

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

11 Anmeldenummer: 89117171.2

51 Int. Cl.⁵: **B05D 7/12 , B05D 1/04 ,
B05B 5/08**

12 Anmeldetag: 16.09.89

30 Priorität: **01.10.88 DE 3833384**

71 Anmelder: **BAYER AG**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
11.04.90 Patentblatt 90/15

D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

54 Benannte Vertragsstaaten:
ES FR GB IT

72 Erfinder: **Träubel, Harro, Dr.**

Dresdner Strasse 14

D-5090 Leverkusen 1(DE)

Erfinder: **Strenger, Heinrich**

Carl-Rumpff-Strasse 49

D-5090 Leverkusen 1(DE)

Erfinder: **Weber, Karl-Arnold, Dr.**

Rothwaldstrasse 13

D-7291 Betzweiler-Wälde 2(DE)

Erfinder: **Müller, Hans-Werner**

Lohnskotterweg 4

D-5000 Köln 80(DE)

Erfinder: **Zäpfel, Horst**

Herman-Loens-Weg 9

D-7500 Karlsruhe 41(DE)

Erfinder: **Hummel, Axel**

Hebelstrasse 29

D-7442 Neuffen(DE)

54 Verfahren zum Zurichten von Leder.

57 Beim Zurichten von Leder durch Sprühauftrag im elektrostatischen Feld können hochkonzentrierte Lösungen eingesetzt werden, wenn man diese Lösungen in eine Lösemittelatmosphäre bei Gegenwart von Inertgasen spritzt. Die erhaltenen Zurichtungen sind sofort stapelbar. Durch die konzentrierte Arbeitsweise ist eine Rückführung der Lösemittel aus der Abluft in wirtschaftlich vertretbarer Weise möglich.

EP 0 362 602 A2

Verfahren zum Zurichten von Leder

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zum Zurichten von Leder durch Sprühauftrag von gegebenenfalls wasserhaltigen organischen Lösungen im elektrostatischen Feld.

Das bisher in der Praxis am meisten gebräuchliche Verfahren zur Zurichtung von Leder ist das Spritzverfahren im Luftstrom oder Airless, da sich mit diesen Methoden die besten Effekte bezüglich Griff, 5 äußeren Aspekt sowie Reib- und Knick-Echtheiten erzielen ließen.

Andererseits weist dieses Verfahren auch eine Reihe gravierender Nachteile auf. In erster Linie sind in diesem Zusammenhang die hohen Sprühverluste an aufzubringendem Material zu nennen. Außerdem erfordert es den Einsatz hochverdünnter Lösungen (d. h. mit nur etwa 2-4 % Feststoffgehalt), was eine Rückgewinnung der Lösemittel aus der Abluft in wirtschaftlich vernünftigem Rahmen nahezu unmöglich 10 macht.

Es ist deshalb bereits vorgeschlagen worden (vgl. DE-A 3 611 729), Lederstücke mit Zurichtlösungen im elektrostatischen Feld zu besprühen.

Dieses an sich elegante Verfahren hat sich indessen in der Praxis nicht durchsetzen können, da man damit lediglich die Spritzverluste, nicht jedoch die absolute Menge an organischen Lösemitteln verringern 15 lassen.

Versucht man nun, im elektrostatischen Feld mit konzentrierten Lösungen zu arbeiten, so beobachtet man in der Regel eine Verschlechterung im Spritzverlauf und Spritzbild gegenüber der herkömmlichen Versprühung im Luftstrom bzw. Airless, d. h. außer dem besseren Auftrag des Spritzgutes bietet das Verfahren gemäß DE-A 3 611 729 keine nennenswerten Vorteile.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß man die Nachteile der bekannten Verfahren zum Zurichten von Leder weitgehend überwinden kann, wenn man die Zurichtflotten von Anfang an in eine Wasser- und/oder Lösemittelatmosphäre versprüht, die einen Restsauerstoffgehalt von höchstens 15 Vol-% aufweist. 20

