersionen, enthaltend A) kurz- und/oder mittelkettige Alkyletherphosphate und B) feinteilige, weiche, harnstoffgruppenterminierte, aliphatische anionische Polyurethan-Dispersionen, auf gefetteten und/oder hydrophobierten Ledern einen sehr guten Haftgrund für die nachfolgenden Zurichtprozeße bilden. Des weiteren wurde gefunden, daß bei hydrophobierten Ledern die Haftungsverbesserung der Zurichtung nicht mit einer negativen Beeinflussung der Hydrophobierung verbunden ist.

Gegenstand der Erfindung ist demzufolge mit Verfahren zur Verbesserung der Haftung von Zurichtungen auf gefetteten und/oder hydrophobierten Ledern, das dadurch gekennzeichnet ist, daß gefettete und/oder hydrophobierte Leder vor und/oder in der Grundierung mit wäßrigen Dispersionen, enthaltend

A) kurz- und/oder mittelkettige Alkyletherphosphate und

B) feinteilige, weiche, harnstoffgruppenterminierte, aliphatische, anionische Polyurethan-Dispersionen behandelt werden.

Vorzugsweise besitzen die in den wäßrigen Dispersionen enthaltenen Alkyletherphosphate 2 bis 12 Kohlenstoffatome in den verzweigten und/oder unverzweigten Alkylketten und 2 bis 6 Alkylenoxideinheiten in den Etherketten. Besonders bevorzugt werden Alkyletherphosphate mit 2 bis 6 Ethylenoxid- und/oder Propylenoxideinheiten in den Etherketten.

Die Alkyletherphosphate werden in an sich bekannter Weise durch Phosphatierung alkoxylierter, insbesondere ethoxylierter und/oder propoxylierter, primärer, sekundärer und/oder tertiärer, gerad- und/oder verzweigt-kettiger, aliphatischer Alkohole mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen hergestellt.

Unter dem Begriff "Alkyletherphosphate" werden - in Abhängigkeit von den Herstellungsbedingungen - Mono-, Di- und/oder Trialkyletherphosphate verstanden. Im Rahmen der Erfindung werden Mono-, Di- und/oder Trialkyletherphosphate, vorzugsweise Mono- und/oder Dialkyletherphosphate eingesetzt.

Die für das erfindungsgemäße Verfahren geeigneten feinteiligen, weichen, harnstoffgruppenterminierten, aliphatischen, anionischen Polyurethan-Dispersionen werden in an sich bekannter Weise (siehe z.B. D. Dieterich in Angew. Makrom. Chem. 98, 133 (1981) und dort zitierte Literatur) hergestellt, beispielsweise indem aliphatische Polyisocyanate mit unterstöchiometrischen Mengen an Polyolen in einer Schmelzreaktion unter Inertgasatmosphäre zu den entsprechenden Prepolymeren umgesetzt werden. Anschließend werden die Prepolymeren mit einem Unterschuß an ein- und/oder mehrbasischen Polyhydroxycarbonsäuren in Form ihrer Alkali-, Amin- und/oder Ammoniumsalzen, gelöst in einem inerten Lösungsmittel, versetzt. Nachdem die Reaktionslösung etwa 1 bis 3 Stunden unter Rückfluß gekocht wurde, wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und die Polyurethanmasse zuerst in Wasser und anschließend in wäßrigen Lösungen, enthaltend Amine und/oder Ammoniak, dispergiert.

Als aliphatische Polyisocyanate eignen sich insbesondere cyclische und/oder nichtcyclische Diisocyanate, beispielsweise 1,6-Hexamethyldiisocyanat, Trimethyl-1,6-hexamethyldiisocyanat und/oder 2-Isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylisocyanat (Isophorondiisocyanat).

