

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 318 751 B1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift: **21.04.93**

(51) Int. Cl.⁵: **C14C 11/00**

(21) Anmeldenummer: **88118959.1**

(22) Anmeldetag: **14.11.88**

(54) **Appreturmittel für Leder und Lederimitate.**

(30) Priorität: **28.11.87 DE 3740440**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
07.06.89 Patentblatt 89/23

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
21.04.93 Patentblatt 93/16

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE ES FR GB IT NL

(56) Entgegenhaltungen:
FR-A- 2 325 719
US-A- 2 410 685

(73) Patentinhaber: **BAYER AG**

W-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

(72) Erfinder: **Tork, Leo, Dr.**
Karl-Krekeler-Strasse 11
W-5090 Leverkusen 1(DE)
Erfinder: **Höhne, Wolfgang**
Grosser Busch 81
W-5068 Bergisch Gladbach(DE)

EP 0 318 751 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents 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 Erfindung betrifft Appreturmittel für Leder und Lederimitate, Verfahren zum Appretieren von Leder oder Lederimitaten sowie appretierte Leder und Lederimitate.

Appreturen dienen zur Verbesserung der physikalischen Echtheiten von Leder und Lederimitaten, wie der Reibechtheit, Stoßechtheit und Hitzebeständigkeit. Zusätzlich verleihen sie diesen Materialien ein gediegenes äußeres Erscheinungsbild wie Glanz, Oberflächenruhe und -griff. Appreturmittel für Leder und Lederimitate sind bereits in großer Zahl bekannt, z.B. auf Basis von Eiweißstoffen, Nitrocellulose und Polyurethanen.

In zunehmendem Maße werden von der lederverarbeitenden Industrie Zurichtungen mit immer höheren Echtheiten gefordert. Schuhoberleder und hier besonders solche Ledertypen, die dick beschichtet werden müssen, wie Spaltleder und Schleifbox, sollen sehr gut naß- und durchreibfest sein; eine Trockenknickfestigkeit von mindestens 100 000 Flexometerwerten und eine Naßknickfestigkeit von 20 000 Flexometerwerten nach SATRA werden angestrebt. Ganz besonders gute Knickfestigkeiten sollen weiße und pastellfarbene Leder aufweisen, weil an hellfarbigen Schuhen selbst feinste Haarrisse durch Schmutzeinlagerungen beim Tragen deutlich sichtbar werden. An hellfarbige Leder werden auch noch folgende zusätzlichen Forderungen gestellt: sie sollen lichtecht und aminfest sein. Die Aminbeständigkeit ist besonders für Möbelleder von Bedeutung, da Schaumstoffmaterialien auf PUR-Basis für Möbelgarnituren häufig noch freies Amin enthalten. Hellfarbige Leder sollen auch bis 170 °C hitzebeständig sein und nicht vergilben, weil diese Temperaturen am Schuhschaft auftreten, wenn die Schuhsohlen, z.B. aus PVC und PUR angespritzt werden.

Diese Echtheitsanforderungen der Praxis lassen sich für die thermoplastischen Grundierungen weitgehend erfüllen, wenn man beim Zurichten der Leder stark vernetzte Polymerisatdispersionen als Bindemittel verwendet oder noch besser, wenn man noch reaktionsfähige Binder mit Hilfe geeigneter polyfunktioneller Verbindungen auf dem Leder zur Vernetzung bringt (siehe z.B. DE-OS 3 544 001 und DE-OS 3 711 415). Grundierungen mit derart stark vernetzten Polymerisatdispersionen schließen aber stark ab und sind daher durch Wasser und Lösemittel nur wenig anquellbar. Die Haftung der Appreturschichten ist daher problematisch. Appreturmittel, die auf vernetzte Reaktivgrundierungen aufgetragen werden sollen, müssen daher ein besonders gutes Haftvermögen zum Untergrund besitzen.

Die Verwendung von Appreturen auf Proteinbasis beschränkt sich auf nur wenige Lederarten mit geringer Beschichtungsdicke. Die Appreturen müssen mit Formaldehyd fixiert werden. Für die meisten Lederarten, insbesondere für die stark gedeckten Typen mit Reaktivgrundierungen, ist der Appreturfilm zu wenig elastisch und gibt nur sehr mittelmäßige Reibechtheiten und Knickfestigkeiten.

Eine gute Haftung auf Reaktivgrundierungen haben Lacke auf Collodiumbasis. Bekanntlich weist Nitrocellulose neben vielen wertvollen Eigenschaften, die sie als Appreturmittel geeignet machen, aber auch Nachteile auf: geringe Lichtechtheit, unbeständig gegen Amine, nicht hitzebeständig sowie außerordentlich leicht entflammbar. Diese nachteiligen Eigenschaften machen Collodiumlacke zum Appretieren von weißen und hellfarbigen Ledern ungeeignet.

Polyurethanlacke haften auf Grundierungen mit Reaktivbindern nur, wenn sie in Form reaktiver Zweikomponenten-Lacke eingesetzt werden. Nachteilig für alle PUR-Lacke sowohl der 1- als auch der reaktiven 2-Komponentenlacke sind ein lederunähnlicher, kunststoffartiger Griff und ihre geringe Pigmentierbarkeit; sie können nur schwach pigmentiert werden, weil sonst schlechte Naßreibechtheiten resultieren. PUR-Lacke scheiden daher als stark deckende Schlußappreturen, insbesondere für hellfarbige Leder, aus.

In den letzten Jahren werden auch Lacke auf Celluloseacetobutyrat-Basis als Appreturmittel für weiße und pastellfarbene Leder eingesetzt. Die Lacke können stärker als PUR-Lacke pigmentiert werden, ohne daß eine schlechte Naßreibechtheit beobachtet wird; sie sind lichtecht, aminfest, vergilbungsbeständig bis 170 °C und geben schwer entflammbare Rückstände. Die wesentlichen Nachteile der bisher für die Lederzurichtung verwendeten Celluloseacetobutyrat-Lacke sind ihre geringe Haftung, ihr schlechtes Aufnahmevermögen für Weichmacher und ein unangenehmer Griff. So haften diese Appreturmittel nicht auf Grundierungen, die stark abgeschlossen sind durch heißes Bügeln oder Prägen von feuchten Ledern, langes, heißes Trocknen oder langes Lagern der Leder während des Zurichtprozesses (Feiertage) oder auch durch starke Poliereffekte. Schließlich haften diese Lacke auch nicht auf Grundierungen mit vernetzten Reaktivbindern. Gerade aber Reaktivgrundierungen gewinnen immer mehr an Bedeutung, weil mit ihnen Zurichtungen mit sehr gutem Aspekt und einem besonders hohen Echtheitsniveau erzielt werden.