Mit diesem neuen Verfahren werden zwei wichtige bisherige Probleme gelöst: Es ermöglicht den Einsatz hochkonzentrierter Sprühflüssigkeiten und die Aufarbeitung der lösemittelhaltigen Abluft in wirtschaftlich vertretbarer Weise. 25

Der Feststoffgehalt der Zurichtflotten kann bis zu 50% und die Viskosität bei Arbeitstemperatur bis 10.000 cP betragen. Vorzugsweise arbeitet man mit Flotten, die bei Arbeitstemperatur eine Viskosität von 500 - 5.000 cP aufweisen. Im allgemeinen liegt die Arbeitstemperatur bei 20-40 °C (also etwa Raumtemperatur). Bei hochviskosen polymerhaltigen Flotten kann die Temperatur aber auch zwecks Herabsetzung der Viskosität auf 60-80 °C erhöht werden. 30

Der Restsauerstoff in der Lösungsmittelatmosphäre beträgt vorzugsweise weniger als 10, besonders bevorzugt weniger als 7 Vol-%.

Die Herabsetzung des Luftsauerstoffanteils auf diese Werte erfolgt durch Zuführung von Inertgasen, wie z. B. Stickstoff, Argon, CO₂ oder gegebenenfalls auch Wasserdampf. 35

Der Lösemittelanteil in der Lösemittelatmosphäre soll 10-100%, vorzugsweise 15-90% und besonders bevorzugt 25-75% der Sättigungskonzentration betragen. Liegt nämlich die Lösemittelkonzentration zu nahe an der Sättigung, kann es vereinzelt zu Kondensation und unerwünschter Tröpfchenbildung kommen. Als Lösemittel zur Erzeugung dieser Atmosphäre kommen vorzugsweise die gleichen Stoffe zum Einsatz, die zur Herstellung der Sprühlösung verwendet werden. 40

Als Lösemittel können alle in der Zurichtung von Leder benutzten eingesetzt werden, wie z. B. Ester, Ketone, Ether, Etheralkohole, Alkohole, Etherester und aromatische Kohlenwasserstoffe. Weiterhin können die Zurichtflotten übliche Lederhilfsmittel enthalten, wie z. B. Vernetzer, Wachse, Farbstoffe, Füllstoffe, Mattierungsmittel, Pigmente, Griffgeber, Viskositätsregulatoren, Trockenstellmittel u.a.m. 45

Grundsätzlich können nach dem neuen Verfahren alle in der Lederzurichtung eingesetzten Polymere verwandt werden, wie Celluloseester (Nitrocellulose, Celluloseacetobutyrat), Polyamide, Polyurethane, Polymere und Copolymere von Vinylchlorid, Vinylidenchlorid und Vinylacetat etc.

Auch hochreaktive 2-Komponenten-Systeme, wie sie z. B. in DE-A 3 309 992 beschrieben sind, können nach dieser Technik verarbeitet werden, Vorzugsweise bedient man sich hierbei einer elektrostatischen Spritzpistole, der ein Mischsystem z. B. gemäß DE-A 2 746 188 vorgeschaltet ist. 50

Nach dem neuen Verfahren können Zurichtungen für hochwertige Leder, wie sie im Möbel- und Automobilpolstersektor verlangt werden, hergestellt werden, wobei besonders hervorzuheben ist, daß die Lederstücke bei entsprechender Trocknung unmittelbar nach der Zurichtung stapelbar sind.

Bei der Durchführung des neuen Verfahrens bedient man sich zweckmäßigerweise der in Fig. 1 dargestellten Sprühkabine, die im wesentlichen mit 2 Meßstellen, Sauerstoffmeßgerät, Inertgas- und

Preßluftzuführung, Sprühdüse für das Lösemittel, Entlüftung, Sprühglocke, Zurichtflotte, Hochspannungserzeuger, Bewegungseinrichtung für das Werkstück und geerdetem Auflagetisch ausgerüstet ist.