Die zur Herstellung der Prepolymeren benötigte zweite Komponente, die Polyole, sind vorzugsweise, aus der Polyurethan-Chemie an sich bekannte Polyester-und/oder Polyetherdiole mit mindestens 2 alkoholischen Hydroxylgruppen und einem Molekulargewicht zwischen etwa 400 und 3.000, vorzugsweise zwischen etwa 800 und 2.000. Vorzugsweise werden difunktionelle Polypropylenglycole eingesetzt.

5 Geeignete ein-und/oder mehrbasische Polyhydroxycarbonsäuren sind beispielsweise Dihydroxypropionsäure, Dimethylolpropionsäure, Dihydroxybernsteinsäure und/oder Dihydroxybenzoesäure. Vorzugsweise kommt 2,2-Dimethylolpropionsäure zum Einsatz.

Als Lösungsmittel für die oben erwähnten Polyhydroxycarbonsäuren, die in Form ihrer Alkali-, Amin-und/oder Ammoniumsalze eingesetzt werden, eignen sich insbesondere Aceton und/oder N-Methylpyrrolidon.

Die Haftgrundflotten des erfindungsgemäßen Verfahrens enthalten vorzugsweise auf 2 - 20 Gew.-Teile Wasser, besonders bevorzugt auf 4 - 15 Gew.-Teile Wasser 1 Gew.-Teil der oben charakterisierten Polyurethandispersion. Es hat sich gezeigt, daß zur Verbesserung der Haftung von Zurichtungen insbesondere solche wäßrigen Dispersionen Vorteile bringen, in denen das Gewichtsverhältnis der Komponenten A : B zwischen etwa 2 : 1 und etwa 1 : 10 liegt. Besonders bevorzugt werden Mischungen, in denen das Gewichtsverhältnis der Komponenten A : B zwischen etwa 1 : 1 und etwa 1 : 5 liegt.

Die Haftgrundflotten, enthaltend die Komponenten A und B, werden nach dem erfindungsgemäßen Verfahren auf gefettete und/oder hydrophobierte Leder gespritzt oder gegossen, vorzugsweise gespritzt.

Gegenstand der Erfindung ist ferner die Verwendung wäßriger Dispersionen, enthaltend

20 A) kurz-und/oder mittelkettige Alkyletherphosphate und

B) feinteilige, weiche, harnstoffgruppenterminierte, aliphatische, anionische Polyurethan-Dispersionen als Haftgrund zur Verbesserung der Haftung von Zurichtungen auf gefetteten und/oder hydrophobierten Ledern.

Die Alkyletherphosphate in den erfindungsgemäß zu verwendenden wäßrigen Dispersionen enthalten 25 vorzugsweise 2 bis 12 Kohlenstoffatome in den verzweigten und/oder unverzweigten Alkylketten und 2 bis 6 Alkylenoxideinheiten in den Etherketten. Besonders bevorzugt werden Alkyletherphosphate, die 2 bis 6 Ethylenoxid-und/oder Propylenoxideinheiten in den Etherketten besitzen.

Unter dem Begriff "Alkyletherphosphate" werden - in Abhängigkeit von den Herstellungsbedingungen - Mono-, Di-und/oder Trialkyletherphosphate verstanden. Im Rahmen der Erfindung werden Mono-, Di-und/oder Trialkyletherphosphate, vorzugsweise Mono-und/oder Dialkyletherphosphate verwendet.

Die in den erfindungsgemäß zu verwendenden wäßrigen Dispersionen enthaltenden feinteiligen, weichen, harnstoffgruppenterminierten, aliphatischen, anionischen Polyurethan-Dispersionen werden in an sich bekannter Weise (siehe z.B. D. Dieterich in Angew. Makrom. Chem. 98, 133 (1981) und dort zitierte Literatur) hergestellt, beispielsweise indem aus aliphatischen Polyisocyanaten und unterstöchiometrischen 35 Mengen an Polyolen in einer Schmelzreaktion unter Inertgasatmosphäre die entsprechenden Prepolymeren gebildet werden. Anschließend werden diese Prepolymeren mit einem Unterschub an ein-und/oder mehrbasischen Polyhydroxycarbonsäuren in Form ihrer Alkali-, Amin-und/oder Ammoniumsalze, gelöst in einem inerten Lösungsmittel, versetzt. Nach etwa 1-bis 3-stündigem Rückflußkochen wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und die Polyurethanmasse zuerst in Wasser und anschließend in einer 40 wäßrigen Lösung, die Amine und/oder Ammoniak enthält, dispergiert.

