

(9)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

**0 341 578
A2**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21)

Anmeldenummer: 89108082.2

(51)

Int. Cl.4: **C14C 11/00 , C08F 220/12**

(22)

Anmeldetag: 05.05.89

(30)

Priorität: 11.05.88 DE 3816103

(43)

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
15.11.89 Patentblatt 89/46

(34)

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 1(DE)

(72)

Erfinder: **Friese, Hans-Herbert, Dr.**
Schiesshecke 53
D-4019 Monheim(DE)
Erfinder: **Kalndt, Gerhard**
Rubensweg 9
D-4010 Hilden(DE)
Erfinder: **Schieferstein, Ludwig, Dr.**
Am Hang 15
D-4030 Ratingen(DE)

(54)

Verbesserter Haftgrund für Lederzurichtungen.

(57)

Es werden aminogruppenhaltige Polyacrylate, hergestellt durch Copolymerisation von aminogruppenhaltigen Monomeren und monomeren ungesättigte Estern, beschrieben, die den Haftgrund für Lederzurichtungen verbessern.

EP 0 341 578 A2

Verbesserter Haftgrund für Lederzurichtungen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verbesserung des Haftgrundes für Lederzurichtungen sowie die Verwendung von aminogruppenhaltigen Polyacrylaten als Haftgrund für Lederzurichtungen.

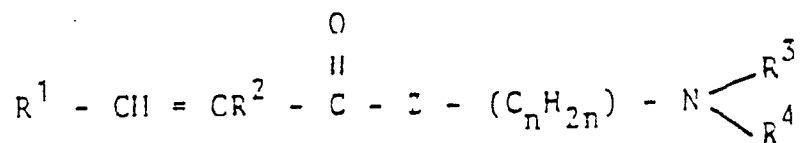
Als Lederzurichtung wird die Schutzschicht bezeichnet, die auf das nach der Gerbung und Fettung getrocknete Leder aufgetragen wird, um es gegen Feuchtigkeit, Verschmutzung und Beschädigungen zu schützen. Von einer optimalen Zurichtung wird unter anderem verlangt, daß sie auf dem Leder gut haftet. Gerade diese Forderung wird jedoch von vielen Zurichtsystemen nicht in zufriedenstellender Weise erfüllt (siehe "Das Leder" 27 142 - 151 (1976)). Bei hydrophobierten Ledern kommt als weitere Schwierigkeit hinzu, daß eine Verbesserung der Haftung häufig mit einer Verschlechterung der Hydrophobierung verbunden ist.

Die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe ist daher die Verbesserung des Haftgrundes für Lederzurichtungen.

Es wurde nun die überraschende Feststellung gemacht, daß aminogruppenhaltige Polyacrylate, hergestellt durch Copolymerisation von aminogruppenhaltigen Monomeren und monomeren ungesättigten Estern, auf Ledern, insbesondere hydrophobierten Ledern, einen sehr guten Haftgrund für die nachfolgenden Zurichtprozesse bilden. Ferner war es überraschend, daß bei hydrophobierten Ledern die Haftverbesserung für Zurichtungen nicht mit einer negativen Beeinflussung der Hydrophobierung verbunden ist.

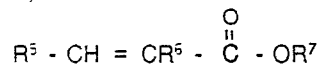
Gegenstand der Erfindung ist demzufolge ein Verfahren zur Verbesserung des Haftgrundes für Lederzurichtungen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß Leder vor der Grundierung und/oder in der Grundierflotte mit aminogruppenhaltigen Polyacrylaten, hergestellt durch Copolymerisation von

A) aminogruppenhaltigen Monomeren der allgemeinen Formel I



in der die Reste R^1 und R^2 Wasserstoff oder Methylgruppen bedeuten, die Reste R^3 und R^4 Wasserstoff oder Alkylgruppen mit 1 bis 4 C-Atomen bedeuten oder gemeinsam mit dem Stickstoffatom einen Piperazin-, Piperidin- oder Morpholin-Ring bilden, Z ein Sauerstoffatom oder eine NH-Gruppe bedeutet und $n = 2$ bis 5 ist und

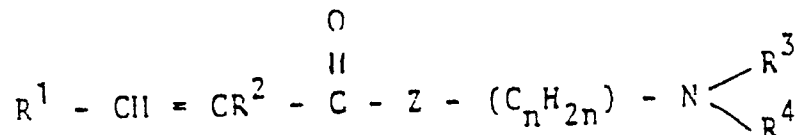
B) monomeren Estern der allgemeinen Formel II



in der R^5 und R^6 Wasserstoff oder Methylgruppen und R^7 eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen bedeuten behandelt werden.

