(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) EP 0 591 784 B1

(12) # EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
13.08.1997 Patentblatt 1997/33

(51) Int Cl.[6]: **C14C 11/00**

(21) Anmeldenummer: **93115450.4**

(22) Anmeldetag: **24.09.1993**

(54) **Verwendung von Polyorganosiloxan-Pfropfprodukten zur Lederzurichtung**

Use of grafted polyorganosiloxane products for the finishing of leather

Utilisation de polyorganosiloxane greffé pour le finissage du cuir

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE ES FR GB IT

(30) Priorität: **30.09.1992 DE 4232896**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
13.04.1994 Patentblatt 1994/15

(73) Patentinhaber: **BAYER AG**
51368 Leverkusen (DE)

(72) Erfinder:
- **Träubel, Harro, Dr.**
  D-51373 Leverkusen (DE)
- **Endesfelder, Andreas, Dr.**
  D-51491 Overath (DE)
- **Matner, Martin, Dr.**
  D-51519 Odenthal (DE)
- **Novotny, Fritz**
  D-51467 Bergisch Gladbach (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 084 321
DE-A- 1 908 784
FR-A- 2 038 336

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).

EP 0 591 784 B1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft die Verwendung von Pfropfprodukten, die durch Pfropfung von ethylenisch ungesättigten Monomeren auf Vinyl- und/oder Mercaptogruppen enthaltende Polyorganosiloxane erhältlich sind, als Zurichtbinder für Leder.

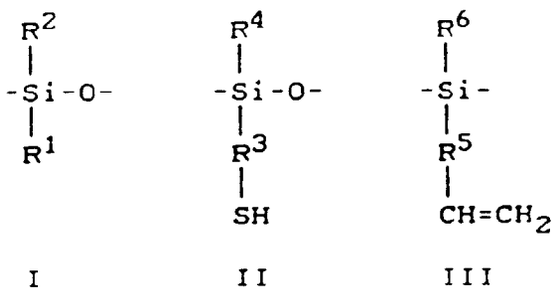
Als Leder-Zurichtbinder können vernetzbare und nichtvernetzbare Bindemittelsystme verwendet werden. Die gebräuchlichsten Leder-Zurichtbinder sind Butadien- und Acrylatpolymerisate und Polyurethane.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß bestimmte gepfropfte Polyorganosiloxane als Zurichtbinder für Leder sehr gut geeignet sind. Sie führen zu Lederoberflächen mit einem sehr angenehmen Griff; die Pfropfprodukte haften überraschend gut auf üblichen Grundierungen, obwohl sonst Siloxangruppen enthaltende Produkte oft sehr schlecht auf Siloxangruppen-freien Untergründen haften.

Gegenstand der Erfindung ist also die Verwendung von Pfropfprodukten, erhältlich durch Pfropfreaktion von

A) 30 bis 95, vorzugsweise 35 bis 80 Gew.-%, bezogen auf die Summe A + B, ethylenisch ungesättigten Pfropfmonomeren auf

B) 5 bis 70, vorzugsweise 20 bis 65 Gew.-%, bezogen auf die Summe A + B, eines Polyorganosiloxans, das neben Hydroxylendgruppen aus wiederkehrenden Einheiten der Formeln



I II III

besteht, wobei

die Struktur I	in einer Menge von 80 bis 99,5, vorzugsweise 90 bis 99,5 Mol-%*, und
Strukturen II und/oder III	(d.h. also: einzeln oder beide) in einer Menge von 0,5 bis 20, vorzugsweise 0,5 bis 10 Mol-%*,

(* bezogen auf die Summe I + II + III),
in das Polyorganosiloxan B eingebaut sind und

R^1 und R^2	unabhängig voneinander C_1-C_{24}-Alkyl oder C_6-C_{10}-Aryl,
R^3	lineares oder verzweigtes C_1-C_8-Alkylen,
R^4	C_1-C_{24}-Alkyl, C_1-C_6-Alkoxy, C_6-C_{18}-Aryl, Hydroxy oder ein Einfachbindung oder
R^3 und R^4	zusammen einen zweibindigen gesättigten C_4-C_8-Kohlenwasserstoff derart, daß er zusammen mit dem Si-Atom einen 5- oder 6-gliedrigen Ring bildet,
R^5	C_1-C_8-Alkylen und
R^6	C_1-C_{24}-Alkyl, C_1-C_6-Alkoxy, C_6-C_{18}-Aryl oder Hydroxy

bedeuten,
als Zurichtbinder für Leder.