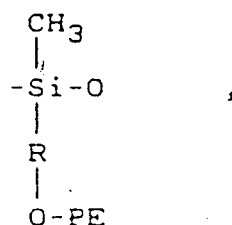
Die Haftung der bekannten Appreturmittel auf Celluloseacetobutyrat-Basis für die Lederzurichtung wird noch verschlechtert, wenn man ihnen zum Anfärben Pigmente oder zum Mattieren anorganische Mattierungsmittel, wie poröse Orthokieselsäure, zusetzt. Besonders nachteilig für die Haftung wirkt sich jede Art von Weichmacherzusätzen aus. Weiche und elastische Leder können mit den zur Zeit für die Lederzurichtung angewandten Lacken, die Acetobutyrate als Bindemittel enthalten, nicht appretiert werden, weil für

diese Lederarten zur Einstellung der erforderlichen Zügigkeit des Appreturfilms so hohe Mengen Weichmacher erforderlich sind, daß eine ausreichende Haftung dieser Appreturmittel selbst auf nur wenig abgeschlossenen Grundierungen nicht mehr gegeben ist. Der Griff von Appreturen mit Acetobutyrate als Bindemittel ohne Weichmacherzusätze ist kalt, glatt, kunststoffähnlich und absolut lederfremd. Setzt man diesen Appreturen Weichmacher zu, werden diese Produkte von den verwendeten Celluloseacetobutyrate-Typen zum größten Teil an die Oberfläche der Appreturschicht abgestoßen und verursachen hier einen unerwünschten, klebrigen Griff.

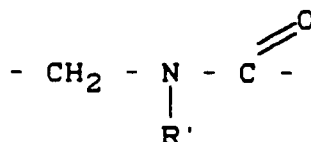
Versuche, die Haftung der gebräuchlichen Appreturmittel für die Lederzurichtung mit Celluloseacetobutyrate als Bindemittel durch Zusatz von hochsiedenden Lösemitteln wie Cyclohexanon, Ethylglykolacetat, Diacetonalkohol anzuheben, führen zu keiner Verbesserung. Der Zusatz von solchen Harzen oder Polymerisaten, die sich als Haftvermittler bei anderen Appreturbindemitteln bewährt haben, wie z.B. Alkydharze, Harnstoff- und Melaminharze, Kondensationsprodukte aus aromatischen Kohlenwasserstoffen und Formaldehyd oder Polyacrylate verbessern nicht etwa, sondern im Gegenteil verschlechtern die Haftung. Darüber hinaus werden solche Produkte ebenso wie Weichmacherzusätze von den in den bekannten Appreturmitteln angewandten Celluloseacetobutyrate-Typen zum Teil abgestoßen und bewirken dadurch einen unangenehmen Oberflächengriff.

Es wurde nun gefunden, daß Appreturschichten auf Leder und Lederimitaten mit besonders guten, für die Lederzurichtung wichtigen Eigenschaften wie Griff, Glanz, Zügigkeit, Kälteflexibilität, Trocken- und Naßreibechtheiten, Trocken- und Naßknickfestigkeiten, guter Verlauf beim Spritzen, insbesondere jedoch gute Haftung auch auf stark abgeschlossenen Grundierungen und hohes Aufnahmevermögen für Weichmacher, Pigmente und Mattierungsmittel erhalten werden, wenn man Appreturmittel verwendet, die Lösungen von Celluloseacetobutyrate-Typen, die einen Butyrylgehalt von mindestens 44 Gew.-%, bezogen auf Celluloseacetobutyrate, vorzugsweise 44 bis 55 Gew.-%, besonders bevorzugt 47 bis 53 Gew.-%, besitzen, sowie Polyethersiloxane enthalten. Bevorzugt soll die 20 %ige Lösung des erfindungsgemäß eingesetzten Celluloseacetobutyrate in Aceton bei 20 °C eine Viskosität von 0,1 bis 40 Poises besitzen.

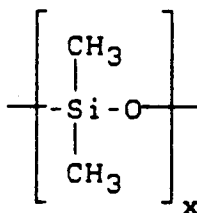
Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Appreturmittel Polyethersiloxane, bei denen die Ethergruppen über Etherbrücken oder Carbaminsäureestergruppierungen an das Polysiloxan gebunden sind, z.B. Polyethersiloxane, die mindestens zwei Gruppierungen der Struktur



enthalten, wobei PE für einen Polyetherrest steht und R z.B. folgende beiden Strukturen haben kann:



R' = ein Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Aralkyl-, Dialkylaminoalkyl-, Aryl- oder Alkarylrest mit jeweils bis zu 10 Kohlenstoffatomen oder



x = 2-25.

Derartige Produkte werden nach bekannten Verfahren, z.B. gemäß der DE-OS 1 905 101 oder der DE-OS 3 244 955 (Beispiele 1A, 2A, 3A), erhalten.

Das erfindungsgemäß zu verwendende Celluloseacetobutyrat wird nach an sich bekannten Verfahren, z.B. durch Veresterung von Cellulose in Form von Baumwollintern mit Essigsäure- und Buttersäureanhydrid, in Gegenwart von Pyridin, hergestellt.

Die erfindungsgemäßen Appreturmittel können weiterhin Weichmacher, Verschnittmittel und andere, für Appreturmittel für Leder und Lederimitate übliche, Zusatzstoffe, z.B. Mattierungsmittel, Pigmente und andere Zusätze enthalten.

Als Weichmacher kommen z.B. Phthalate, Phosphate, Ester aliphatischer Dicarbonsäuren, Fettsäureester und polymere Weichmacher in Frage.

Bevorzugt werden Mischungen von n-Butylstearat mit Diestern der Phthalsäure angewandt, insbesondere Di-n-butylphthalat, Di-n-hexylphthalat, Di-n-octylphthalat oder Dibenzylphthalat im Verhältnis 1:1 bis 1:3, vorzugsweise 1:1,2 bis 1:2,4.

Als Lösemittel bzw. Verschnittmittel für das erfindungsgemäße Appreturmittel sind z.B. Alkohole, Ketone und Acetate geeignet, insbesondere sind geeignet: Aceton, Ethylacetat, Methylglykylketon, Methylisobutylketon, Methoxypropanol, Butylacetat, Methyl- und Ethylglykylacetat, Methoxy- und Ethoxypropylacetat, Butylglykylacetat, Cyclohexanon und Diacetonalkohol.

Es zeigt sich, daß Toluol, Xylol, Isopropanol, Ethanol, Methyl- und Ethylglykyl, Benzylalkohol, Diisobutylketon sowie insbesondere 2-Ethyl-n-hexylacetat als Löse- bzw. Verschnittmittel besonders geeignet sind. Aus ökologischen Gründen sind die Alkohole und Glykole bevorzugt zu verwenden. Die physikalischen Eigenschaften der Appreturmittel wie Verlauf, Trocknungsgeschwindigkeit und dergleichen sind durch die eingesetzte Menge Niedersieder (Isopropanol, Ethanol) Mittelsieder (Methyl-, Ethylglykyl) oder Hochsieder (Benzylalkohol, 2-Ethyl-n-hexylacetat) steuerbar. Sie werden in Mengen von 0 bis etwa 985 g/kg Appreturmittel eingesetzt. Die Mitverwendung von weiteren Lösemitteln liegt selbstverständlich im Bereich der Erfindung.