Vor Inbetriebnahme wird die Kabine mit z. B. Stickstoff inertisiert und gasdicht verschlossen. Der Sauerstoff der Luft wird durch Zuführung von z. B. Stickstoff (4) bis auf kleiner 15, vorzugsweise kleiner 10
 5 Vol-% verdrängt. Daraufhin wird der Innenraum der Sprühkabine mit Lösemittel gesättigt. Dieses Lösemittel wird durch eine in die Kabinenwand eingebaute Spritzpistole (6) in die Sprühkabine bis 10-100 % (vorzugsweise 19-90 %) der Sättigungskonzentration erreicht sind, eingespritzt.

Zur Sauerstoffmessung wird das Sauerstoff enthaltende Gas an den Meßstellen (1) und (2) entnommen und mit Hilfe eines Sauerstoffmeßgerätes (3) der Sauerstoffgehalt bestimmt. Erst wenn der Sicherheitswert
 10 von 15 Vol.-% oder weniger O₂ erreicht ist, kann durch Einschalten der Hochspannung (10) mit der Zurichtung begonnen werden.

Die Zurichtung wird z.B. nach dem Prinzip des elektrostatischen Hochrotations-Sprühverfahrens durchgeführt. Mit dieser elektrostatischen Sprühtechnik wird zwischen der Sprühglocke (9) und dem geerdeten Werkstück (Leder) (11) ein Hochspannungsfeld erzeugt. Aus der Zurichtflotte (8) wird die zu versprühende
 15 Flüssigkeit in die mit hoher Drehzahl rotierende Glocke (9) gepumpt und dort fein zerstäubt. Die zerstäubten Lackpartikelchen laden sich am Glockenrand negativ auf und werden dann mittels der elektrostatischen Feldkräfte zu dem geerdeten Werkstück geführt und dort unter Abgabe ihrer Ladung niedergeschlagen. Der geerdete Auflagetisch (13) gibt seine Erdung an das Werkstück weiter. Selbstverständlich ist es auch möglich, die Lösungen mit normalen Spritzdüsen, d.h. einem Zerstäubungsprozess, der airless oder mit
 20 Luft durchgeführt wird, aufzutragen.

Nach Beendigung der Zurichtung wird das Leder mittels der Bewegungseinrichtung (12) aus dem Spritzbereich transportiert. Die mit Lösemittel beladene Atmosphäre kann durch den Entlüftungsausgang (7) entsorgt werden, z.B. durch Ausfrieren oder Absorbieren des Lösungsmittels, das gegebenenfalls wieder
 25 rezirkuliert werden kann. Bei Bedarf kann der Innenraum der Sprühkabine mit Preßluft (5) belüftet werden.

Die detaillierten Verfahrensbedingungen werden in den nachfolgenden Beispielen beschrieben.

Beispiel 1

30

a)

Eine Lösung des Produktes I (siehe unten) wird bei 20 °C auf einer elektrostatischen Spritzanlage, Bauart Ransburg, verarbeitet. Die elektrostatische Spritzanlage ist in einer Kabine montiert, die mit einer
 35 Gasmischung gefüllt ist, die im kontinuierlichen Zu- und Abstrom insgesamt 15 mal in der Stunde gewechselt wird und die aus einer Mischung von Raumluft/Stickstoff besteht, in der der Sauerstoffanteil unter 5 Vol.-% liegt.

Die Einstellung der Spritzglocke wurde eingestellt auf

40

Steuerluft	1,2 bar
Ringluft	3,5 bar
Umdrehungen der Glocke	10-35.000 U/min
Spannung	70 KV

45

Die Lösung wird versprüht, aber es resultiert nur eine intensive Fadenbildung in der Luftstrecke zwischen Glocke und Substrat wie sie im Sprachgebrauch mit "Spinnen" beschrieben wird. Änderungen
 50 bezüglich Steuerluft, Ringluft oder Umdrehung bleiben ohne Einfluß.

b)

Man verfährt wie in Beispiel 1a, jedoch mit dem Unterschied, daß die Spritzkabine mit einer Gasmi-
 55 schung aus Stickstoff/Diacetonalkohol (DAA) beschickt wird, wobei die Kabinenatmosphäre mit DAA gesättigt ist (10-11 g/m³ DAA-Kabinenraum). Es resultiert ein Spritzkegel, in dem kein "Spinnen" zu beobachten ist. Beim Auftreffen des Produktes auf dem zu bespritzenden Substrat - in diesem Fall ein Karton zur Bestimmung der Auflagemenge - verläuft die Lösung und bildet einen glatten Film.

