



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑪ Veröffentlichungsnummer:

0 313 966
A1

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑬ Anmeldenummer: **88117318.1**

⑮ Int. Cl.4: **C14C 11/00**

⑭ Anmeldetag: **18.10.88**

⑯ Priorität: **28.10.87 DE 3736475**

⑰ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
03.05.89 Patentblatt 89/18

⑲ Benannte Vertragsstaaten:
AT DE ES FR GB IT

⑳ Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft**
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen(DE)

㉑ Erfinder: **Lach, Dietrich, Dr.**
Gartenweg 16
D-6701 Friedelsheim(DE)
Erfinder: **Eckert, Guenter, Dr.**
Flossbachstrasse 1
D-6703 Limburgerhof(DE)
Erfinder: **Maltry, Werner**
Hauptstrasse 95
D-6946 Goxheimertal(DE)
Erfinder: **Fischer, Karl**
Auf dem Koeppel 58
D-6702 Bad Duerkheim(DE)

㉒ Verfahren zum Zurichten von Leder.

㉓ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Zurichten von Leder auf der Basis eines rein wäßrigen Systems, bei dem wäßrige Polymerisatdispersionen, Kasein und Vernetzungsmittel bei der Grundierung und Appretur zum Einsatz gelangen.

EP 0 313 966 A1

Verfahren zum Zurichten von Leder

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Zurichten von Leder auf der Basis eines rein wäßrigen Systems, bei dem wäßrige Polymerisatdispersionen, Kasein und Vernetzungsmittel bei der Grundierung und Appretur zum Einsatz gelangen.

- 5 Das Ziel einer Lederzurichtung (Beschichtung) besteht darin, dem gegerbten, gefetteten und gegebenenfalls gefärbten Rohleder das gewünschte Aussehen, spezielle griffliche Eigenschaften sowie die notwendigen Gebrauchseigenschaften, wie z.B. Knickelastizität, Wasserechtheit und Naß- und Trockenreibechtheit zu verleihen. In optimaler Weise waren diese Eigenschaften bisher nur mit Systemen zu erzielen, die organische Lösungsmittel enthalten. Die modernen Anforderungen bezüglich des Gesundheits- und Umweltschutzes machen es jedoch erforderlich, die Lederzurichtung mit rein wäßrigen Systemen zu realisieren. Die Ergebnisse bisheriger Versuche konnten nicht befriedigen, weil zumindest eine der geforderten Eigenschaften, wie Knickelastizität, Naß-, Trockenreibechtheit oder Haftfestigkeit, nicht in der geforderten Qualität erreicht werden konnte.

10 So werden gemäß der EP-PS 100 493 spezielle Acrylatdispersionen für ein rein wäßriges Zurichtesystem beschrieben. Damit werden zwar gute bis ausreichende physikalische Echtheitseigenschaften erhalten, wobei aber insbesondere die organoleptischen Eigenschaften, wie Aussehen oder Griff, des zugerichteten Leders zu wünschen übrig lassen. Das erhaltene Leder weist teilweise eine unnatürliche Oberfläche und einen mehr oder wenig ausgeprägten, plastikartigen Griff auf.

15 Auch ist bereits ein Verfahren zur Lederzurichtung vorgeschlagen worden, bei dem wäßrige Mischungen von Kasein und Kondensationsprodukten aus Melamin u./o. Harnstoff mit Formaldehyd u./o. Glyoxal aufgetragen und eine Vernetzung bei höheren Temperaturen herbeigeführt wird. Auch dieses Verfahren befriedigt nicht immer.

20 Aufgabe der Erfindung ist es, ein wäßriges Zurichterverfahren für Leder zur Verfügung zu stellen, bei dem die für die Praxis erforderlichen Eigenschaften in möglichst optimaler Weise erreicht werden.

25 Die Lösung der Aufgabe besteht in einem Verfahren zum Zurichten von Leder durch schichtenweises Aufbringen einer wäßrigen Mischung aus mindestens einem dispergierten Polymerisat, Kasein und einem Vernetzungsmittel, wobei man auf das Leder eine wäßrige Mischung, enthaltend, bezogen als Feststoff auf das Gewicht,

- 30 2 bis 15 Gew.%, bevorzugt 5 bis 12 Gew.%, eines oder mehrerer Polymerisatbindemittel, 2 bis 10 Gew.%, bevorzugt 2,5 bis 7 Gew.%, Kasein, 3 bis 15 Gew.%, bevorzugt 4,5 bis 10 Gew.%, eines Vernetzers und Rest zu 100 Gew.% Wasser,
- 35 schichtenweise 2- bis 6-mal bis zu einer Gesamtmenge von 10 bis 100 g Feststoff/m² Lederoberfläche aufträgt, nach jedem Auftrag bei Temperaturen von 20 bis 80 °C trocknet und durch eine 1- bis 3-malige Temperaturbehandlung von 140 bis 200 °C, bevorzugt 170 bis 180 °C, bei einer Gesamtkontaktzeit von 0,1 bis 5 sec., bevorzugt 0,3 bis 2 sec., fixiert.