Zur Herstellung des Appreturmittels werden die Bestandteile mit Löse- und Verschnittmitteln zusammengegeben und bis zur vollständigen Lösung des Celluloseacetobutyrate gerührt.

Besonders gute Ergebnisse erhält man mit einem Appreturmittel, das pro kg 15 bis 40 g Celluloseacetobutyrate mit einem Butyrylgehalt von ≥ 45 Gew.-% enthält.

Das Polyethersiloxan wird vorzugsweise in Mengen von 0,5 bis 20 g/kg, vorzugsweise 0,5 bis 10 g/kg Appreturmittel eingesetzt.

Der Weichmacher oder das Weichmachergemisch wird vorzugsweise in Mengen von 0 bis 100 g/kg, vorzugsweise 5 bis 80 g/kg, Appreturmittel eingesetzt. Besonders vorteilhaft ist die Verwendung eines Weichmachergemisches aus 2 bis 20 g n-Butylstearat und 3 bis 30 g Di-n-butylphthalat und/oder Di-n-octylphthalat pro kg Appreturmittel.

Die Herstellung von weißen, farbigen sowie mattierten Appreturmitteln kann z.B. in der Weise erfolgen, daß man das Celluloseacetobutyrate, das Polyethersiloxan und den Weichmacher nur mit einem Teil des Löse-Verschnittmittel-Gemisches versetzt, so daß eine für die Dispergierung des Pigmentes günstige Lackkonsistenz erhalten wird. Nach Eintragen des Pigmentes bzw. des Mattierungsmittels in den Lack wird die Mischung mittels eines Dissolvers bei 800 bis 2000 UpM bis zur erforderlichen Pigmentfeinverteilung gerührt und gegebenenfalls auf einer Perlmühle unter Kühlung abgemahlen. Vor der Anwendung auf Leder wird mit der Restmenge Löse- und Verschnittmittel weiterverdünnt.

Die Appreturmittel werden durch Spritzauftrag, mittels Gießmaschine, Rakel- oder Walzenauftragsmaschine auf vollnarbiges, geschliffenes oder Spaltleder, das mit Pigmenten und thermoplastischen Bindemittel ausgerichtet worden ist, und auf Lederimitate sowie auf mit Polyurethan beschichtetem Textilmaterial appliziert. Grundierungen für die Lederzurichtung, die mit dem erfindungsgemäßen Appreturmittel behandelt werden können, sind beispielsweise in Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4. Auflage,

Band 16, S. 161-166, beschrieben.

Die Appreturen können auch in mehreren Schichten aufgetragen werden, falls gewünscht, unter Variation ihrer Zusammensetzung.

Nach der Trocknung können die appretierten Materialien gebügelt und poliert werden.

5 Die Appreturen verlaufen, insbesondere beim Spritzen, besonders gut und geben nur schwer entflamm-
bare Rückstände. Sie sind lichtecht, aminfest und vergilbungsbeständig bis 170 ° C und zeichnen sich durch
eine sehr gute Haftung aus. So haften sie auf Grundierungen, die durch heißes Bügeln oder langes Lagern
der Leder vor dem Appretieren stark abgeschlossen sind, insbesondere aber auch auf nach der DE-OS 3
544 001 oder der DE-OS 3 711 415 hergestellten Grundierungen mit vernetzten Reaktivbindern. Vergleichs-
10 weise dazu haften Appreturen auf PUR-Basis nicht auf solchen Grundierungen, wenn sie nichtreaktiv,
sondern nur wenn sie in Form reaktiver Zweikomponenten-Lacke angewendet werden.

Die so appretierten Leder weisen gute Eigenschaften auf. Sie besitzen u.a. bei guter Oberflächenruhe
hohen Glanz und einen nicht klebrigen, glatten, natürlichen Ledergriff. Außerdem sind die Trocken-, Naß-
und Durchreibfestigkeit sowie insbesondere die Kälteflexibilität stärker verbessert als bei Appreturen auf
15 Protein-, Collodium- und PUR-Basis.

Da die Appreturen größere Mengen der bevorzugten Weichmachermischungen von n-Butylstearat und
Ethern der Phthalsäure ohne Nachteile für Haftung und Griff enthalten können, läßt sich der Appreturfilm
nahezu beliebig in der Härte und Elastizität einstellen und pigmentieren. Damit ist das erfindungsgemäße
Appreturmittel für die gesamte breite Skala der Ledertypen vom standigen Gürtelleder bis zum weichen,
20 zügigen Nappaleder hin anwendbar.

Für die Anfärbung der Appreturen können Pigmente mittels eines Dissolvers oder einer Perlmühle bei
geeigneter Viskosität, die durch den Verdünnungsgrad steuerbar ist, in den Lack dispergiert werden, oder
man verwendet geeignete bereits formierte Pigmente in Pastenform, hergestellt z.B. nach DE-OS 2 801 817.

Die Auswahl der Pigmente erfolgt nach dem gewünschten Farbeffekt. Wünscht man hohe Deckkraft, so
25 werden vorzugsweise anorganische Pigmente eingesetzt. Soll die Appretur dagegen einen lasierenden
Farbton mit hoher Brillanz zeigen, verwendet man vorzugsweise organische Pigmente oder auch organische
Lösungen von 1:2-Metallkomplexfarbstoffen, gegebenenfalls in Kombination mit anorganischen Pigmenten.
Außerdem berücksichtigt man für einen gezielten Einsatz die von Pigment bzw. Anilinfarbstoff vorgegebenen
Echtheiten, wie Licht- und Migrierechtheit sowie Hitzebeständigkeit. Strebt man mehr oder weniger
30 mattierte Appreturschichten an, setzt man anteilmäßig Mattierungsmittel, z.B. auf Basis von Siliciumdioxide
oder Aluminiumoxid ein, die wie Pigmente in das Appreturmittel eingearbeitet werden. Verwendet man zum
Mattieren poröse Orthokieselsäure mit einer nominellen Teilchengröße von 4 Mikrometer und einer BET-
Oberfläche von 260 m² /g, sind die Matteffekte besonders gut reproduzierbar. Die Appreturen zeigen keinen
Graubruך, sind auch nicht rückpolierbar und haben einen natürlichen Ledergriff. Ferner wird die Kratzfe-
35 stigkeit der Appretur auf diese Weise erhöht.

Weitere Vorteile des erfindungsgemäßen Appreturmittels ergeben sich aufgrund seiner außerordentlich
hohen Pigmentierbarkeit, ohne daß die Naßreibechtheit und der Glanz abnehmen. Da im Vergleich zu
pigmentierten PUR-Lacken das Pigment-/Bindemittel-Verhältnis stark zugunsten des Pigmentes verschoben
werden kann, schichtet dieser Lack bei vergleichbarer Deckung wesentlich weniger als PUR-Lacke, zeigt
40 einen Feineren Narbenwurf, und insbesondere zeichnet er das Narbenbild scharf, während PUR-Lacke die
Pore verschmieren.