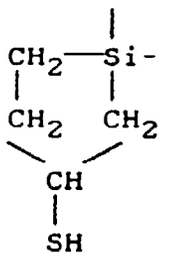
Die aus den erfindungsgemäß zu verwendenden Pfropfprodukten (z.B. durch Sprühen, Gießen oder Drucken der

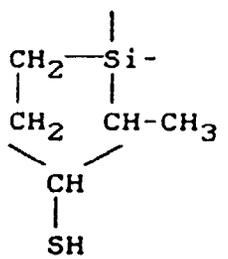
Latices) hergestellten Beschichtungen besitzen ausgezeichnete Haftung, hohe Biegefestigkeit und hervorragende Elastizität-Eigenschaften, die sich durch Erwärmen oder Alterung durch längeres Lagern noch weiter verbessern lassen, im allgemeinen selbst dann, wenn die erfindungsgemäßen Pfropfprodukte durch andere Komponenten des Zurichtmittels stark verdünnt werden.

Die Herstellung der Polyorganosiloxan-Latices kann nach bekannten Verfahren durch Aequilibrierung der Gemische von linearen oder cyclischen Polyorganosiloxanen, wie z.B. von Octaalkyl-cyclotetrasiloxan, mit entsprechenden Mercaptoalkyl-alkylcyclotetrasiloxanen, Mercaptoalkyl-alkyl-dialkoxysilanen, Vinylalkyl-alkylcyclotetrasiloxanen oder mit Vinylalkyl-alkyl-dialkoxysilanen in Gegenwart von sauren oder alkalischen Aequilibrierungskatalysatoren erfolgen. Als solche sind u.a. die aus den US-PS 2 891 920 und US-PS 3 294 725 bekannten, längere Kohlenwasserstoffreste mit ca. 12 bis 24 C-Atomen enthaltende quarternäre Ammoniumhydroxide oder Sulfonsäuren, wie z.B. Dodecyl-trimethylammoniumhydroxid, Dioctadecyldimethyl-ammoniumhydroxid oder Dodecylbenzolsulfonsäure zu nennen. Diese Aequilibrierungskatalysatoren wirken gleichzeitig auch als Emulgatoren. Da allerdings der Emulgatorbedarf in der Regel höher ist als derjenige an Katalysator, können auch Gemische der freien Säuren oder Basen mit ihren entsprechenden, wasserlöslichen Salzen eingesetzt werden.

Der Hauptanteil der Polyorganosiloxan-Pfropfgrundlage wird durch Dialkylsiloxan-, vorzugsweise Dimethylsiloxan-Einheiten I gebildet. Bevorzugte Mercaptogruppen enthaltende Organosiloxan-Einheiten II sind solche, worin R^3 zweiwertige lineare oder verzweigte C_1-C_8-Alkylgruppen und R^4 C_1-C_{24}-Alkylreste, C_6-C_{18}-Arylreste, C_1-C_6-Alkoxyreste oder eine Hydroxylgruppe bedeuten. Solche Siloxan-Einheiten II sind z.B. 2-Mercaptoethyl-methyl-siloxan, 3-Mercaptopropyl-methyl-siloxan, 3-Mercaptohexyl-methyl-siloxan, 3-Mercaptopropyl-phenyl-siloxan, 3-Mercaptopropyl-ethoxy-siloxan, 3-Mercaptopropyl-hydroxy-siloxan.

Organosiloxan-Einheiten II, in denen R^3 und R^4 zusammen mit dem Silicium-Atom einen 5- oder 6-gliedrigen Ring bilden, sind z.B. die folgenden Strukturen:





Zu einem geringen Anteil (0,1 bis 5 Mol-%, bezogen auf die Summe I + II + III) können die Polyorganosiloxane auch Siloxan-Einheiten mit $HSR^3SiR^4O_{3/2}$ bzw. $HSR^3SiR^4O_{1/2}$ enthalten. Höhere Anteile der ersteren ergeben zu stark vernetzte Latexteilchen, die letzteren wirken dagegen in größeren Mengen zu stark regelnd. Es können natürlich auch Gemische der obengenannten Mercaptoalkyl-alkyl-siloxan-Einheiten II eingeführt werden.