40 Im einzelnen wird zu dem erfindungsgemäßen Verfahren erläutert:

Zweckmäßigerweise werden Polymerisatbindemittel oder Mischungen von Polymerisatbindemitteln verwendet, die genügend wasserfeste Filme bilden. Als Prüfung für die Naßfestigkeit kann beispielsweise die Wasseraufnahme der getrockneten Filme nach DIN 53 459 gemessen werden. In der Regel werden solche Polymerisatbindemittel verwendet, die innerhalb von 24 Stunden nicht mehr als 30 Gew.% Wasser aufnehmen. Geeignete und hervorzuhebende Copolymerisate als Bindemittel sind dem Fachmann an sich bekannt und können dem Stand der Technik entnommen werden. Insbesondere kommen wäßrige Dispersionen auf Basis von Acrylaten oder von Copolymerisaten mit Vinylchlorid oder Vinylidenchlorid als Hauptbestandteil in Betracht.

Beispielsweise sind zu nennen Copolymerisate der Zusammensetzung 30 bis 85, vorzugsweise 60 bis 80 Gew.% eines C₂-C₆-Alkylesters der Acrylsäure oder Methacrylsäure, vorzugsweise Ethyl-, n-Propyl- oder n-Butylacrylat, 1 bis 8 Gew.%, bevorzugt 2 bis 5 Gew.%, eines carboxylgruppenhaltigen Monomeren, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure oder Maleinsäure, wobei als Comonomer die Acrylsäure bevorzugt ist, und 7 bis 65, bevorzugt 15 bis 38 Gew.% mindestens eines Comonomeren, wie Acrylnitril, Acrylamid, Methacrylamid, Vinylchlorid, Vinylacetat und/oder Styrol.

Hiervon sind Monomerenmischungen aus 70 bis 80 Gew.% n-Butylacrylat, 2 bis 5 Gew.% Acrylsäure,

12 bis 18 Gew.% Acrylnitril, 1 bis 5 Gew.% Methacrylamid und ggfs. 10 bis 15 Gew.% Styrol besonders hervorzuheben.

Weiterhin sind zu nennen Copolymerisate, enthaltend 50 bis 90, vorzugsweise 55 bis 70 Gew.% Vinylidenchlorid, 10 bis 50, bevorzugt 25 bis 50 Gew.% eines C₂-C₄-Alkylesters der Acrylsäure oder 5 Methacrylsäure, insbesondere Ethyl- oder n-Butylacrylat, mit 0 bis 5, vorzugsweise 1 bis 3 Gew.% N-Methylolacrylamid oder N-Methyolmethylacrylamid und gegebenenfalls 1 bis 5, bevorzugt 1 bis 3 Gew.% Acrylamid oder Methacrylamid.

Weiterhin können verwendet werden Copolymerisate der Zusammensetzung 50 bis 90, bevorzugt 65 bis 85 Gew.% Vinylchlorid und 10 bis 50, bevorzugt 15 bis 35 Gew.% eines C₁-C₄-Alkylesters der 10 Acrylsäure oder Methacrylsäure sowie 0 bis 5, bevorzugt 0 bis 3 Gew.% Acrylamid oder Methacrylamid.

Hiervon ist eine Mischung aus 75 bis 85 Gew.% Vinylchlorid und 15 bis 25 Gew.% Acrylsäuremethylester besonders hervorzuheben.

Weiterhin kommen in Betracht beispielsweise Copolymerisate aus 80 bis 90 Gew.% Ethylacrylat und 10 bis 20 Gew.% Acrylnitril.

15 Als Polymerisatbindemittel kommen auch Copolymerisate mit einem relativ hohen Anteil an Acrylestern in Betracht, beispielsweise aus 90 bis 98 Gew.% mindestens eines Acrylsäure- oder Methacrylsäureesters mit 1 bis 4 C-Atomen im Esteralkohol und 2 bis 10 Gew.%, bevorzugt 4 bis 6 Gew.% Acrylsäure oder Methacrylsäure und gegebenenfalls deren Amide.