Selbstverständlich kann das erfindungsgemäße Appreturmittel auch PUR-Lacken zugesetzt werden,
hergestellt z.B. nach DE-OS 2 423 764 oder DE-OS 1 694 141, um das Eigenschaftsbild dieser Lacksysteme
zu verbessern. Je nach zugesetzter Menge des erfindungsgemäßen Appreturmittels werden mehr oder
45 weniger verbessert: der Verlauf, insbesondere bei hochmolekularen Polyurethanharzen, Griff, Reibfestigkeiten,
Pigmentierbarkeit und insbesondere der Aspekt: die Leder erscheinen weniger überladen und plastikar-
tig.

Die Erfindung betrifft weiterhin mit den erfindungsgemäßen Appreturmitteln appretierte Leder und
Lederimitate.

50

55

Beispiel 1

5	Chemikalien	
	Celluloseacetobutytrat, Butyrylgehalt 50 % Viskosität 20 %ig in Aceton bei 20° C ca. 4 Poises	22 g
	n-Butylstearat	3 g
	Di-n-butylphthalat	6 g
	Polyethersiloxan hergestellt nach DE-OS 3 244 955, Beispiel 1 A	4 g
10	2-Ethyl-n-hexylacetat	100 g
	n-Butylglykolacetat	65 g
	Methoxypropanol	400 g
	n-Butylacetat	400 g
15		1000 g.

Die oben angeführten Chemikalien werden in beliebiger Reihenfolge in einen Kessel gegeben. Bis zum vollständigen Lösen des Celluloseacetobutytrates wird bei Raumtemperatur gerührt, wobei eine klare Lösung entsteht.

Geschliffene Leder, vollnarbige Leder und Spaltleder, die mit Pigmenten und thermoplastischen Bindemitteln zugerichtet worden sind (vergl. W. Grassmann, Handbuch für Gerbereichemie und Lederfabrikation, Band III/1 und Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 16, S. 161-166), weiter auch Lederimitate sowie mit Polyurethan beschichtete Textilmaterialien erhalten mit diesem Lack 1 bis 2 Spritzaufträge von insgesamt 40 bis 80 g/m². Nach dem Trocknen können die appretierten Materialien zwecks Regulierung der Oberflächenglätte und zur Einstellung der Glanzstufe auf einer hydraulischen Bügelmaschine, z.B. bei 70° C/150 bar, oder auf einer Durchlaufbügelmaschine abgebügelt werden.

Die Appreturen haben einen sehr guten Verlauf beim Spritzen, sind lichteht, aminfest und vergilbungsbeständig bis 170° C. Insbesondere zeichnen sie sich durch eine sehr gute Haftung aus. So haften sie auf Grundierungen, die durch heißes Bügeln oder langes Lagern der Leder vor dem Appretieren stark abgeschlossen sind, insbesondere haften sie auf vernetzten Grundierungen mit Reaktivbindern, wie sie nach DE-OS 3 544 001 und DE-OS 3 711 415, Beispiele 1 bis 3, erhalten werden.

Die appretierten Leder zeichnen sich durch einen hohen Glanz bei guter Oberflächenruhe sowie insbesondere durch einen sehr natürlichen Ledergriff aus. Die Trocken-, Naß- und Durchreibefestigkeit und ganz besonders die Kälteflexibilität sind stärker verbessert als bei der Anwendung von Appreturmitteln auf Protein- und Collodium-Basis.

Für die Anfärbung mit Pigmenten werden zu 1000 g des farblosen Appreturlackes 20 g einer Pigmentpaste, hergestellt nach DE-OS 2 801 817 und bestehend aus 3,4 g C.I. Pigment Red 170, 7,2 g Pigmentbindemittel aus DE-OS 2 801 817, Beispiel 1, und 9,4 g Cyclohexanon, gegeben und durch Rühren homogen in den Lack verteilt. Der sich ergebende intensiv rot gefärbte Lack wird auf Leder sowie Lederimitate, die in einem entsprechenden Farbton grundiert worden sind, gemäß oben beschriebenen Verfahren aufgebracht. Der Lack verbessert die Farbegalität außerordentlich und verleiht den Materialien darüber hinaus einen hochglänzenden, brillanten farbigen Aspekt mit guten physikalischen Echtheiten.

Für die Anfärbung mit Anilinfarbstoffen können dem Appreturlack z.B. organische Lösungen von 1:2-Metallkomplexfarbstoffen in bekannter Weise zugesetzt werden.

Beispiel 2

5	Chemikalien	
	Celluloseacetobutytrat, Butyrylgehalt 44 %, Viskosität 20 %ig in Aceton bei 20 ° C ca. 20 Poises	25 g
	n-Butylstearat	11 g
	Di-n-butylphthalat	14 g
	Polyethersiloxan hergestellt nach DE-OS 3 244 955, Beispiel 2 A	5 g
10	2-Ethyl-n-hexylacetat	100 g
	n-Butylacetat	100 g
	Titandioxid-Pigment (BAYER Titan R-FK-2, Fa. BAYER AG)	32 g
	Methoxypropanol	713 g
		1000 g

15

Celluloseacetobutytrat, Butylstearat, Dibutylphthalat, Polyethersiloxan, 2-Ethyl-hexylacetat und Butylacetat werden in einen Kessel gegeben und bis zur klaren Lösung bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Titandioxid-Pigment eingetragen und 15 Minuten mittels eines Dissolvers bei 1500 UpM gerührt. Zwecks Feinverteilung des Titandioxids wird dann die Mischung auf einer Perlmühle mit Glasperlen von 1 mm Durchmesser unter Kühlung 1 mal abgemahlen. Anschließend wird auf Spritzkonsistenz verdünnt. Der anwendungsfertige Weißlack ist gut dispergiert, außerordentlich stark deckend und sehr gut verspritzbar. Er ist lichtecht, aminfest und vergilbungsbeständig bis 170 ° C und haftet ebenso gut auf stark abgeschlossenen Grundierungen, z.B. mit vernetzten Reaktivbindern, wie der farblose Lack in Beispiel 1.