Bevorzugte Vinylgruppen-haltige Organosiloxan-Einheiten III sind solche, worin R^5 lineare oder verzweigte C_1-C_8-Alkylengruppen oder ein Einfachbindung und R^6 C_1-C_{24}-Alkyl, C_1-C_6-Alkoxy oder Hydroxyl bedeuten. Solche bevorzugten Organosiloxan-Einheiten III umfassen beispielsweise Vinyl-methyl-siloxan, Allyl-methyl-siloxan, 5-Hexenyl-(1)-methyl-siloxan, (1-Methyl-propenyl-2)-methyl-siloxan, Vinyl-phenyl-siloxan, Allyl-phenyl-siloxan, 5-Hexenyl-(1)-phenyl-siloxan.

Bei der Herstellung der Polyorganosiloxane kann entweder der Emulgator unter Rühren in das Organosiloxangemisch eingetragen und dann unter Rühren das Wasser zugefügt oder umgekehrt der Emulgator in Wasser gelöst und das Organosiloxan-Gemisch unter kräftigem Rühren langsam zugefügt werden. In beiden Fällen ist ein kräftiges Rühren und zweckmäßigerweise auch eine unter sehr hohen Scherkräften durchgeführte Emulgierung unter Einsatz eines Homogenisators von Vorteil.

Das Verhältnis der wässrigen zu organischen Phase ist nicht kritisch, es sollte jedoch zweckmässigerweise im Bereich des Gewichtsverhältnisses der beiden Komponenten von 4:1 bis 1:2, vorzugsweise bei 2:1 bis 1:1 liegen.

Die Aequilibrierung wird in der Regel drucklos ausgeführt, insbesondere in Gegenwart von leichtflüchtigen Bestandteilen wird jedoch vorteilhaft in geschlossenen Reaktoren unter Eigendruck des Gemisches oder unter erhöhtem Druck aequilibriert.

Die Temperatur bei der Aequilibrierung wird bei 60 bis 100, vorzugsweise bei 70 bis 80°C gehalten. Auch höhere Temperaturen bis zu 200°C sind möglich, jedoch weniger vorteilhaft, da das durchschnittliche Molekulargewicht des Polyorganosiloxans von der Aequilibrierungstemperatur sehr stark abhängig ist. Die höchsten Molekulargewichte können bei Temperaturen von 20 bis 50°C erzielt werden. Es ist allerdings dabei zu bedenken, daß unter solchen Bedingungen die Reaktionsgeschwindigkeit sehr niedrig ist und daher für die Erzielung eines weitgehenden Umsatzes sehr

lange Reaktionszeiten erforderlich sind. Bei Temperaturen um 70 bis 80°C genügen dazu in der Regel ca. 5 bis 12 Stunden.

Nach Beendigung der Aequilibrierungsreaktion wird der Latex durch Zugabe von Alkalilaugen oder Ammoniak bei der sauer durchgeführten Katalyse oder von Salzsäure oder Essigsäure im Falle einer alkalisch katalysierten Aequilibrierung möglichst genau auf den pH-Wert von 7 eingestellt.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Pfropfprodukte können linear (mit Strukturen III, aber ohne Strukturen II) oder vernetzt (mit Strukturen II und gegebenenfalls III) sein. Das als Zahlenmittel bestimmte Molekulargewicht der Polysiloxane B beträgt im allgemeinen mindestens 20 000. Im Falle der Verwendung vernetzter Polysiloxane B kann der Gelgehalt, bestimmt durch Extraktion mit Tetrahydrofuran, bis zu 100 Gew.-% betragen. Die Gelgehaltsbestimmung kann beispielsweise so durchgeführt werden, daß man die wäßrige Polysiloxan-Dispersion mit Tetrahydrofuran mischt (20 ml THF pro Dispersion enthaltend 250 mg Festkörper), die Mischung 24 Stunden bei Raumtemperatur schüttelt, 12 Stunden zentrifugiert, danach dekantiert und das Gel (Rückstand) trocknet.