20 Als Polymerisatbindemittel können vorteilhaft und bevorzugt auch wässrige ionomere Polyester-Polyurethan-Dispersionen verwendet werden. Solche Produkte sind beispielsweise aus der US-Patentschrift 3 479 310 und der britischen Patentschrift 1 339 357 bekannt. In der Regel handelt es sich um Dispersionen von Polyesterolen aus Adipinsäure und einem oder mehreren aliphatischen Diolen, wie beispielsweise Hexandiol und Neopentylglykol, und Polyurethanen aus aliphatischen, cycloaliphatischen und 25 aromatischen Diisocyanaten, wie Toluylidendiisocyanat und Hexamethylendiisocyanat, mit einem aliphatischen Diol, wie z.B. Butandiol-1,4. Ein Produkt dieser Art ist z.B. unter der Handelsbezeichnung Astacin® Finish PUD bekannt.

Die oben genannten Bindemittel sind bekannt und teilweise handelsüblich. Sie können auch in Mischungen miteinander verwendet werden.

30 Als Kaseinbinder werden in dem erfindungsgemäßen Verfahren die handelsüblichen in der Regel 8 bis 25 gew.%igen Kaseinlösungen in Form ihrer wässrigen bzw. kolloidalen Lösungen verwendet. Diese können die dem Fachmann an sich bekannten Zusätze enthalten, wie beispielsweise sulfonierte Ricinusöl, kationisch emulgiertes Erdnußöl, Montanwachsemulsionen, Polyglykolether u.a. Das Kasein kann alkalisch aufgeschlossen und z.B. mit Caprolactam modifiziert sein.

35 Als Vernetzungsmittel insbesondere für das Kasein werden in vorteilhafterweise Kondensationsprodukte aus Melamin u./o. Harnstoff mit Formaldehyd verwendet.

Bei den als Vernetzer verwendeten Kondensationsprodukten aus Melamin und/oder Harnstoff mit Formaldehyd und gegebenenfalls Glyoxal, deren Methylolgruppen, gegebenenfalls ganz oder teilweise verethert sein können, handelt es sich um die üblichen im Handel erhältlichen Lösungen bzw. Reaktionsmischungen dieser Kondensationprodukte oder um ihre Trockenpulver. Die verwendeten Kondensationsprodukte sollen in Wasser oder in Mischungen aus Wasser und n-Propanol (1:1) klare oder leicht trübe kolloidale Lösungen geben. Bevorzugt werden die käuflichen wässrigen Lösungen mit Feststoffgehalten von 30 bis 70 Gew.% verwendet.

Die als Vernetzer verwendeten Kondensationsprodukte können beispielsweise wie folgt charakterisiert werden:

45 Kondensationsprodukte auf Basis von Harnstoff sind Reaktionsmischungen, die durch Umsetzung von 1 Mol Harnstoff mit 1,6 bis 4, vorzugsweise 1,8 bis 2,8 Mol Formaldehyd erhalten werden. Gegebenenfalls können die vorhandenen Methylolgruppen durch Umsetzung mit Methanol oder Ethanol verethert sein.

Es hat sich gezeigt, daß bei Verwendung von Harnstoff-Formaldehyd-Glyoxal-Kondensationsprodukten 50 der Glanz der zugerichteten Leder gegenüber den o.g. Harnstoff-Formaldehyd-Produkten gesteigert werden kann. Zweckmäßige Kondensationsprodukte sind die Umsetzungsprodukte von 1 Mol Harnstoff mit 2 bis 3,5 Mol Formaldehyd und 0,1 bis 1,5 Mol Glyoxal. Ganz besonders bevorzugt ist ein Kondensationsprodukt aus 1 Mol Harnstoff, 3 Mol Formaldehyd und 0,5 Mol Glyoxal.

Von den Melaminderivaten haben sich besonders Kondensationsprodukte aus 1 Mol Melamin und 2 bis 55 6 Mol Formaldehyd, bevorzugt 2,2 bis 5,5 Mol Formaldehyd, bewährt. Es ist vorteilhaft, wenn die Methylolgruppen in veretherter Form, insbesondere als Methylether, vorliegen. Besonders bevorzugt sind daher die Umsetzungsprodukte von 1 Mol Melamin und 2,2 bis 6 Mol Formaldehyd und 2,2 bis 6 Mol Methanol. Hiervon sind im einzelnen zu nennen der Hexamethylolmelaminhexamethylether und das Kon-

densationsprodukt aus 1 Mol Melamin, 5,5 Mol Formaldehyd und 5,5 Mol Methanol, wie sie im Handel in ihren wäßrigen Lösungen von der technischen Herstellung her mit einem Trockengehalt von 30 bis 70 Gew.% oder in Pulverform erhältlich sind.