20

Geschliffene Leder, vollnarbige Leder sowie Spaltleder oder nach Lederimitate, welche thermoplastisch zugerichtet wurden - wie in Beispiel 1 beschrieben - oder mit Polyurethan beschichtet wurden, erhalten einen Spritzauftrag von etwa 25 bis 50 g/m². Nach erfolgter Trocknung werden die Leder auf einer hydraulischen Presse bei 70 ° C und 150 bar bzw. das Lederimitat bei 70 ° C und 50 bar gebügelt. Dann erfolgt unter gleichen Applikationsbedingungen ein zweiter Auftrag mit der Spritzmaschine. Gesamtauftrag 50 bis 100 g/m². Der Weißlack verleiht dem Leder bei starker Deckung einen außerordentlich natürlichen Ledercharakter. Da nämlich das Pigment-/Bindemittel-Verhältnis im Vergleich z.B. zu pigmentierten PUR-Lacken stark zugunsten des Weißpigmentes verschoben ist, ohne daß die Haftung auf der Grundierung sowie die Naßreibung und der Glanz abgenommen haben, schichtet dieser Lack bei vergleichbarer Deckung weniger als PUR-Lacke. Weiterhin wirkt sich für den Aspekt der appretierten Leder günstig aus, daß auch noch bei geringen Auftragsmengen des Lackes gute physikalische Echtheiten, insbesondere Naß-, Trocken- und Durchreibefestigkeit, erzielt werden und daß infolge der hohen Deckkraft der Weißappretur Farbaufträge in der Grundierung, die mit thermoplastischen Bindemitteln vorgenommen wurden und wesentlich stärker schichten als die Appreturaufträge, eingespart werden können. Aus all diesen Gründen zeigen Leder, die mit diesem Weißlack appretiert worden sind, infolge geringster Belastung der Lederoberfläche einen besonders feinen Narbenwurf. Die Leder wirken trotz starker Deckung nur wenig beschichtet und dadurch sehr natürlich. Ein weiterer Vorteil, der besonders auf vollnarbigen Ledern und hier vor allem auf Kleintierfellen zur Geltung kommt, ist die Beobachtung, daß der beschriebene Weißlack das Narbenbild scharf zeichnet, während im Gegensatz dazu ein Weißlack auf PUR- oder Collodium-Basis die Lederpore verschmiert.

25

30

35

40

Für die Herstellung von pastellfarbenen Appreturen werden zu 1000 g obigen Weißlackes z.B. 5 g einer Pigmentpaste, hergestellt nach DE-OS 2 801 817 und bestehend aus 3 g Bleichromat-Pigment (Chromgelb 601 L supra; Fa. Siegel), 1,6 g Pigmentbindemittel aus DE-OS 2 801 817, Beispiel 1, und 0,4 g Cyclohexanon, gegeben und durch Rühren homogen in den Lack verteilt. Man erhält einen pastellzitronenfarbigen Lack, der auf Leder sowie Lederimitaten, die in einem entsprechenden Farbton mit thermoplastischen Bindemitteln zugerichtet worden sind, außerordentlich stark deckt und außerdem Bügelflecken völlig zum Verschwinden bringt. Die Appretur verleiht den Materialien eine gute Oberflächenruhe und einen angenehmen Griff sowie gute physikalische Echtheiten. Nach dem hydraulischen Bügeln kann anstelle eines zweiten Auftrages mit diesem Lack ein Auftrag mit dem im Beispiel 1 beschriebenen farblosen Lack gegeben werden, um den Glanz noch zu steigern und die Empfindlichkeit gegenüber Metallgegenständen, wie z.B. Goldringen, herabzusetzen.

45

50

55

Beispiel 3

5	Chemikalien	
	Celluloseacetobutytrat, Butyrylgehalt 52 % Viskosität 20 %ig in Aceton bei 20 ° C ca. 0,8 Poises	25 g
	n-Butylstearat	4 g
	Di-n-butylphthalat	9 g
10	Polyethersiloxan nach DE-OS 3 244 955, Beispiel 3 A	4 g
	2-Ethyl-n-hexyl-acetat	100 g
	Butylglykolacetat	50 g
	Poröse, amorphe Kieselsäure mit einer nominellen Teilchengröße von 4 Mikrometer und einer BET-Oberfläche von 200 m ² /g	8 g
15	Methoxypropanol	400 g
	n-Butylacetat	400 g
		1000 g

20 Celluloseacetobutytrat, Butylstearat, Dibutylphthalat, das Polyethersiloxan werden in einem Kessel unter Rühren bei Raumtemperatur in Ethylhexylacetat und Butylglykolacetat klar gelöst. Abschließend wird die Kieselsäure eingetragen und 15 Minuten stark gerührt. Dann wird die Mischung zwecks Feinverteilung der Kieselsäure auf der Perlmühle mit Glasperlen von 1 mm Durchmesser unter Kühlung 1 mal abgemahlen. Zum Schluß wird der Mattlack mit Methoxypropanol und n-Butylacetat auf spritzfähige Konsistenz verdünnt.

25 Nach Aufbringen auf Leder und Ledersynthetika unter den Bedingungen des Beispiels 1 wird eine farblose Mattappretur erhalten, die kratzfest und nicht rückpolierbar ist. Sie zeigt keinen Grauaufbruch und zeichnet sich durch einen glatten, natürlichen Ledergriff aus. Die Haftung - auch auf stark abgeschlossenen Grundierungen - ist einwandfrei.

30 Beispiel 4 (Vergleichsbeispiel)

In Beispiel 1 wird das dort verwendete Celluloseacetobutytrat durch ein Celluloseacetobutytrat ersetzt, das gekennzeichnet ist durch einen Butyrylgehalt von 37 % und einer Viskosität, 20 %ig gelöst in Aceton, bei 20 ° C von ca. 8 Poises. Der gemäß Verfahren Beispiel 1 hergestellte und auf Leder sowie Lederimitate aufgebrauchte Lack haftet nicht auf stark abgeschlossenen, thermoplastischen Grundierungen, insbesondere nicht auf vernetzten Grundierungen mit Reaktivbindern, hergestellt nach DE-OS 3 544 001 und DE-OS 3 711 415, Beispiele 1 bis 3.

Beispiel 5

40	Chemikalien	
	Celluloseacetobutytrat, Butyrylgehalt 49 % Viskosität 20 %ig in Aceton bei 20 ° C ca. 20 Poises	35,0 g
	n-Butylstearat	5,0 g
45	Di-n-butylphthalat	16,5 g
	Polyethersiloxan nach DE-OS 1 905 101, Beispiel 3	5,0 g
	2-Ethyl-n-hexyl-acetat	162,5 g
	n-Butylacetat	87,5 g
50	Anlagerungsprodukt von etwa 20 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Nonylphenol	2,5 g
	Benzinfraktion mit hohem i-Paraffin-Anteil; Bp. 145-200 ° C (SHELLSOL TD; Fa. SHELL)	25,0 g
	Wasser	80,0 g
	Di-n-octyl-natrium-sulfo-succinat	1,0 g
	Wasser	79,0 g
55	Triethanolamin	1,0 g
	Wasser	500,0 g
		1000,0 g

Die oben aufgeführten Chemikalien bis zum SHELLSOL TD werden in einem Kessel bei Raumtemperatur unter Rühren gelöst. Nach vollständiger Auflösung wird SHELLSOL TD auf einmal zugesetzt und ca. 3 Minuten gut verrührt. Anschließend wird die Lösung von 1 g Di-n-octyl-natrium-sulfo-succinat in 80 g Wasser unter schnellem Rühren zugegeben und nach dem Zusatz noch 15 Minuten gerührt. Hierbei erfolgt der Umschlag in eine Öl-in-Wasser-Emulsion. Dann wird 1 g Triethanolamin in 79 g Wasser gelöst unter Rühren zugesetzt und noch weitere 10 Minuten gerührt. Die verbleibenden 500 g Wasser werden zum Schluß auf einmal zugesetzt. Der pH-Wert der fertigen Emulsion liegt zwischen 7 und 8.