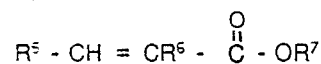
Weiterer Erfindungsgegenstand ist die Verwendung von aminogruppenhaltigen Polyacrylaten, hergestellt durch Copolymerisation von

A) aminogruppenhaltigen Monomeren der allgemeinen Formel I



in der die Reste R^1 und R^2 Wasserstoff oder Methylgruppen bedeuten, die Reste R^3 und R^4 Wasserstoff oder Alkylgruppen mit 1 bis 4 C-Atomen bedeuten oder gemeinsam mit dem Stickstoffatom einen Piperazin-, Piperidin- oder Morpholin-Ring bilden, Z ein Sauerstoffatom oder eine NH-Gruppe bedeutet und $n = 2$ bis 5 ist und

B) monomeren Estern der allgemeinen Formel II



in der R^5 und R^6 Wasserstoff oder Methylgruppen und R^7 eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen bedeuten als Haftgrund für Lederzurichtungen.

Eine Verbesserung der Haftung von Zurichtungen wird insbesondere mit solchen aminogruppenhaltigen Polyacrylaten erreicht, die durch Copolymerisation von

A) Dimethylaminoethyl-methacrylat, Dimethylaminopropyl-methacrylamid, 2-tert.-Butylaminoethyl-methacrylat und/oder Dimethylaminoneopentyl-acrylat und

5 B) Alkylestern mit 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest von Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure und/oder 2-Methylcrotonsäure erhalten werden.

Besonders bevorzugt werden durch Copolymerisation von Dimethylaminoethyl-methacrylat und Butylacrylat herstellbare aminogruppenhaltige Polyacrylate.

10 Die Copolymerisation der aminogruppenhaltigen Polyacrylate wird nach an sich bekannten Polymerisationsverfahren in wäßrigen Medien, die gewünschtenfalls mit Wasser mischbare Lösungsmittel, wie Alkohole, zum Beispiel Isopropanol, enthalten, durchgeführt (Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4. Aufl., Bd. 19, S. 3 - 4, Verlag Chemie Weinheim 1980). Als Starter wird eine radikalbildende Substanz, beispielsweise Kalium- oder Ammoniumperoxidsulfat, tert.-Butylhydroperoxid, Azobis(cyanpentansäure),
15 Azoisobutyronitril oder 2,2-Azobis(2-amidinopropandihydrochlorid) in geringen Mengen zugegeben. Vorzugsweise erfolgt die Polymerisation der Monomeren in der Weise, daß aminogruppenhaltige Monomere und monomere Ester gleichzeitig in Wasser, das den Starter enthält, getropft werden. Die Polymerisationstemperatur kann in einem weiten Bereich schwanken. In Abhängigkeit von dem eingesetzten Starter können Temperaturen zwischen 60 und 100 °C optimal sein.

20 Die als Haftverbesserer einsetzbaren aminogruppenhaltigen Polyacrylate sind in neutralisiertem Zustand in Wasser löslich oder liegen in hydrosolvierter Form vor. Vorzugsweise werden die Copolymerisationen mit 5 bis 80 Gew.-% aminogruppenhaltigen Monomeren und 95 bis 20 Gew.-% monomeren Estern, besonders bevorzugt mit 30 bis 60 Gew.-% aminogruppenhaltigen Monomeren und 70 bis 40 Gew.-% monomeren Estern, durchgeführt.

25 Die Haftgrundflotten enthalten vorzugsweise 5 bis 50 Gew.-% der oben charakterisierten aminogruppenhaltigen Polyacrylate. Es ist möglich, die durch Copolymerisation erhältlichen aminogruppenhaltigen Polyacrylate als solche oder nach Verdünnung mit Wasser und/oder organischen Lösungsmitteln, beispielsweise Isopropanol, Butanol, Glycolethern und/oder Methylethylketon, in den Haftgrundflotten einzusetzen. Den Haftgrundflotten können Siliconemulsionen oder -lösungen, Emulgatoren, beispielsweise nichtionische Tenside, wie ethoxylierte Fettalkohole und ethoxylierte Alkylphenole, gewünschtenfalls in Kombination mit
30 anionischen Tensiden, wie Alkylalkoholpolyoxyalkylphosphate und -sulfate, und/oder Wachsdispersionen zugesetzt werden. Die Haftgrund kann mit Farbstofflösungen oder Pigmentpräparationen angefärbt werden.

Die Haftgrundflotten werden auf Leder mittels Spritz-, Plüsch-, Gieß- oder Walzenauftragsverfahren appliziert.