5 Weiterhin haben sich Melamin-Harnstoff-Formaldehyd-Kondensationsprodukte, die durch Umsetzung von 1 Mol Melamin, 0,1 bis 6 Mol Harnstoff, 2,5 bis 3,8 Mol Formaldehyd und gegebenenfalls 0,5 bis 3,8 Mol Methanol zur Veretherung erhalten werden, bewährt.

Weiterhin sind Melamin-Formaldehyd-Glyoxal-Kondensationsprodukte aus 1 Mol Melamin, 1,4 bis 3,5 Mol Formaldehyd und 0,2 bis 1 Mol Glyoxal zu nennen.

10 Es können auch Dicyandiamid- und Biuret-Formaldehyd-Kondensationsprodukte verwendet werden. Es können auch Mischungen der oben genannten Kondensationsprodukte eingesetzt werden. Es sei erwähnt, daß als zusätzliche Vernetzer beispielsweise Aziridinverbindungen noch verwendet werden können.

15 Die erfindungsgemäßen Zurichte-Ansätze können selbstverständlich die üblichen Zusätze enthalten, beispielsweise zur Farbgebung lösliche Farbstoffe und/oder Pigmentpräparationen, zur Verbesserung des Bügelverhaltens und zur Verbesserung des Griffs Öl- oder Wachsemulsionen und gegebenenfalls weitere Hilfsmittel, wie sie bei der Zurichtung von Leder verwendet werden können. Übliche Zusätze, bezogen auf die Dispersionen in einer Menge von 1 bis 10, bevorzugt 1 bis 6 Gew.%, sind beispielsweise hochsiedende Polyglykole, Phthalsäureester, Ethylenglykol, Wachse natürlicher oder synthetischer Herkunft sowie auch Fungizide.

20 Die genannten Vernetzer geben gute Vernetzungen, die durch Prüfung der Naßreibechtheit nach IUF 450 und der Flexibilität nach IUP 20 an den erhaltenen Leder nachgewiesen werden kann.

In der Regel werden zur Herstellung der aufzutragenden Lösungen bzw. Mischungen die Vernetzer in Form ihrer 30 bis 80 gew.%igen wäßrigen Lösungen oder in Pulverform verwendet.

25 Im übrigen erfolgt die Zurichtung der Leder nach dem erfindungsgemäßen Verfahren in an sich üblicher Weise:

In der Regel werden 2 bis 6 Aufträge durch Spritzen, Gießen, Plüschen oder Drucken, vorzugsweise durch Spritzen, aufgebracht, wobei nach jedem Auftrag bei 20 bis 80 °C getrocknet wird, bevor der nächste Auftrag mit gleicher oder einer anderen Zusammensetzung appliziert wird. Anstelle der Zwischentrocknung oder auch zusätzlich kann ein Abbügeln oder Zwischenbügeln bei den genannten Temperaturen erfolgen.

30 In der Regel erfolgt dieses Abbügeln oder Zwischenbügeln vorteilhaft nach dem Auftragen der Gesamtgrundierung.

Danach werden die Appreturschichten aufgetragen, die in gleicher Weise getrocknet werden.

35 Die als Grundierung und als Appretur aufgetragenen Mischungen unterscheiden sich in der Regel in ihrer Zusammensetzung nur dadurch, daß die Grundierung einen weicheren Film bildet, der gegebenenfalls stärker pigmentiert ist als die Appretur, die ihrerseits einen härteren Film bilden soll.

Zum Schluß werden die beschichteten Leder zur Fixierung oder Vernetzung der obengenannten Temperaturbehandlung unterworfen.

Insgesamt werden nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Erzielung der gewünschten Effekte vorteilhaft 10 bis 100 g Feststoff/m² Lederoberfläche aufgetragen.