Geschliffene sowie vollnarbige Leder oder auch Lederimitate, welche thermoplastisch zugerichtet wurden - wie in Beispiel 1 beschrieben - oder mit Polyurethan beschichtet wurden, erhalten einen Spritzauftrag von etwa 10 bis 30 g/m². Nach erfolgter Trocknung werden die Leder auf einer hydraulischen Presse bei ca. 70° C und 200 bar bzw. das Lederimitat bei 80° C und 50 bar gebügelt. Dann erfolgt unter gleichen Applikationsbedingungen ein zweiter Auftrag von 10 bis 20 g/m² mittels der Spritzmaschine. Dieser Emulsionslack verleiht den Ledern einen außerordentlich natürlichen Ledercharakter, insbesondere hinsichtlich Griff und Aspekt, ein Vorteil, der besonders auf vollnarbigen Ledern zur Geltung kommt. Insbesondere zeigen Leder, die mit solchen Emulsionen appretiert werden, einen besonders feinen Narbenwurf infolge geringster Belastung. Trotz geringer Auftragsmenge werden gute physikalische Echtheiten, insbesondere Knick- und Reibechtheiten, erzielt. Bei der Beschichtung, besonders von Lederimitaten, erweist sich die fehlende Quellung des Untergrundes trotz guter Haftung durch die Emulsion als besonderer Vorteil. Infolgedessen werden eine besondere Fülle sowie Oberflächenruhe bis hohem Glanz erzielt. Auch diesem Lack können analog dem Beispiel 1 Pigmente und andere Farbstoffe in bekannter Weise zugesetzt werden.

Beispiel 6

Chemikalien	
Celluloseacetobutyrat, Butyrylgehalt 49 % Viskosität 20 %ig in Aceton bei 20° C ca. 20 Poises	35,0 g
n-Butylstearat	15,0 g
Di-n-butylphthalat	20,0 g
Polyethersiloxan nach DE-OS 3 244 955, Beispiel 1 A	5,0 g
2-Ethyl-n-hexyl-acetat	162,5 g
n-Butylacetat	87,5 g
Anlagerungsprodukt von etwa 20 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Nonylphenol	5,0 g
Titandioxid-Pigment (BAYER TITAN R-FK-2; Fa. BAYER AG)	45,5 g
Benzinfraktion mit hohem i-Paraffin-Anteil; Bp. 145-200° C (SHELLSOL TD; Fa. SHELL)	25,0 g
Wasser	96,5 g
Di-n-octyl-natrium-sulfo-succinat	2,0 g
Triethanolamin	1,0 g
Wasser	500,0 g
	1000,0 g

Die oben aufgeführten Chemikalien bis einschließlich des Anlagerungsproduktes von etwa 20 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Nonylphenol werden wie im Beispiel 5 beschrieben in einem Kessel bei Raumtemperatur gelöst. In die klare Lösung werden 45,5 g Titandioxid-Pigment eingetragen. Nach 15 Minuten starkem Rühren wird die weiße Dispersion zwecks Feinverteilung des Pigmentes auf einer Perlmühle mit Glasperlen von 1 mm Durchmesser unter Kühlung 1 mal abgemahlen. Anschließend wird dem Mahlgut SHELLSOL TD zugesetzt und ca. 3 Minuten gut verrührt. Dann wird die Lösung von Di-n-octyl-natrium-sulfo-succinat in Wasser unter schnellem Rühren zugegeben und nach dem Zusatz noch 15 Minuten gerührt. Hierbei erfolgt der Umschlag in eine Öl-in-Wasser-Emulsion. Anschließend wird Triethanolamin zugesetzt und noch weitere 10 Minuten gerührt. Die verbleibenden 500 g Wasser werden zum Schluß auf einmal zugesetzt. Der pH-Wert der fertigen weißpigmentierten Emulsion liegt zwischen 7 und 8. Diese Emulsion wird auf weiß zugerichtetem Leder sowie Lederimitat aufgebracht gemäß dem Verfahren des Beispiels 2.

Bei gleich guten physikalischen Echtheiten, insbesondere gute Haftung auf abgeschlossenen Grundierungen und einer vergleichbar guten Deckung werden die Leder noch weniger belastet und wirken dadurch noch natürlicher als Leder mit dem Weißlack aus Beispiel 2. Ganz besonders zeichnet sich diese weiße Lackemulsion dadurch aus, daß die mit ihr behandelten Leder und Lederimitate einen sehr natürlichen Ledergriff erhalten.

Beispiel 7

5	Chemikalien	
	Celluloseacetobutyrat, Butyrylgehalt 49 % Viskosität 20 %ig in Aceton bei 20 ° C ca. 20 Poises	35 g
	n-Butylstearat	5 g
	Di-n-butylphthalat	20 g
10	Polyethersiloxan nach DE-OS 3 244 955, Beispiel 1 A	5 g
	2-Ethyl-n-hexyl-acetat	125 g
	n-Butylacetat	90 g
	Anlagerungsprodukt von etwa 20 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Nonylphenol	5 g
15	Benzinfraktion mit hohem i-Paraffin-Anteil; Bp. 145-200 ° C (SHELLSOL TD; Fa. SHELL)	25 g
	Wasser	75 g
	Di-n-octyl-natrium-sulfo-succinat	2 g
20	Poröse, amorphe Kieselsäure mit einer nominellen Teilchengröße von 4 Mikrometer und einer BET-Oberfläche von 260 m ² /g	15 g
	Wasser	97 g
	Triethanolamin	1 g
	Wasser	500 g
25		1000 g

Die oben aufgeführten Chemikalien werden wie im Beispiel 5 beschrieben in einem Kessel bei Raumtemperatur gelöst und die klare Lösung durch Zusatz von Di-n-octyl-natrium-sulfo-succinat, gelöst in Wasser, unter starkem Rühren in eine Öl-in-Wasser-Emulsion überführt. In diese Emulsion wird die Kieselsäure eingetragen. Nach 10 Minuten starkem Rühren wird Triethanolamin in Wasser gelöst zugesetzt und noch weitere 10 Minuten gerührt. Anschließend wird die Mischung zwecks Feinverteilung der Kieselsäure auf einer Perlmühle mit Glasperlen von 1 mm Durchmesser unter Kühlung 1 mal abgemahlen. Die verbleibenden 500 g Wasser werden zum Schluß auf einmal zugesetzt. Der pH-Wert der fertigen Dispersion liegt zwischen 7 und 8.