Beispiel 2

a)

5

Mit Produkt 1, gelöst (1:1) in Toluol-Isopropanol 30%ig, wird versuchsweise in der Maschineneinstellung und in einer Atmosphäre wie in Beispiel 1b bei 25 ° C gearbeitet. Die Turbine der Glocke dreht kaum, da die Viskosität der Lösung zu hoch ist (Viskosität bei 20 ° C beträgt 200 cP).

10

b)

Man verfährt wie in Beispiel 2a, jedoch mit dem Unterschied, daß die Lösung auf 80 ° C erwärmt wird und die Tourenzahl der Turbine auf 35.000 U.min eingerichtet wird. Es resultiert ein Spritzstrahl, in dem die Lösung in Tröpfchenform sehr gut verteilt ist, kein "Spinnen" zu beobachten ist, und der Spritzkegel die ideale Glockenform besitzt, und der auf einem Leder zu einem sehr guten und gleichmäßigen Finishauftrag verläuft (Die Viskosität der Lösung beträgt 600 cP bei der Anwendungstemperatur).

20 Beispiel 3

100 g der Lösung von Beispiel 2b wurden 20 g einer 20%igen Lösung von Celluloseacetoburyrat in Aceton-Diacetonalkohol (60:40) zugesetzt. Auch diese Lösung läßt sich gut versprühen.

25

Beispiel 4

a)

30

Eine 30%ige wäßrige Dispersion von Produkt II wird nach folgender Rezeptur in der Kabine bespritzt, die mit Raumluft gefüllt ist:

3 Teile der PU-Dispersion 30%ig (18% Feststoff)

2 Teile Wasser

35 0,4 Teile einer Rußanfärbung

Die Flotte hat eine Viskosität, die durch eine Auslaufzeit im Fordbecher 4 mm von 13" charakterisiert ist. Obwohl die Dispersion eine für das Sprühen geeignete Viskosität hat, resultiert ein schlechtes Sprühbild. Die auf dem Substrat auftreffenden Sprühtröpfchen sind an der Oberfläche bereits soweit angetrocknet, daß kein ausreichender Verlauf gewährleistet ist.

40

b)

Ansatz und Maschineneinstellung wie bei Beispiel 4a, jedoch mit dem Unterschied, daß die Atmosphäre in der Spritzkabine durch Einblasen von Diethylketon/Wasserdampf und Stickstoff verändert wurde. Das Spritzgut läßt sich einwandfrei versprühen, der Verlauf auf dem Substrat ist einwandfrei.

Beispiel 5

50

Es wird ein PUR-Reaktivsystem gespritzt, welches bei RT eine Viskosität von ca. 3000 cP hat und einen Feststoffanteil von 90% besitzt.

55 Zusammensetzung:

50 Teile des unter Produkt III genannten PES-Polyurethan-NCO-Prepolymeren

50 Teile des unter Produkt III genannten PE-Polyurethan-NCO-Prepolymeren

15 Teile einer Anreicherung in Cyclohexan eines Eisenoxidpigmentes brauner Farbe
 5 Teile eines Silikonöls
 10 Teile Methoxypropylacetat und
 5 Teile Diethylenglykol

5 Der Ansatz ist in dieser Konsistenz (von 12.000 cP bei 20 °C) nicht spritzfähig, nach Erwärmung auf 80 °C ist die Viskosität auf 600 cP herabgesetzt und der Ansatz kann mit sehr guten Verlaufeigenschaften gespritzt werden.