Als aliphatische Polyisocyanate eignen sich insbesondere cyclische und/oder nichtcyclische Diisocyanate, beispielsweise 1,6-Hexamethylendiisocyanat, Trimethyl-1,6-hexamethylendiisocyanat und/oder 3-Isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylisocyanat (Isophorondiisocyanat).

Die zur Herstellung der Prepolymeren benötigten bevorzugten Polyole sind aus der Polyurethan-Chemie an sich bekannte Polyester-und/oder Polyetherdiole mit mindestens 2 alkoholischen Hydroxylgruppen und einem Molekulargewicht zwischen etwa 400 und 3.000, vorzugsweise zwischen etwa 800 und 2.000. Besonders bevorzugt werden difunktionelle Polypropylenglycole verwendet.

Geeignete ein-und/oder mehrbasische Polyhydroxycarbonsäuren sind beispielsweise Dihydroxypropionsäure, Dimethylolpropionsäure, Dihydroxybernsteinsäure und/oder Dihydroxybenzoesäure. Vorzugsweise kommt 2,2-Dimethylolpropionsäure zum Einsatz.

Als Lösungsmittel für die oben erwähnten Polyhydroxycarbonsäuren, die in Form ihrer Alkali-, Amin-und/oder Ammoniumsalze eingesetzt werden, eignen sich insbesondere Aceton und/oder N-Methylpyrrolidon.

Die als Haftgrund für Zurichtungen auf gefetteten und/oder hydrophobierten Ledern verwendeten wäßrigen Dispersionen enthalten vorzugsweise auf 2 - 20 Gew.-Teile Wasser, besonders bevorzugt auf 4 - 15 Gew.-Teile Wasser 1 Gew.-Teil der oben charakterisierten Polyurethan-Dispersion, wobei das Gewichtsverhältnis der Komponenten A : B vorzugsweise zwischen etwa 2 : 1 und etwa 1 : 10 liegt. Besonders bevorzugt werden wäßrige Dispersionen verwendet, in denen das Gewichtsverhältnis der Komponenten A : B zwischen etwa 1 : 1 und etwa 1 : 5 liegt.

Die verwendeten Haftgrundflotten werden auf gefettete und/oder hydrophobierte Leder gespritzt oder gegossen, vorzugsweise gespritzt.

Um eine Verbesserung der Haftung von Zurichtungen zu erzielen, ist es in manchen Fällen auch möglich, nur einen Teil der Haftgrundflotte auf das gefettete und/oder hydrophobierte Leder zu spritzen oder zu gießen, vorzugsweise zu spritzen und den anderen Teil in der Grundierflotte einzusetzen. In diesen Fällen liegt der Anteil der Polyurethan-Dispersion in der Grundierflotte zwischen 1 und 50 Gew.-Teilen, vorzugsweise zwischen 2 und 30 Gew.-Teilen auf 100 Gew.-Teile Binder der Grundierflotte. Das Gewichtsverhältnis der Komponenten A : B liegt vorzugsweise zwischen etwa 2 : 1 und etwa 1 : 10, besonders bevorzugt zwischen etwa 1 : 1 und etwa 1 : 5. Unter "Binder" sind beispielsweise Acrylat-, Acrylnitril-, Polybutadien- und/oder Polyurethan-Dispersionen zu verstehen.