35 Um eine Verbesserung der Haftung von Zurichtungen zu erzielen, kann es in manchen Fällen vorteilhaft sein, nur einen Teil der Haftgrundflotte auf Leder zu applizieren und den anderen Teil in der Grundierflotte einzusetzen. In diesen Fällen liegt der Anteil der aminogruppenhaltigen Polyacrylate in der Grundierflotte zwischen 1 und 10 Gew.-teilen, vorzugsweise zwischen 3 und 6 Gew.-teilen, jeweils bezogen auf 100 Gew.-teile Binder der Grundierflotte.

40 Die erfindungsgemäß zu verwendenden aminogruppenhaltigen Polyacrylate bilden auf Leder einen für die anschließenden Zurichtprozesse signifikant verbesserten Haftgrund. Auf hydrophobierten Ledern wird ein sehr guter Haftgrund ohne negative Beeinflussung der Hydrophobierung gebildet.

45 Beispiele

Herstellung von Polyacrylat-Lösung I

50 In einem Reaktor mit Rührer, 2 Zulaufgefäßen, Heizung, Kühlung, Rückflußkühlung sowie Temperaturmessung wurden 200 g 2,2'-Azobis(2-amidinopropandihydrochlorid) und 55,8 kg Wasser vorgelegt. In das eine Zulaufgefäß wurde eine Mischung aus 16,7 kg Dimethylaminoethylmethacrylat, 16,7 kg Butylacrylat und 0,7 kg Ameisensäure (98 %ig) gegeben, in das andere eine Lösung aus 400 g 2,2'-Azobis(2-amidinopropandihydrochlorid) und 4,8 kg Wasser. Nach Erwärmen der Vorlagelösung im Reaktor unter
55 Rühren auf 75 °C wurden beide Zulauflösungen parallel innerhalb von 90 Minuten zugegeben. Dabei wurde

eine Innentemperatur von 80 bis 82 °C erhalten. Nach beendetem Zulauf wurde die Mischung 60 Minuten bei 75 °C gerührt. Danach wurde auf 45 °C abgekühlt und mit 4,7 kg einer 50 Gew.-%igen Ameisensäure neutralisiert. Die Neutralisation wurde bis zu einem stabilen pH-Wert von 6,5 durchgeführt.

Kenndaten der erhaltenen opaken, schwach gelblichen Lösung:	
Trockenrückstand:	33 ± 1 Gew.-% (IR-Trocknungswaage 150 °C)
Brookfield-Viskosität (gemessen mit Spindel 2 bei 20 Umdrehungen pro Minute):	350 - 450 mPas
pH-Wert:	6,5

Anwendungsbeispiele

Gew.-teile bedeutet Gewichtsteile

Die Haftprüfungen wurden nach IUF 470 durchgeführt.

Beispiel 1

Rindoberleder, hydrophobiert

Haftgrund:		
30	Gew.-teile	Polyacrylat-Lösung I
50	Gew.-teile	Wasser
50	Gew.-teile	Kepeco Fluid L (Henkel KGaA)
1 x satt spritzen		
Grundierung:		
100	Gew.-teile	Pigment
150	Gew.-teile	Polyacrylat-Dispersion
100	Gew.-teile	Polyurethan-Dispersion
10	Gew.-teile	Mattierung auf Kieselsäure-Basis
25	Gew.-teile	Bügelhilfe auf Wachs-basis
1 x plüschchen, 1 x spritzen, bügeln 80 °C 50 bar		
Abschluß:		
100	Gew.-teile	Nitrocellulose-Emulsion
100	Gew.-teile	Wasser
2 x spritzen, Finiflex bügeln bei 100 °C		

Beispiel 2 (Vergleich)

Wie Beispiel 1, jedoch ohne Haftgrund

Haftprüfung nach IUF 470	
Beispiel 1	3,6 N/cm
Beispiel 2	1,2 N/cm

5

10 Beispiel 3Rind-Motorradleder, hydrophobiert

15

20

25

30

35

40

Haftgrund:			
1 x drucken	40	Gew.-teile	Polyacrylat-Lösung I
	100	Gew.-teile	Methylethylketon
	30	Gew.-teile	n-Hexylglykoether
	30	Gew.-teile	Isopropanol
	30	Gew.-teile	Wasser
Grundierung:			
3 x spritzen, bügeln 80 °C / 50 bar	50	Gew.-teile	Pigment
	100	Gew.-teile	Polyacrylat-Dispersion
	100	Gew.-teile	Polyurethan-Dispersion
	50	Gew.-teile	Butadien-Copolymer-Dispersion
	400	Gew.-teile	Wasser
	30	Gew.-teile	Mattierung auf Kieselsäure-Basis
	20	Gew.-teile	Wachsemulsion
	10	Gew.-teile	Fluid UP (Fa. Henkel KGaA)
Abschluß:			
	100	Gew.-teile	Nitrocellulose-Emulsion
	20	Gew.-teile	Polyacrylat-Dispersion
	20	Gew.-teile	Mattierung auf Kieselsäure-Basis
	10	Gew.-teile	Fixativ FF (Henkel KGaA)
	100	Gew.-teile	Wasser
2 x spritzen, Finiflex bügeln bei 100 °C, millen, spannen			