40 Ein relativ hoher Anteil an Polymerisatbindemittel führt in der Regel beim Schlußbügeln wegen der thermoplastischen Eigenschaften der verwendeten Polymerisate zu einem höheren Glanz. Die Verwendung höherer Mengen an Polymerisatbindemittel ist dort angezeigt, wo dieser Glanz erwünscht wird. Sollen Leder matt zugerichtet werden, empfiehlt es sich, einen höheren Anteil an Kasein zu verwenden. Für solche Zurichtungen werden besonders wasserfeste Polymerisatbindemittel eingesetzt und entsprechend der Kaseinmenge wird die Menge an Vernetzungsmittel erhöht.

45 Im Hinblick auf das Fixieren zeigt sich, daß bei den höheren Temperaturen u./o. höhere Kontaktzeiten, gegebenenfalls bessere Wasserfestigkeiten des Zurichtefilms erhalten werden können.

Es sei erwähnt, daß sich die Zurichte-Ansätze problemlos herstellen lassen. Die Vernetzer können bei Raumtemperaturen in den Ansatz mit Kasein eingearbeitet werden, ohne daß sofort eine Reaktion eintritt. 50 Falls sich Schwierigkeiten beim Lösen von pulverförmig vorliegenden Vernetzungsmitteln ergeben, kann zweckmäßigerverweise warmes Wasser von ca. 40 °C oder gegebenenfalls eine Mischung mit n-Propanol (1 bis 4 Teile Wasser und 1 Teil n-Propanol) verwendet werden.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren werden hervorragende Zurichtungen erhalten, die durch Prüfung der Naßreibechtheit nach IUF 450 und der Flexibilität nach IUP 20 der erhaltene Leder nachgewiesen werden kann.

55 Die folgenden Beispiele sollen das erfindungsgemäße Verfahren näher erläutern. Die Teile und Prozente beziehen sich, soweit nicht anders angegeben, auf das Gewicht.

Beispiel 1

Zurichtung von Rindleder für Bekleidungszwecke

5

a) Grundierung

10

450 Teile Wasser

80 Teile einer 70 gew.-%igen wässrigen Lösung eines Melaminharzes,
 erhalten durch Kondensation von 1 Mol Melamin, 5,5 Mol
 Formaldehyd und 5,5 Mol Methanol

15

40 Teile eines 20 gew.-%igen handelsüblichen Mattierungsmittel auf
 Kieselsäurebasis

20

150 Teile 16 gew.-%ige wässrige Kaseinlösung, abgemischt mit Ricinusöl
 50 Teile 18 gew.-%ige wässrige Kaseinlösung, abgemischt mit einer
 Montanwachsemulsion

25

150 Teile 40 gew.-%ige wässrige Acrylatdispersion eines Copolymerisates
 aus 76,5 Gew.-% n-Butylacrylat, 17,5 Gew.-% Acrylnitril,
 4 Gew.-% Acrylsäure und 2 Gew.-% Methacrylamid. Die Wasser-
 aufnahme eines Films dieser Acrylatdispersion beträgt nach
 24 Stunden 27 %.

30

50 Teile einer 15 gew.-%igen wässrigen Pigmentpräparation

30 Teile einer flüssigen Farbstoffeinstellung.

35

Von dieser Grundiermischung werden mittels einer Druckluftpistole 3 Spritzaufträge in einer Gesamtauftragsmenge von 45 g Feststoff/m² Lederoberfläche aufgetragen. Nach jedem Spritzauftrag wird bei 80 °C getrocknet und 70 °C gebügelt.

35

b) Appretur

40

45

50

55

552 Teile Wasser

3 Teile Wachsemulsion auf Siliconbasis

80 Teile 70 gew.-%igen wässrige Lösung eines Melaminharzes, wie unter
5 Beispiel 1a) angegeben

30 Teile 20 gew.-%iges Mattierungsmittel auf Kieselsäurebasis

160 Teile 16 gew.-%ige wässrige Kaseinlösung, abgemischt mit
sulfoniertem Ricinusöl

10 80 Teile 18 gew.-%ige wässrige Kaseinlösung, abgemischt mit
Polyglykolether

80 Teile 40 gew.-%ige wässrige Acrylatdispersion eines Copolymerisates
aus 85 Gew.-% Ethylacrylat und 15 Gew.-% Acrylnitril. Die
15 Wasseraufnahme eines Films dieses Copolymeren beträgt nach
24 Stunden 25 %.

5 Teile einer 15 gew.-%igen wässrigen Pigmentpräparation

10 Teile flüssige Farbstoffeinstellung.

20

Von dieser Mischung werden auf das grundierte Leder 2 Spritzaufträge, jeweils Trocknen bei 80 °C in einer Gesamtauftragsmenge von 22 g Feststoff/m² aufgetragen. Die Vernetzung wird auf der Durchlaufbügelmachine durch zweimaliges Bügeln bei 170 °C und einer Gesamtkontaktzeit von 1,6 sec durchgeführt.