Die Steuerluft wurde auf 3 bar eingestellt; die Turbine hatte eine Drehzahl von 40.000 U/min.

10

Beispiel 6

In Abwandlung des Beispiels 1 der DE-A 2 637 115 wurde folgender Versuch durchgeführt:

15 Durch zwei Dosierpumpen, eine für das Vorpolymerisat A (siehe unten) und die andere für den Härter 1, werden in eine Mischkammer, die einen Mischer gemäß EP-A 1581 aufwies, gefördert, dort unter Zuhilfenahme von Stickstoff vermischt und über eine mit einer Sprühelektrode versehenen Sprühpistole auf eine umgekehrt geladene (geerdete) auf eine Aluminiumplatte verklebte Matrize gespritzt. Durch das in der Sprühkabinenatmosphäre befindliche Lösemittel ist der Verlauf des Sprühgutes auf der Matrize hervorragend. Die auf die Matrize gesprühte Masse verläuft filmartig und beginnt nach etwa 1 Minute vom Zeitpunkt des Aufsprühens an gerechnet, abzubinden. Auf die reagierende Masse wird das zu beschichtende Spaltleder gelegt und angedrückt. Die gesamte Beschichtung passiert anschließend einen auf 80 °C geheizten Trockenkanal. Nach etwa 6 Minuten, vom Zeitpunkt des Aufsprühens an gerechnet, wird die Beschichtung klebfrei von der Matrize abgezogen.

Die Polyurethanharnstoff-Schicht hat eine Stärke von 0,22-0,25 mm.

25 Das beschichtete Spaltleder hat eine natürlichem Leder täuschend ähnliche Narbung, ist nach kurzer Zeit trocken, stapelbar und auf gängigen Schuhmaschinen verarbeitbar. Die Haftung zwischen Beschichtung und Spaltleder ist ausgezeichnet, der Griff angenehm trocken.

30 Beispiel 7

Aus gleichen Gewichtsteilen eines Poly-di-ethylenglykoldipats (Molgewicht 2000) und Polyethylenglykol (Molgewicht 400), wurde mittels Isophoron-diisocyanat ein Prepolymer hergestellt, das mit Hydrazinhydrat zum Polyurethanharnstoff verlängert wurde. Das Polyurethan liegt als 40%ige Lösung in 35 Toluol/Isopropanol/Methoxypropanol-2 (3:3:1) vor. Die Lösung hat eine im DIN-Becher (4 mm; DIN 53211) nicht meßbare Viskosität (im Haake Viskosimeter hatte sie mehr als 20.000 cP bei 22 °C). Sie war auch nicht spritzbar.

Die Verdünnung mit dem gleichen Lösungsmittelgemisch wie im Beispiel 8, auf eine Viskosität von 85 Sekunden (180 cP bei 22 °C) und eine Konzentration von 14,5% ergab eine "Airless" immer noch nicht 40 spritzbare Lösung, die aber bereits erfindungsgemäß sehr gut verarbeitbar war.

Airless war dieses Produkt in konventionellen Verfahren erst mit einer Konzentration von 11,4% und einer Viskosität von 17 Sekunden verarbeitbar.

45 Beispiel 8

1 Teil eines Polyurethans aus Hexandiisocyanat (3,5 Teile) und (96,4 Teile) Polyester aus Butandiol-Hexan diol-polyadipat (Molgewicht 5.000) und Trimethylolpropan (0,04 Teile) und 2 Teile eines Celluloseacetobutyrate wurden 15%ig in einer Mischung Essigester/Butylacetat (1:1) gelöst. Die Lösung hatte eine 50 Viskosität von 70 Sekunden im DIN-Becher (200 cP bei 22 °C). Sie war erfindungsgemäß sehr gut, aber Airless erst nach Verdünnen auf unter 8% (Viskosität: 20 Sekunden) versprühbar.

Nachfolgend werden die oben eingesetzten Produkte näher erläutert.