Nach Aufbringung unter den Bedingungen des Beispiels 5 auf Leder und Ledersynthetika ergibt die Dispersion einen nicht rückpolierbaren Mattlack, der kratzfest ist, keinen Graubruach zeigt und einen für die starke Mattierung außerordentlich glatten Griff aufweist.

Beispiel 8

In 600 g einer Lösung bestehend aus:

80 g	lineares Polyurethanharz hergestellt nach DE-OS 2 423 764
130 g	tert. Butanol
100 g	Toluol
250 g	Trimethylbenzol-Gemisch (SOLVESSO 100, (Fa. ESSO)
40 g	Methoxypropanol

werden 400 g einer Lösung aus:

27 g	Celluloseacetobutyrat, Butyrylgehalt 49 % Viskosität 20 %ig in Aceton bei 20 ° C ca. 20 Poises
3 g	Polyethersiloxan, hergestellt nach DE-OS 32 44 955, Beispiel 2A
100 g	Methylethylketon
270 g	Methoxypropanol

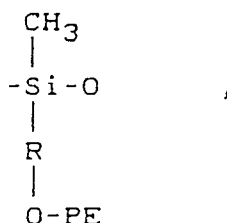
eingeführt.

Der fertige Lack hat einen sehr guten Verlauf und ergibt nach Aufbringen auf Leder oder Lederimitat unter den Bedingungen des Beispiels 1 eine glänzende, hochelastische Appretur, die besonders als Schlußappretur für Möbelleder geeignet ist. Die Naß-, Trocken- und Durchreibfestigkeiten sind durch den Zusatz der erfindungsgemäßen Mischung zum PUR-Lack deutlich verbessert, der Griff lederähnlicher und das Aussehen weniger plastikartig.

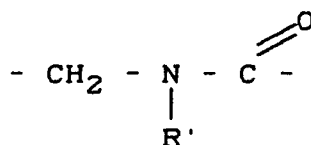
Patentansprüche

Patentansprüche für folgende Vertragsstaaten : DE, FR, GB, IT, NL

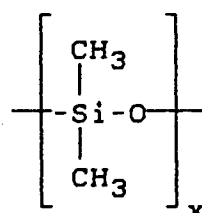
1. Appreturmittel für Leder und Lederimitate enthaltend Lösungen von Celluloseacetobutyrat mit einem Butyrylgehalt von mindestens 44 Gew.-%, bezogen auf Celluloseacetobutyrat, und ein Polyethersiloxan.
2. Appreturmittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Butyrylgehalt des Celluloseacetobutyrats 44 bis 55 Gew.-% beträgt.
3. Appreturmittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Butyrylgehalt des Celluloseacetobutyrats 47 bis 53 Gew.-% beträgt.
4. Appreturmittel gemäß den Ansprüchen 1 bis 3 enthaltend ein Polyethersiloxan, bei dem die Polyethergruppen über eine Etherbrücke oder eine Carbaminsäureestergruppierung an das Polysiloxan gebunden sind.
5. Appreturmittel gemäß den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyethersiloxan mindestens zwei Gruppierungen der Struktur



enthält, wobei PE für einen Polyetherrest steht und R der Formel



mit R' = Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Aralkyl, Dialkylaminoalkyl, Aryl oder Alkaryl mit jeweils bis zu 10 C-Atomen oder der Formel



mit $x = 2-25$ entspricht.

6. Appreturmittel gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 enthaltend einen Weichmacher, vorzugsweise Mischungen von n-Butylstearat mit Phthalsäurediestern.

7. Appreturmittel gemäß den Ansprüchen 1 bis 6 enthaltend übliche Zusatzstoffe.

8. Verfahren zum Appretieren von Leder oder Lederimitaten, dadurch gekennzeichnet, daß man Appreturmittel gemäß den Ansprüchen 1 bis 7 verwendet.

9. Mit den Appreturmitteln der Ansprüche 1 bis 7 appretierte Leder oder Lederimitate.

Patentansprüche für folgenden Vertragsstaat : ES

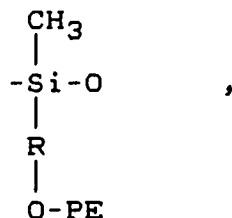
1. Verfahren zum Appretieren von Leder und Lederimitaten, dadurch gekennzeichnet, daß man Lösungen von Celluloseacetobutyrat mit einem Butyrylgehalt von mindestens 44 Gew.-%, bezogen auf Celluloseacetobutyrat, und zusätzlich ein Polyethersiloxan verwendet.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Butyrylgehalt des Celluloseacetobutyrats 44 bis 55 Gew.-% beträgt.

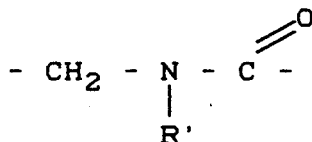
3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Butyrylgehalt des Celluloseacetobutyrats 47 bis 53 Gew.-% beträgt.

4. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Polyethersiloxan verwendet, bei dem die Polyethergruppen über eine Etherbrücke oder eine Carbaminsäureestergruppierung an das Polysiloxan gebunden sind.

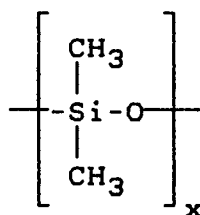
5. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Polyethersiloxan verwendet, das mindestens zwei Gruppierungen der Struktur



enthält, wobei PE für einen Polyetherrest steht und R der Formel



mit $\text{R}' =$ Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Aralkyl, Dialkylaminoalkyl, Aryl oder Alkaryl mit jeweils bis zu 10 C-Atomen oder der Formel



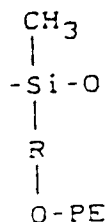
mit $x = 2-25$ entspricht.

6. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man zusätzlich einen Weichmacher, vorzugsweise Mischungen von n-Butylstearat mit Phthalsäurediestern, verwendet.
7. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man zusätzlich übliche Zusatzstoffe verwendet.

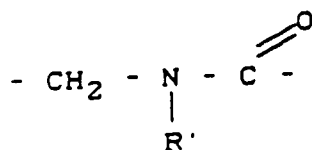
Claims

Claims for the following Contracting States : DE, FR, GB, IT, NL

1. Seasoning agent for leather and leatherlike materials containing solutions of cellulose acetobutyrate having a butyryl content of at least 44 % by weight, based on cellulose acetobutyrate, and a polyether siloxane.
2. Seasoning agent according to Claim 1, characterized in that the butyryl content of the cellulose acetobutyrate is 44 to 55 % by weight.
3. Seasoning agent according to Claim 1, characterized in that the butyryl content of the cellulose acetobutyrate is 47 to 53 % by weight.
4. Seasoning agent according to Claims 1 to 3 containing a polyether siloxane where the polyether groups are bonded to the polysiloxane via an ether bridge or a carbamic ester grouping.
5. Seasoning agent according to Claims 1 to 4, characterized in that the polyether siloxane contains at least two groupings of the structure

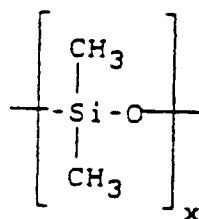


where PE represents a polyether radical and R conforms to the formula



where $\text{R}' =$ alkyl, cycloalkyl, alkenyl, aralkyl, dialkylaminoalkyl, aryl or alkaryl each having up to 10 C atoms

or to the formula

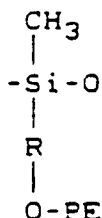


where x = 2-25.