45

Beispiel 4 (Vergleich)Rind-Motorradleder, hydrophobiert

50

Wie Beispiel 3, jedoch ohne Haftgrund

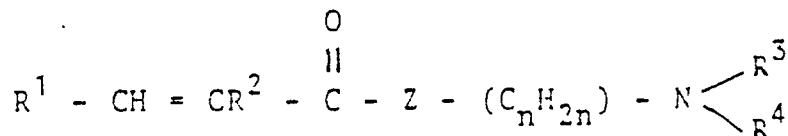
55

Haftprüfung nach IUF 470	
Beispiel 3	4,2 N/cm
Beispiel 4	1,1 N/cm

Ansprüche

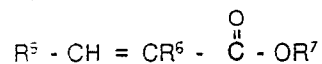
1. Verfahren zur Verbesserung des Haftgrundes für Lederzurichtungen, dadurch gekennzeichnet, daß Leder vor der Grundierung und/oder in der Grundierflotte mit aminogruppenhaltigen Polyacrylaten, hergestellt durch Copolymerisation von

A) aminogruppenhaltigen Monomeren der allgemeinen Formel I



in der die Reste R^1 und R^2 Wasserstoff oder Methylgruppen bedeuten, die Reste R^3 und R^4 Wasserstoff oder Alkylgruppen mit 1 bis 4 C-Atomen bedeuten oder gemeinsam mit dem Stickstoffatom einen Piperazin-, Piperidin- oder Morpholin-Ring bilden, Z ein Sauerstoffatom oder eine NH-Gruppe bedeutet und $n = 2$ bis 5 ist und

B) monomeren Estern der allgemeinen Formel II



in der R^5 und R^6 Wasserstoff oder Methylgruppen und R^7 eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen bedeuten behandelt werden.

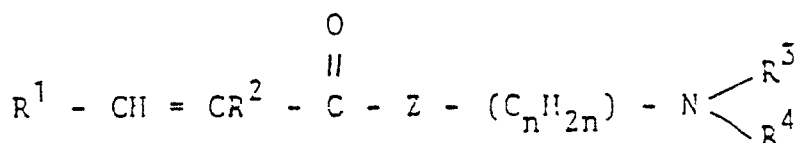
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Dimethylaminoethyl-methacrylat, - Dimethylaminopropyl-methacrylamid, 2-tert.-Butylaminoethyl-methacrylat und/oder Dimethylaminoneopentyl-acrylat, vorzugsweise Dimethylamino ethyl-methacrylat als aminogruppenhaltige Monomere eingesetzt werden.

3. Verfahren nach einem oder beiden der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß Alkylester mit 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest von Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure und/oder 2-Methylcrotonsäure, vorzugsweise Butylacrylat als monomere Ester eingesetzt werden.

4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß Leder mit aminogruppenhaltigen Polyacrylaten, hergestellt durch Copolymerisation von A) 5 bis 80 Gew.-% aminogruppenhaltigen Monomeren und B) 95 bis 20 Gew.-% monomeren Estern, vorzugsweise von A) 30 bis 60 Gew.-% aminogruppenhaltigen Monomeren und B) 70 bis 40 Gew.-% monomeren Estern behandelt werden.

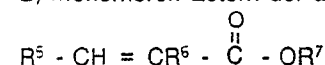
5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an aminogruppenhaltigen Polyacrylaten in den Haftgrundflotten zwischen 5 und 50 Gew.-% liegt.

6. Verwendung von aminogruppenhaltigen Polyacrylaten, hergestellt durch Copolymerisation von A) aminogruppenhaltigen Monomeren der allgemeinen Formel I



in der die Reste R^1 und R^2 Wasserstoff oder Methylgruppen bedeuten, die Reste R^3 und R^4 Wasserstoff oder Alkylgruppen mit 1 bis 4 C-Atomen bedeuten oder gemeinsam mit dem Stickstoffatom einen Piperazin-, Piperidin- oder Morpholin-Ring bilden, Z ein Sauerstoffatom oder eine NH-Gruppe bedeutet und $n = 2$ bis 5 ist und

B) monomeren Estern der allgemeinen Formel II



in der R^5 und R^6 Wasserstoff oder Methylgruppen und R^7 eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen bedeutet als Haftgrund für Lederzurichtungen.