Das Aufpfropfen von Vinylmonomeren kann direkt nach der Neutralisierung des Polyorganosiloxan-Latex im gleichen Reaktor durchgeführt werden. Sollen allerdings die in der Regel nur einige Gew.-% der eingesetzten cyclischen Polysiloxane vor dem Pfropfen entfernt werden, so wird in dieser Phase eine Wasserdampfdestillation unter etwas vermindertem Druck durchgeführt. Die im Polyorganosiloxan enthaltene Emulgatormenge reicht in der Regel auch für die Pfropfreaktion aus. In einigen Fällen kann jedoch das Nachsetzen von geringen Emulgatormengen erforderlich werden, dies hängt von Art und Menge der aufzupfropfenden Vinylmonomeren ab. In einigen Fällen kann die Ergänzung der von der Aequilibrierung her vorliegenden anionischen oder kationischen Emulgatoren durch nichtionische Emulgatoren vorteilhaft sein.

Bevorzugte ethylenisch ungesättigte Pfropfmonomere umfassen beispielsweise Styrol, α-Methylstyrol, Acryl- und Methacrylsäure, Acryl- und Methacrylsäure-C_1-C_{18}-alkylester, Acryl- und Methacrylsäure-hydroxy-C_1-C_{18}-alkylester, Acryl- und Methacrylsäureamid (wobei das Amid-Stickstoffatom eine oder zwei C_1-C_{18}-Alkylgruppen tragen kann), Acryl- und Methacrylsäure-C_1-C_6-alkoxy-C_1-C_{18}-alkylester, wie z.B. Methylmethacrylat, Ethylacrylat, n-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 2-Hydroxypropylacrylat, 2-Hydroxypropylmethacrylat, 4-Hydroxybutylacrylat und 4-Hydroxybutylmethacrylat.

Die jeweilige Zusammensetzung der aufzupfropfenden Monomeren ist von den gestellten Anforderungen abhängig. Steht außer den guten gummitechnischen Eigenschaften eine gute Hitzestabilität im Vordergrund, so ist als Pfropfmonomer Styrol, eventuell unter Zusatz eines geringen Anteiles von Acrylaten oder von Methacrylaten einzusetzen. Zwecks Einführung weiterer vernetzbarer Gruppen können in kleinen Mengen einige andere Vinylmonomere wie z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylamid, Methacrylamid, 2-Hydroxypropylacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat u.a. mit einpolymerisiert werden. Methylmethacrylat wird bevorzugt in Kombination mit Styrol und/oder anderen Alkylacrylaten eingesetzt. Steht bei der in Betracht kommenden Anwendung die Lösungsmittelbeständigkeit bzw. Ölbeständigkeit im Vordergrund, so sind Pfropfprodukte mit höherem Gehalt an aufgepfropften Acrylnitril zu erstreben. Das Acrylnitril verleiht den Pfropfprodukten- ähnlich wie das Styrol und in etwas geringerem Umfang das Methylmethacrylat- nach dem Vernetzen eine recht hohe Zugfestigkeit. Andererseits gelingt es jedoch nicht ohne weiteres, das Acrylnitril als einziges Vinylmonomere auf die Polyorganosiloxane aufzupfropfen. Vorzugsweise sollte in diesen Fällen das Vinylmonomergemisch mindestens 20, vorzugsweise mehr als 30 Gew.-% Styrol und/oder Acryl-und/oder Methacrylester enthalten.