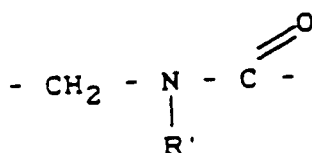
6. Seasoning agent according to Claims 1 to 5 containing a plasticizer, preferably mixtures of n-butyl stearate with phthalic diesters.
7. Seasoning agent according to Claims 1 to 6 containing customary additives.
8. Process for seasoning leather or leatherlike materials, characterized in that seasoning agents according to Claims 1 to 7 are used.
9. Leather or leatherlike materials seasoned with the seasoning agents of Claims 1 to 7.

Claims for the following Contracting State : ES

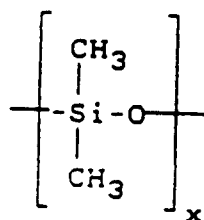
1. Process for seasoning leather and leatherlike materials characterized in that solutions of cellulose acetobutyrate having a butyryl content of at least 44 % by weight, based on cellulose acetobutyrate, and in addition a polyether siloxane are used.
2. Process according to Claim 1, characterized in that the butyryl content of the cellulose acetobutyrate is 44 to 55 % by weight.
3. Process according to Claim 1, characterized in that the butyryl content of the cellulose acetobutyrate is 47 to 53 % by weight.
4. Process according to Claims 1 to 3 characterized in that in the polyether siloxane used the polyether groups are bonded to the polysiloxane via an ether bridge or a carbamic ester grouping.
5. Process according to Claims 1 to 4, characterized in that the polyether siloxane used contains at least two groupings of the structure



where PE represents a polyether radical and R conforms to the formula



where R' = alkyl, cycloalkyl, alkenyl, aralkyl, dialkylaminoalkyl, aryl or alkaryl each having up to 10 C atoms or to the formula



where x = 2-25.

6. Process according to Claims 1 to 5, characterized in that a plasticizer, preferably mixtures of n-butyl stearate with phthalic diesters, is used in addition.

7. Process according to Claims 1 to 6, characterized in that customary additives are used in addition.

Revendications

Revendications pour les Etats contractants suivants : DE, FR, GB, IT, NL

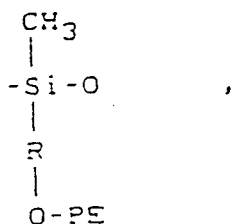
1. Produit d'apprêt pour cuirs naturels et synthétiques, contenant des solutions d'acétobutyrate de cellulose à une teneur en butyryle supérieure ou égale à 45 % en poids par rapport à l'acétobutyrate de cellulose, et un polyéthersiloxane.

2. Produit d'apprêt selon la revendication 1, caractérisé en ce que la teneur en butyryle de l'acétobutyrate de cellulose est de 45 à 55 % en poids.

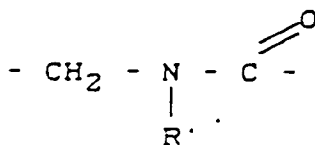
3. Produit d'apprêt selon la revendication 1, caractérisé en ce que la teneur en butyryle de l'acétobutyrate de cellulose est de 47 à 53 % en poids.

4. Produit d'apprêt selon les revendications 1 à 3, contenant un polyéther-siloxane dans lequel les groupes polyéther sont reliés par un pont éther ou par un groupement ester carbamique au polysiloxane.

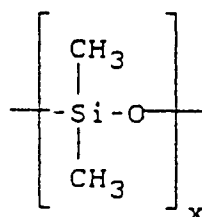
5. Produit d'apprêt selon les revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le polyéther-siloxane contient au moins deux groupements de structure.



dans laquelle PE représente un radical de polyéther et R répond à la formule



dans laquelle R' = alkyle, cycloalkyle, alcényle, aralkyle, dialkylaminoalkyle, aryle ou alkylaryle contenant chacun jusqu'à 10 atomes de carbone ou à la formule

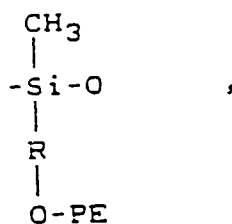


dans laquelle x = 2 à 25.

6. Produit d'apprêt selon les revendications 1 à 5, contenant un plastifiant, de préférence un mélange de stéarate de n-butyle et de diester phthalique.
7. Produit d'apprêt selon les revendications 1 à 6, contenant des additifs usuels.
8. Procédé pour apprêter les cuirs naturels ou synthétiques, caractérisé en ce que l'on utilise un produit d'apprêt selon les revendications 1 à 7.
9. Cuirs naturels ou synthétiques apprêtés à l'aide des produits d'apprêt des revendications 1 à 7.

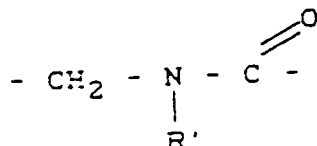
Revendications pour l'Etat contractant suivant : ES

1. Procédé pour apprêter les cuirs naturels et synthétiques, caractérisé en ce que l'on utilise des solutions d'acétobutyrate de cellulose à une teneur en butyryle supérieure ou égale à 45 % en poids, par rapport à l'acétobutyrate de cellulose, et en outre un polyéther-siloxane.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la teneur en butyryle de l'acétobutyrate de cellulose est de 45 à 55 % en poids.
3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la teneur en butyryle de l'acétobutyrate de cellulose est de 47 à 53 % en poids.
4. Procédé selon les revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'on utilise un polyéther-siloxane dans lequel les groupes polyéther sont reliés au polysiloxane par un pont éther ou par un groupement carbamique.
5. Procédé selon les revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'on utilise un polyéther-siloxane contenant au moins deux groupements de structure



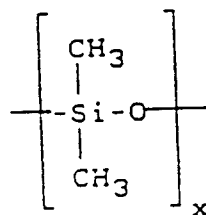
5

10 dans laquelle PE représente un radical de polyéther et R répond à la formule



15

20 dans laquelle R' = alkyle, cycloalkyle, alcényle, aralkyle, dialkylaminoalyle, aryle, ou alkylaryle contenant chacun jusqu'à 10 atomes de carbone, ou à la formule



25

30

dans laquelle x = 2 à 25.

35 6. Procédé selon les revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'on utilise en outre un plastifiant, de préférence un mélange de stéarate de n-butyle et de diester phtalique.

7. Procédé selon les revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'on utilise en outre des additifs usuels.

40

45

50

55