55 Produkt I:

Einkomponenten thermoplastisches Polyester-Polyurethan als 30%ige Lösung in Toluol/Isopropanol (1:1) bestehend aus einem aus Adipinsäure-Hexandiol-Polyester mit einem Durchschnittsmolekulargewicht

von 2.000 umgesetzt mit Isophoron-diisocyanat im Molverhältnis NCO:OH von 1:1.

Produkt II:

5

30%ige Diethylketon:Wasser-(1:9)-Dispersion eines Polyesterurethans, bestehend aus einem Polyester aus Adipinsäure/Dihydroxypropionsäure/Hexandiol mit einem MG von 1.600 mit freien COOH-Gruppen, die als hydrophile freie COOH-Komponenten dienen, Absättigung der freien COOH-Komponenten durch ein aliphatisches Diamin und Umsetzung des so erhaltenen Polyesters mit Isophorondiisocyanat im Molverhältnis NCO OH von 1:1.

10

Produkt III:

15

Ein hochreaktives 2-Komponenten-Polyurethan gemäß DE-A 2 637 115, bestehend aus einem 70%igen Polyesterprepolymer aus Adipinsäure/Hexandiol vom MG 2.000 umgesetzt mit TDI-2,4 im Molverhältnis NCO:OH von 2:1 und gelöst in Toluol mit 80% Feststoff. Es wird zusammen mit einem Polyetherpolyurethan bestehend aus 4.4 Diisocyanatodiphenyl-methan und einem Polyether bestehend aus Polypropylenglykolether (MG 2.000) (NCO:OH = 2:1) im Mischungsverhältnis 1:1 eingesetzt.

20

Vorpolymerisat A

Im Reaktor werden 444 g 1-Isocyanato-3-isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexan (Isophorondiisocyanat) vorgelegt. Bei Raumtemperatur werden unter Rühren nacheinander 9 g Butandiol-(1,4), 9 g Trimethylolpropan und 1.600 g eines Hydroxyl-Polyesters aus Adipinsäure, Äthylenglykol, Diäthylenglykol und Butandiol-(1,4) mit einer Hydroxylzahl von 56 und einem Molekulargewicht von 2.000 zugegeben. Man erwärmt und hält die Reaktionsmischung etwa 1 Stunde (bis zur NCO-Konstanz) bei 110 °C. Nach dem Abkühlen auf 65 °C wird die Reaktionsmischung mit 412 g Methyläthylketon und 206 g Toluol, entsprechend einer 77%igen Lösung, verdünnt.

30

Die Vorpolymerisat-Lösung hat bei 20 °C eine Viskosität von 1.000 cP.

Härter 1

35

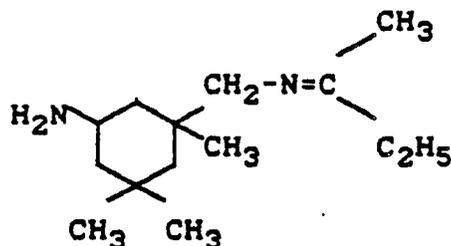
Eine Mischung aus 170 g 3,3,5-Trimethyl-5-aminomethyl-cyclohexylamin (IPDA), 13 g Wasser und 417 g Methyläthylketon wird 2 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen ist die Mischung als Härter gebrauchsfertig.

Von den 170 g (1 Mol) eingesetztem IPDA liegen in der Mischung vor:

40

- A) 12,9 Mol% als freies IPDA
- B) 41,6 Mol% als

45



50

- C) 45,5 Mol% als Bis-Methyläthylketon-Ketimin von IPDA

55

Außerdem sind in der Mischung noch insgesamt 37,88 g Wasser enthalten.

Ansprüche

1) Verfahren zum Zurichten von Leder durch Sprühauftrag von gegebenenfalls wasserhaltige organische Lösungsmittel enthaltenden Zurichtflotten im elektrostatischen Feld, dadurch gekennzeichnet, daß man die Zurichtflotten von Anfang an in einer gegebenenfalls wasserhaltige organische Lösungsmittel enthaltenden Lösemittelatmosphäre versprüht, die einen Restsauerstoffgehalt von höchstens 15 Vol-% aufweist.