Die Pfropfreaktion kann nach verschiedenen, bei der Emulsionspolymerisation üblichen Verfahren, so z.B. nach dem sog. Batch-Verfahren oder nach den verschiedenen Zulaufverfahren durchgeführt werden. Beim wegen der einfachen Durchführung häufig bevorzugten Batch-Verfahren wird der Polyorganosiloxan-Latex vorgelegt und bei einer Temperatur, bei welcher noch keine Polymerisation stattfindet, d.h. bei Temperaturen von 0 bis 50°C, bevorzugt von 10 bis 30°C, das Monomergemisch, eventuell zusammen mit darin löslichen Polymerisationsinitiatoren unter gutem Rühren im Laufe von ca. 1 Stunde zugegeben. Um dem Monomergemisch Gelegenheit und Zeit zu geben, in die Polysiloxan-Teilchen einzudringen und sich darin zu verteilen, kann das Gemisch dann noch bis maximal 18 Stunden bei dieser Temperatur gerührt werden. Nach dieser Anquellzeit wird dann die Pfropfreaktion durch eine stufenweise Erhöhung der Temperatur gestartet und zu Ende geführt. Diese Arbeitsweise ist allerdings in Anbetracht des mitunter sehr heftigen, exothermen Reaktionsverlaufes nicht immer praktikabel. Das Verfahren läßt sich dahingehend modifizieren, daß der in der Kälte wie oben beschrieben vorbehandelte, relativ konzentrierte Latex bei einer der Zersetzungstemperatur des eingesetzten Polymerisationsinitiators angepaßten Temperatur mit einer derartigen Geschwindigkeit zu einer geringen Menge vorgelegten Emulgatorlösung zugefügt wird, daß dabei die entstehende Reaktionsswärme abgeführt werden kann.

Ein weiteres Alternativverfahren ist in diesem Fall das langsame Zudosieren eines wasserlöslichen Polymerisationsinitiators, wie z.B. von Kaliumperoxydisulfat oder eines Redoxinitiators zum vorgelegten Latex bei einer dem Zersetzungspunkt des Initiators angepaßten Temperatur.

Selbstverständlich kann man auch auf die oben geschilderte Vorquellung des Polyorganosiloxans verzichten und zum vorgelegten Latex bei der Reaktionstemperatur gleichzeitig das Monomergemisch und den Initiator zudosieren

oder den Prozeß kontinuierlich fahren.

Die nicht polymerisierten Monomerenteile können, falls erforderlich, durch eine unter vermindertem Druck durchgeführte Wasserdampfdestillation entfernt werden.

Die radikalische Pfropfreaktion der Vinylmonomeren kann in bekannter Weise unter Zusatz von Radikalbildnern, UV-Strahlen, α-, β- oder γ-Strahlen oder thermisch ohne weitere Zusätze gestartet werden. Um die Pfropfreaktion unter Zusatz der bevorzugt eingesetzten Radikalbildner zu starten, können diese in Mengen zwischen 0,001 bis 10, vorzugsweise 0,1 bis 1,5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmischung aus Polyorganosiloxan und Vinylmonomeren eingesetzt werden. Als Radikalbildner eignen sich beispielsweise Azo-Initiatoren wie Azo-bis-isobuttersäurenitril (AIBN), Azoester, Azo-aminoester oder Azo-N-alkylamide; Peroxide wie Dibenzoylperoxid, Dilauroylperoxid, Di-tert.-butylperoxid, 2,4-Dichlorbenzoylperoxid; Peroxyester wie Butylperpivalat, tert.-Butylperoctoat, tert. Butylperbenzoat, tert. Butylperneodecanoat; Percarbonate wie Cyclohexylpercarbonat, Bis-isopropylpercarbonat oder Hydroperoxide wie tert.-Butylperoxid oder Cumylhydroperoxid.

Die Pfropfreaktion kann auch in Gegenwart von thermisch labilen hochsubstituierten Ethanderivaten, wie z.B. Benzpinakol oder seiner Derivate, gestartet werden.

Eine weitere Möglichkeit zum Starten der Pfropfreaktion ist der Einsatz von Redoxinitiatorsystemen, welche bei wesentlich niedrigeren Temperaturen als die rein thermisch zerfallenden Radikalbildner eingesetzt werden können. Beispiele sind die Kombinationen aus Peroxiden und Aminen, wie z.B. Benzoylperoxid und Triethylamin, Trialkylborverbindungen und Sauerstoff, Hydroperoxide und Sulfinsäuren, Formaldehyd oder Aldosen oder Kombinationen mit niederwertigen Übergangsmetallsalzen sowie Schwefeldioxid/Peroxid-Redoxsysteme.