Die erfindungsgemäßen wäßrigen Dispersionen enthaltend A) kurz- und/oder mittelkettige Alkyletherphosphate und B) feinteilige, weiche, harnstoffgruppenterminierte, aliphatische, anionische Polyurethan-Dispersionen, bilden auf gefetteten und/oder hydrophobierten Ledern einen sehr guten Haftgrund für die anschließenden Zurichtprozesse. Die Mischungen dringen sehr tief in das Leder ein, so daß keine Klebprobleme beim Bügeln und Stapeln während der Zurichtprozesse auftreten. Weiterhin wird durch das erfindungsgemäße Verfahren bzw. durch die erfindungsgemäße Verwendung der oben charakterisierten wäßrigen Dispersionen bei hydrophobierten Ledern ein sehr guter Haftgrund ohne negative Beeinflussung der Hydrophobierung geschaffen.

Beispiele

Herstellung der Polyurethan-Dispersion 1

Bei Raumtemperatur werden 26,3 Gew.-Teile Polypropylenglycol mit einem Molekulargewicht von etwa 1000 und 8,95 Gew.-Teile 1,6-Hexamethylendiisocyanat in einer Rührapparatur gemischt und unter Stickstoff etwa 6 Stunden bei 100 °C gerührt. Das erhaltene lagerfähige Isocyanat-prepolymer wird auf etwa 50 °C abgekühlt und bei dieser Temperatur mit einer frisch hergestellten Lösung von 1,77 Gew.-Teilen 2,2-Dimethylolpropionsäure und 1,33 Gew.-Teilen Triethylamin in 9,42 Gew.-Teilen Aceton versetzt. Das Reaktionsgemisch wird bei etwa 100 °C 1,5 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nachdem anschließend innerhalb von etwa 10 bis 15 Minuten im Vakuum bei 100 °C etwa 8,5 Gew.-Teile Aceton entfernt worden sind, wird auf etwa 70 °C abgekühlt und die Reaktionsmischung in 59,0 Gew.-Teilen Wasser unter sehr starkem Rühren dispergiert. Danach wird die Dispersion mit 1,73 Gew.-Teilen 12,5 %ige $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ -Lösung versetzt und etwa 1 Stunde bei 50 °C gerührt.

Die erhaltene Polyurethan-Dispersion besitzt folgende Kenndaten:

Feststoffgehalt: 39 Gew.-%

pH-Wert: 7,0

Partikeldurchmesser: 58 bis 80 nm

Film: klar, weich, stark klebrig.

Anwendungsbeispiele

Die Haftprüfungen wurden nach IUF 470 durchgeführt.

5

Beispiel 1Rindbekleidungsleder, hydrophobiert

70

Haftgrund:

100 Gew.-Teile Polyurethan-Dispersion I
 30 Gew.-Teile C₃₋₈-Alkyl-2-4 EO-Phosphat
 570 Gew.-Teile Wasser

75

1 x spritzen

20

Grundierung:

5 Gew.-Teile Polyurethan-Dispersion I
 70 Gew.-Teile Pigment
 30 Gew.-Teile Bügelhilfe auf Basis
 Wachsdispersion
 80 Gew.-Teile Polybutadien-Dispersion
 150 Gew.-Teile Acrylnitril-Copolymerisat-
 Dispersion
 30 Gew.-Teile Mattierungsmittel auf
 Kieselsäure-Basis
 350 Gew.-Teile Wasser

25

30

35

3 x spritzen

40

Abschluß:

150 Gew.-Teile Wasser
 100 Gew.-Teile Nitrocellulose-Emulsion
 25 Gew.-Teile Mattierungsmittel auf
 Kieselsäure-Basis

45

2 x spritzen

50

Beispiel 2 (Vergleich)

wie Beispiel 1,
 jedoch ohne Haftgrund und ohne Polyurethan-Dispersion 1 in der Grundierung.
 Haftprüfung ergibt folgende Werte:

55

Beispiel 1: 2,4 N/cm

Beispiel 2: 1,3 N/cm

Beispiel 3 Rindoberleder, hydrophobiert

5

Vorgrund:

10

10 Gew.-Teile Polyurethan-Dispersion I
2 Gew.-Teile C₆₋₁₂-Alkyl-4-6 PO-Phosphat
100 Gew.-Teile Wasser

1 x spritzen

15

Grundierung:

20

25

100 Gew.-Teile Pigment (caseinhaltig)
160 Gew.-Teile Acrylat-Dispersion
80 Gew.-Teile Polybutadien-Dispersion
5 Gew.-Teile Polyurethan-Dispersion I
5 Gew.-Teile Bügelhilfe auf Waschs-Basis
10 Gew.-Teile Mattierungsmittel auf
Kieselsäure-Basis
10 Gew.-Teile Formalin

30

1 x plüschten, 1 x spritzen,
bügeln bei 80 °C / 50 bar

35

Abschluß:

100 Gew.-Teile Nitrocellulose-Emulsion
100 Gew.-Teile Wasser

40

1 x spritzen
bügeln auf Finiflex

Beispiel 4 (Vergleich)

45

wie Beispiel 3,
jedoch ohne Haftgrund und ohne Polyurethan-Dispersion 1 in der Grundierung.

Haftungsprüfung ergibt folgende Werte:

Beispiel 3: 4,0 N/cm

Beispiel 4: 1,8 N/cm

50

55

Beispiel 5Schweinspolsterleder

Haftgrund: 100 Gew.-Teile Polyurethan-Dispersion I
 100 Gew.-Teile C₈-Alkyl-4 EO-Phosphat
 800 Gew.-Teile Wasser

1 x spritzen

Grundierung: 100 Gew.-Teile Pigment
 140 Gew.-Teile Acrylat-Dispersion
 20 Gew.-Teile Bügelhilfe auf Wachs-Basis
 50 Gew.-Teile Polyurethan-Dispersion I
 30 Gew.-Teile Mattierungsmittel auf
 Kiesel säure-Basis
 300 Gew.-Teile Wasser

5 x spritzen

Abschluß: 100 Gew.-Teile Nitrocellulose-Lack
 200 Gew.-Teile Butylacetat
 10 Gew.-Teile Griffmittel auf
 Silicon-Basis

2 x spritzen

Beispiel 6 (Vergleich)

wie Beispiel 5,
 jedoch ohne Haftgrund.

Haftungsprüfung ergibt folgende Werte:

Beispiel 5: 3,4 N/cm

Beispiel 6: 2,1 N/cm

Ansprüche

1. Verfahren zur Verbesserung der Haftung von Zurichtungen auf gefetteten und/oder hydrophobierten Ledern, dadurch gekennzeichnet, daß gefettete und/oder hydrophobierte Leder vor und/oder in der Grundierung mit wäßrigen Dispersionen, enthaltend

A) kurz-und/oder mittelkettige Alkyletherphosphate und

B) feinteilige, weiche, harnstoffgruppenterminierte, aliphatische, anionische Polyurethan-Dispersionen behandelt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Alkyletherphosphate, enthaltend 2 bis 12 Kohlenstoffatome in den verzweigten und/oder unverzweigten Alkylketten und 2 bis 6 Alkylenoxideinheiten, vorzugsweise 2 bis 6 Ethylenoxid-und/oder Propylenoxideinheiten in den Etherketten, eingesetzt werden.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrigen Dispersionen auf 2 - 20 Gew.-Teile Wasser, vorzugsweise auf 4 - 15 Gew.-Teile Wasser 1 Gew.-Teile der Komponente B enthalten.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis A : B zwischen etwa 2 : 1 und etwa 1 : 10, vorzugsweise zwischen etwa 1 : 1 und etwa 1 : 5 liegt.

5. Verwendung wäßriger Dispersionen, enthaltend

10 A) kurz-und/oder mittelkettige Alkyletherphosphate und

B) feinteilige, weiche, harnstoffgruppenterminierte, aliphatische, anionische Polyurethan-Dispersionen als Haftgrund für Zurichtungen von gefetteten und/oder hydrophobierten Ledern.

15

20

25

30

35

40

45

50

55