5 2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Restsauerstoffgehalt geringer als 10, vorzugsweise geringer als 7 Vol-% beträgt.

3) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Viskosität der Flotten bei Arbeitstemperatur 500-5.000 cP beträgt.

10 4) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Versprühen in Gegenwart eines Inertgases erfolgt.

5. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß diese im wesentlichen aus einer zur Durchführung elektrostatischen Sprühverfahrens im Hochrotationsprozess, airless oder mittels Druckluftverdüsung (wobei anstelle von Luft Inertgas verwendet wird) geeigneten Sprühkabine besteht, die mit Sauerstoffmeßgerät, Inertgas- und Preßluftzuführung, einer mit einer Zurichtflotte verbundenen Sprühglocke, Hochspannungserzeuger, Entlüftung, Bewegungseinrichtung für das Werkstück und geerdetem Auflagetisch ausgerüstet ist.

20

25

30

35

40

45

50

55

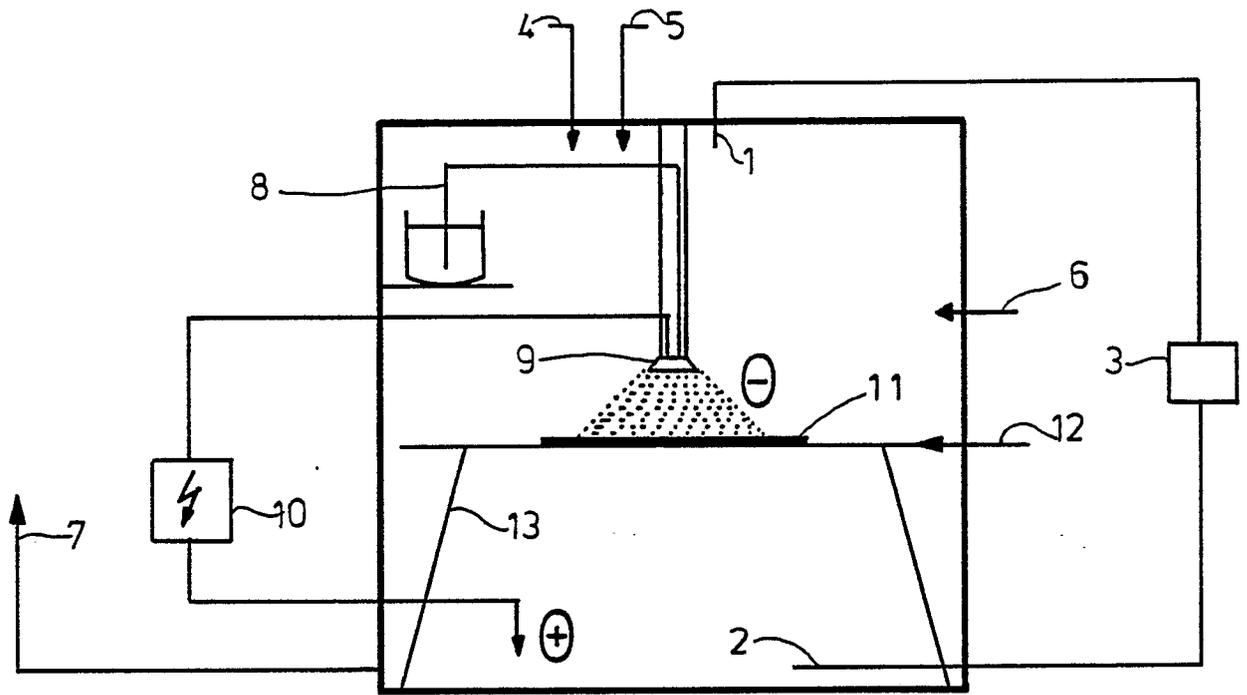


FIG. 1