Die Pfropfreaktion kann kontinuierlich oder diskontinuierlich, drucklos oder bei Drucken bis 200 bar, bei Reaktionstemperatur von 0 bis 200°C, vorzugsweise 20 bis 150°C, durchgeführt werden.

Falls erwünscht, kann die Pfropfreaktion in Gegenwart von Molekulargewichtsreglern durchgeführt werden; allerdings ist ihr Einsatz angesichts der regelnden Wirkung der im Polyorganosiloxan eventuell vorhandenen Mercaptogruppen in den meisten Fällen nicht erforderlich. Geeignete Regler sind beispielsweise in der EP-PS 084 321 auf den Seiten 10 bis 12 aufgeführt.

Da bei der Pfropfreaktion die Pfropfmonomeren bekanntlich nicht vollständig auf die Pfropfgrundlage aufpfropfen, werden erfindungsgemäß unter Pfropfpolymerisaten auch solche Produkte verstanden, die neben den eigentlichen Pfropfpolymeren auch Polymerisate der eingesetzten Pfropfmonomeren enthalten.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Pfropfprodukte sind weitgehend bekannt; vgl. z.B. DE-OS 39 22 521, EP-A 421 588, US-PS 4 071 577 und 4 123 472.

In der Lederzurichtung hat sich - umweltbedingt - die "wäßrige" Zurichtung mehr und mehr durchgesetzt. Bei dieser Zurichtung wird auf die Verwendung organischer Lösemittel völlig oder weitestgehend verzichtet.

Im allgemeinen handelt es sich bei Lederzurichtungen um mehrfache Aufträge von Binder enthaltenden Flotten. Die erfindungsgemäß zu verwendenden Pfropfprodukte können für alle, d.h. auch für die unteren Zurichtschichten verwendet werden; besonders bevorzugt ist aber die Verwendung als Binder für die Appretur - also die letzte Schicht.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Pfropfprodukte können als einzige Binderkomponente der einzelnen Zurichtschichten eingesetzt werden. Vorzugsweise werden sie jedoch als Binder-Mischkomponente zusammen mit anderen Bindern, vorzugsweise Polyacrylaten, Butadienpolymerisaten oder - insbesondere - Polyurethanen eingesetzt, wobei die Menge der erfindungsgemäß zu verwendenden Pfropfprodukte 10 bis 100, vorzugsweise 15 bis 65 Gew.-%, bezogen auf die Summe aller Binder (jeweils bezogen auf Festkörpergehalt), betragen kann. Für solche Abmischungen geeignete Binder werden z.B. in J.S.L.T.C. 74, Seite 7 bis 9, in JALCA Band 83 (1988), Seiten 317 bis 327, in der Zeitschrift Das Leder, Band 38 (1987), Seiten 177 bis 183, und in Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl), Band E20, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1987, Seiten 1659 bis 1692 einschließlich der dort zitierten Literatur beschrieben.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Pfropfprodukte werden vorzugsweise in Form wäßriger Dispersionen angewandt. Der Festkörpergehalt dieser wäßrigen Dispersionen beträgt in der Regel 10 bis 65, vorzugsweise 20 bis 40 Gew.-%.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Pfropfprodukte enthaltenden Flotten können übliche Zusätze und Hilfsmittel, wie z.B. Pigmente, Verlaufs-, Griff-, Thixotropiemittel, Entschäumer, Vernetzer und/oder organische Lösungsmittel enthalten.

Sofern die erfindungsgemäß zu verwendenden Pfropfprodukte noch freie Mercaptogruppen enthalten, sind sie bei Temperaturen über 100°C selbstvernetzbar. Für den Fall, daß man neben der Vernetzung über freie Mercaptogruppen zusätzlich vernetzen will, kann man den Zurichtflotten noch Vernetzer wie z.B. Polyisocyanate, Polyepoxide oder Polycarbodiimide, Polyaziridine, Formaldehydabspalter zusetzen.

Die mit Hilfe der erfindungsgemäß zu verwendenden Pfropfprodukte hergestellten Zurichtungen sind hoch abriebfest und besitzen einen angenehmen Griff. Die Leder vergrauen nicht (d.h. beim Verdehnen verlieren sie nicht ihre Schwarztiefe). Dies erscheint sehr überraschend, weil man diese Eigenschaften üblicherweise nur bei Verwendung von Bindern mit hohem Elastizitätsmodul und hoher Härte erhält - Voraussetzungen, die für die erfindungsgemäß zu

verwendenden Pfropfprodukte nicht zutreffen.