25 Das erhaltene Rindnappaleder wird 6 Stunden im Faß gemillt, leicht auf den Rahmen gespannt und nochmals bei 80 °C und 15 bar auf der hydraulischen Bügelpresse nachgebügelt. Das so zugerichtete Leder zeigt den gewünschten glatten Griff und Seidenglanz. Die Lederoberfläche erscheint natürlich, ohne übermäßig hohe Beschichtung. Es wird eine gute Naßreibfestigkeit und eine ausgezeichnete Elastizität, gemessen am Beschädigungsgrad der Lederoberfläche nach IUF 450 und IUP 20 erhalten.

30

Beispiel 2

35 Rindboxleder für Schuhwerk

a) Grundierung

40

45

50

55

525 Teile Wasser
 65 Teile einer 75 gew.-%ige wässrige Lösung eines Harnstoffharzes,
 erhalten durch Kondensation von 1 Mol Harnstoff mit 3 Mol
 5 Formaldehyd und 0,5 Mol Glyoxal
 200 Teile 16 gew.-%ige wässrige Kaseinlösung mit sulfonierteem Ricinusöl
 und kationisch emulgiertem Erdnußöl
 150 Teile einer wässrigen Dispersion, enthaltend 67,5 Teile einer
 10 50 gew.-%igen Dispersion eines Copolymerisats aus 70 Gew.-%
 n-Butylacrylat, 13 Gew.-% Acrylnitril, 13 Gew.-% Styrol,
 2 Gew.-% Acrylsäure und 2 Gew.-% Methacrylamid, 45 Teile einer
 15 40 gew.-%igen Acrylatdispersion gemäß Beispiel 1a) und
 37,5 Teile einer 50 gew.-%igen Dispersion eines
 Copolymerisats aus 80 Gew.-% Vinylchlorid und 20 Gew.-%
 Acrylsäuremethylester
 40 Teile 15 gew.-%ige wässrige Pigmentpräparation
 20 20 Teile flüssige Farbstoffeinstellung.

25 Von dieser Grundierung werden 3 Spritzaufträge, jeweils trocknen bei 75 °C, bügeln bei 75 °C, in einer
 Gesamtauftragsmenge von 35 g Feststoff/m² aufgetragen.

30 b) Appretur

30 540 Teile Wasser
 85 Teile 75 gew.-%ige wässrige Lösung eines Harnstoffharzes gemäß
 Beispiel 2a)
 35 100 Teile 20 gew.-%ige wässrige Kaseinlösung mit sulfonierteem Ricinusöl
 und kationisch emulgiertem Erdnußöl
 100 Teile wässrige 15 gew.-%ige Kaseinlösung
 150 Teile wässrige Dispersion von Acrylatcopolymeren gemäß Beispiel 2a)
 40 10 Teile 25 gew.-%ige Pigmentpräparation
 15 Teile flüssige Farbstoffeinstellung.

45 Von dieser Mischung werden auf das grundierte Leder 2 Spritzaufträge, jeweils bei 75 °C getrocknet, in
 einer Gesamtauftragsmenge von 17 g Feststoff/m² aufgetragen. Die Vernetzung wird auf der Durchlaufbü-
 gelmaschine durch zweimaliges Bügeln bei 160 °C bei einer Gesamtkontaktezeit von 1,3 sec durchgeführt.

Das erhaltene Rindboxleder wird zur Verbesserung der Oberflächenglätte auf der hydraulischen
 Bügelmaschine bei 70 °C und 20 bar nachgebügelt.

50 Das so zugerichtete Schuhboxleder entspricht in seinen äußeren Eigenschaften den Anforderungen des
 Marktes. Die Lederoberfläche weist eine gute Elastizität und Wasserfestigkeit, gemessen am Beschädi-
 gungsgrad des Leders nach IUP 20 und IUF 450 auf.