Die Prozentangaben der nachfolgenden Beispiele beziehen sich jeweils auf das Gewicht; Teile sind Gewichtsteile.

Herstellung der Pfropfgrundlagen

Beispiel 1

In einem 6 l fassenden Dispergiergefäß, mit einem intensiv wirkenden, mit zwei 10 mm Dissolverscheiben ausgerüsteten Rührer werden 1550 g Octamethylcyclotetrasiloxan vorgelegt und unter Rühren bei 1000 U/min. zunächst 180 g Mercaptopropyl-methyl-dimethoxysilan und 30 g Dodecylbenzolsulfonsäure hinzugegeben. Nach 5 Minuten Rühren entsteht ein homogenes Gemisch. Es werden dann im Laufe von 20 Minuten 2300 g entionisiertes Wasser zulaufen gelassen und 1 Stunde bei Raumtemperatur nachgerührt. Die entstandene Emulsion wird dann mit Hilfe einer Gaulinmaschine 12 Minuten bei 200 bar homogenisiert.

Die homogene Emulsion wird in einem 4 l fassenden, mit einem Butterflyrührer ausgerüsteten Sulfierbecher umgefüllt und unter Rühren mit 170 U/min 24 h auf 85°C erwärmt. Anschließend wird der Latex in 6 h auf Raumtemperatur abgekühlt und durch Zugabe von 105,4 ml Kalilauge auf einen pH von 7 bis 7,5 eingestellt. Es wird eine milchig weiße Emulsion mit einem Gehalt von 38,1 Gew.-% an nicht flüchtigen Bestandteilen erhalten.

Die durch die Laserstreulichtmethode ermittelte durchschnittliche Teilchengröße beträgt 200 nm. Die Gelgehaltsbestimmung ergibt ca. 65 Gew.-%. Der Latex enthält 2,0 Gew.-% Kaliumdodecylbenzolsulfonat als Emulgator.

Beispiel 2

Analog Beispiel 1 werden 1650 g Octamethylcyclotetrasiloxan, 46,3 g Mercaptopropyl-methyl-dimethoxysilan und 30 g Dodecylbenzolsulfonsäure umgesetzt.

Nach der Neutralisation mit Kalilauge erhält man eine milchig weiße Emulsion, deren Gehalt an nicht flüchtigen Bestandteilen 38,2 Gew.-% und deren durch die Laserstreulichtmethode ermittelte durchschnittliche Teilchengröße 250 nm beträgt. Die Gelgehaltsbestimmung ergibt ca. 58 Gew.-%. Der Latex enthält 2,0 Gew.-% Kaliumdodecylbenzolsulfonat als Emulgator.

Beispiel 3

Analog Beispiel 1 werden 1650 g Octamethylcyclotetrasiloxan, 46,3 Mercaptopropyl-methyl-dimethoxysilan und 30 g Dodecylbenzolsulfonsäure umgesetzt.

Nach der Neutralisation mit Kalilauge erhält man eine milchig weiße Emulsion, deren Gehalt an nicht flüchtigen Bestandteilen 38,0 Gew.-% und deren durch die Laserstreulichtmethode ermittelte durchschnittliche Teilchengröße 230 nm beträgt. Die Gelgehaltsbestimmung ergibt ca. 50 Gew.-%. Der Latex enthält 2,0 Gew.-% Kaliumdodecylbenzolsulfonat als Emulgator.

Beispiel 4

In einem 6 l fassenden Dispergiergefäß mit einem intensiv wirkenden, mit zwei 10 mm Dissolverscheiben ausgerüsteten Rührer werden 1550 g Octamethylcyclotetrasiloxan vorgelegt und unter Rühren bei 1000 U/min. zunächst 85,1 g Tetramethyl-tetravinyl-cyclotetrasiloxan und 30 g Dodecylbenzolsulfonsäure hinzugegeben. Nach 5 Minuten Rühren entsteht ein homogenes Gemisch. Es werden dann im Laufe von 20 Minuten 2300 g entionisiertes Wasser zulaufen gelassen und 1 Stunde bei Raumtemperatur nachgerührt. Die entstandene Emulsion wird dann mit Hilfe einer Gaulinmaschine 12 Minuten bei 200 bar homogenisiert.