55 Beispiel 3

Rindnappa für Möbelpolsterleder

a) Grundierung

5 **540 Teile Wasser**
 10 **40 Teile pulverförmiges Melaminharz, erhalten durch Kondensation von**
 1 Mol Melamin und 3,5 Mol Formaldehyd
 15 **30 Teile 20 gew.-%iges Mattierungsmittel auf Kieselsäurebasis**
 20 **200 Teile wässrige 18 gew.-%ige Kaseinlösung mit sulfonierte Ricinusöl**
 und kationisch emulgiertem Erdnußöl
 25 **50 Teile 40 gew.-%ige wässrige ionomere Polyester-Polyurethan-**
 Dispersion (Handelsbezeichnung Astacin-Finish PUD). Die
 Wasseraufnahme eines Films dieses Copolymeren beträgt nach
 24 Stunden 29 %.
 30 **100 Teile wässrige 40 gew.-%ige Acrylatdispersion gemäß Beispiel 1a)**
 40 Teile wässrige 42 gew.-%ige Pigmentpräparation.

20 Von dieser Mischung werden 4 Spritzaufträge, jeweils trocknen bei 70 °C, bügeln bei 80 °C, in einer Gesamtauftragsmenge von 70 g Feststoff/m² aufgetragen.

25 b) Appretur

30 **590 Teile Wasser**
 35 **50 Teile pulverförmiges Melaminharz gemäß Beispiel 3a)**
 50 Teile 20 gew.-%iges Mattierungsmittel auf Kieselsäurebasis
 40 **140 Teile wässrige 20 gew.-%ige Kaseinlösung mit sulfonierte Ricinusöl**
 und kationisch emulgiertem Erdnußöl
 45 **50 Teile 40 gew.-%ige wässrige ionomere Polyester-Polyurethan-**
 Dispersion gemäß 3a)
 50 **50 Teile wässrige 40 gew.-%ige Acrylatdispersion eines Copolymersats**
 aus 85 gew.-% Ethylacrylat und 15 Gew.-% Acrylnitril. Die
 55 **Wasseraufnahme eines Films dieses Copolymerisats beträgt**
 nach 24 Stunden 23 %.
 60 **10 Teile wässrige 42 gew.-%ige Pigmentpräparation**
 60 Teile wässrige 50 gew.-%ige Kaseinlösung.

45 Von dieser Mischung werden auf das grundierte Leder 2 Spritzaufträge, jeweils Trocknen bei 70 °C, mit einer Gesamtmenge von 33 g Feststoff/m² aufgetragen. Auf einer Durchlaufbügelmashine wird bei 175 °C mit einer Gesamtkontaktzeit von 1,2 sec fixiert.

50 Das erhaltene Leder wird im Fuß gemillt, auf den Rahmen gespannt und zur Glättung bei 60 °C und 30 bar auf der hydraulischen Bügelpresse abgedrückt.

Das auf diese Weise zugerichtete Möbelleder zeigt die erwünschten Glanzstufen, den entsprechenden Griff und weist eine genügende wasserfeste Oberfläche und eine ausgezeichnete Elastizität nach IUF 450 und IUP 20, gemessen am Beschädigungsgrad der Lederoberfläche, auf.

55

Beispiel 4

Ziegenleder für Täschnerartikel

a) Grundierung

5

605 Teile Wasser
 65 Teile 70 gew.-%ige wässrige Lösung eines Melaminharzes, erhalten
 durch Kondensation von 1 Mol Melamin, 5,5 Mol Formaldehyd
 und 5,5 Mol Methanol gemäß Beispiel 1a)
 175 Teile 16 gew.-%ige wässrige Kaseinlösung mit sulfoniertem Ricinusöl
 110 Teile einer wässrigen 40 gew.-%igen Acrylatdispersion gemäß
 Beispiel 1a)
 20 Teile einer 32 gew.-%igen wässrigen Pigmentpräparation
 25 Teile einer flüssigen Farbstoffeinstellung.

20 Von dieser Mischung werden 3 Spritzaufträge, jeweils trocknen bei 60 °C, bügeln bei 100 °C, in einer Gesamtmenge von 38 g Feststoff/m² aufgetragen.

b) Appretur

25

580 Teile Wasser
 80 Teile einer wässrigen Melaminharzlösung gemäß Beispiel 1a)
 80 Teile 20 gew.-%ige wässrige Kaseinlösung mit sulfoniertem Ricinusöl
 160 Teile 15 gew.-%ige wässrige Kaseinlösung
 80 Teile 40 gew.-%ige Acrylatdispersion gemäß Beispiel 1b)
 20 Teile flüssige Farbstoffeinstellung.

35 Von dieser Mischung werden auf das grundierte Leder 2 Spritzaufträge, jeweils trocknen bei 60 °C, in einer Gesamtmenge von 18 g Feststoff/m² aufgetragen. Die Vernetzung wird auf der Durchlaufbügelmashine durch dreimaliges Bügeln bei 180 °C bei einer Gesamtkontaktzeit von 1,8 sec. durchgeführt. Zum Glätten wird das Leder auf der hydraulischen Bügelmashine bei 100 °C behandelt.

40 Das zugerichtete Ziegenleder weist die für Täschnerleder erwünschten Eigenschaften auf, einen hohen Glanz, einen glatten Griff und eine gute Wasserresistenz, gemessen nach IUF 450.

45 Beispiel 5

Zurichtung von Schafleder für Bekleidungszwecke

50

a) Grundierung

55

555 Teile Wasser**30 Teile eines 20 gew. Zigen Mattierungsmittels auf Kieselsäurebasis****30 Teile einer 30 gew. Zigen Montanwachsemulsion,****5 200 Teile einer Acrylatdispersion gemäß Beispiel 2a)****100 Teile einer wäßrigen 40 gew. Zigen Acrylatdispersion gemäß
Beispiel 1a)****10 70 Teile einer 15 gew. Zigen wäßrigen Pigmentpräparation
15 Teile einer flüssigen Farbstoffeinstellung****15 Von dieser Mischung werden 2 Spritzaufträge, jeweils trocknen bei 70 °C, bügeln bei 70 °C, in einer
Gesamtauftragsmenge von 22 g Feststoff/m² aufgetragen.****b) Appretur****20****550 Teile Wasser****40 Teile einer 70 gew. Zigen wäßrigen Melaminharzlösung gemäß
Beispiel 1a)****25 30 Teile eines 20 gew. Zigen Mattierungsmittels auf Kieselsäurebasis
150 Teile einer 18 gew. Zigen wäßrigen Kaseinlösung mit einer
Montanwachsemulsion****30 220 Teile einer Acrylatdispersion gemäß Beispiel 1b)
10 Teile einer 15 gew. Zigen Pigmentpräparation****35 Von dieser Mischung werden auf das grundierte Leder 2 Spritzaufträge, jeweils bei 80 °C getrocknet,
mit einer Gesamtauftragsmenge von 15 g Feststoff/m² Lederoberfläche aufgetragen. Die Vernetzung wird
durch zweimaliges Bügeln bei 175 °C und einer Gesamtkontaktzeit von 0,8 sec. durchgeführt.****40 In diesem Beispiel wird die erfindungsgemäß Mischung auf ein übliches, ohne Kasein grundiertes
Leder aufgetragen. Das zugerichtete Leder zeigt den gewünschten Griff und Glanz. Die Lederoberfläche
besitzt ein natürliches Aussehen, eine gute Wasserechtheit nach IUF 450 und eine genügende Elastizität
nach IUP 20, gemessen am Beschädigungsgrad der beschichteten Lederoberfläche.****Ansprüche****45 Verfahren zum Zurichten von Leder durch schichtenweises Aufbringen einer wäßrigen Mischung aus
mindestens einem dispergierten Polymerisat, Kasein und einem Vernetzungsmittel, dadurch gekennzeich-
net, daß man, auf das Leder eine wäßrige Mischung, enthaltend, bezogen als Feststoff auf das Gewicht,****50 2 bis 15 Gew.% eines oder mehrerer Polymerisatbindemittel,
2 bis 10 Gew.% Kasein,
2 bis 15 Gew.% eines Vernetzers und
Rest zu 100 Gew.% Wasser****55 schichtenweise 2- bis 6-mal bis zu einer Gesamtmenge von 10 bis 100 g Feststoff/m² Lederoberfläche
aufträgt, wobei man nach jedem Auftrag bei Temperaturen von 20 bis 80 °C trocknet und durch eine 1- bis
3-malige Temperaturbehandlung von 150 bis 220 °C bei einer Gesamtkontaktzeit von 0,1 bis 5 sec. fixiert.**



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betritt Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
D, A	EP-A-0 100 493 (BASF) ---	1	C 14 C 11/00
A	EP-A-0 226 108 (BAYER) ---	1	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 66, Nr. 8, 20. Februar 1967, Seite 2896, Nr. 30038y; & CS-A-117 853 (A. KALA et al.) 15-03-1966 ---	1	
A	FR-A-1 492 741 (HOECHST) -----	1	
RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. Cl.4)			
C 14 C			
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG	Abschlußdatum der Recherche 01-02-1989	Prüfer VON KUZENKO M. T.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		<p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</p> <p>.....</p> <p>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>	
<p>EPO FORM 1501 02.82 (P0460)</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nüchternschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</p>			