Die homogene Emulsion wird in einem 4 l fassenden, mit einem Butterflyrührer ausgerüsteten Sulfierbecher umgefüllt und unter Rühren mit 170 U/min 24 h auf 85°C erwärmt. Anschließend wird der Latex in 6 h auf Raumtemperatur abgekühlt und durch Zugabe von 106,5 ml Kalilauge auf einen pH von 8,1 eingestellt. Es wird eine milchig weiße Emulsion mit einem Gehalt von 36,9 Gew.-% an nicht flüchtigen Bestandteilen erhalten.

Die durch die Laserstreulichtmethode ermittelte durchschnittliche Teilchengröße betrug 192 nm. Die Gelgehaltsbestimmung ergibt 0,40 Gew.-%. Der Latex enthält 2,0 Gew.-% Kaliumdodecylbenzolsulfonat als Emulgator.

Beispiel 5

Analog Beispiel 4 werden 1400 g Octamethylcyclotetrasiloxan, 126,6 g Mercaptopropyl-methyl-dimethoxysilan und 30 g Dodecylbenzolsulfonsäure umgesetzt.

Nach der Neutralisation mit Kalilauge erhält man eine milchig weiße Emulsion, deren Gehalt an nicht flüchtigen

Bestandteilen 34,5 Gew.-% und deren durch die Laserstreulichtmethode ermittelte durchschnittliche Teilchengröße 209 nm betrug. Die Gelgehaltsbestimmung ergibt ca. 0,30 Gew.-%. Der Latex enthält 2,0 Gew.-% Kalium-dodecylbenzolsulfonat als Emulgator.

Herstellung der Pfropfprodukte

Beispiel 6

In ein 4 l fassendes, mit einem Flügelrührer ausgerustetes Rührgefäß werden 1580,0 g des nach Beispiel 1 hergestellten Polyorganosiloxan-Latex vorgelegt, unter Rühren mit 200 U/min mit 653,0 g entionisiertes Wasser verdünnt und die Luft aus dem Reaktor durch Einleiten von Stickstoff verdrängt. Es wird unter Rühren zunächst im Laufe von 1 h eine Lösung von 381,0 g Styrol und 19,0 g Methacrylsäure zugetropft, danach 2,7 g t-Butylperpivalat (75%ig) zugegeben und das Gemisch 2 h bei Raumtemperatur und 5 h bei 65°C gerührt. Zum Schluß wird der Latex unter Rühren 1 h auf 90°C erhitzt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt.

Man erhält einen milchig-weißen, mittelviskosen Latex mit einem pH-Wert von 4,5 und einem Gehalt von 38,1 Gew.-% an nichtflüchtigen Anteilen.

Beispiel 7

In ein 4 l fassendes, mit einem Flügelrührer ausgerüstetes Rührgefäß werden 1580,0 g des nach Beispiel 2 hergestellten Polyorganosiloxan-Latex vorgelegt, unter Rühren mit 200 U/min mit 653,0 g entionisiertes Wasser verdünnt und die Luft aus dem Reaktor durch Einleiten von Stickstoff verdrängt. Es wird unter Rühren zunächst im Laufe von 1 h eine Lösung von 381,0 g Styrol und 19,0 g Methacrylsäure zugetropft, danach 2,7 g t-Butylperpivalat (75%ig) zugegeben und das Gemisch 2 h bei Raumtemperatur und 5 h bei 65°C gerührt. Zum Schluß wird der Latex unter Rühren 1 h auf 90°C erhitzt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt.

Man erhält einen milchig-weißen, mittelviskosen Latex mit einem pH-Wert von 4,2 und einem Gehalt von 37,0 Gew.-% an nichtflüchtigen Anteilen.

Beispiel 8

In ein 4 l fassendes, mit einem Flügelrührer ausgerüstetes Rührgefäß werden 1580,0 g des nach Beispiel 1 hergestellten Polyorganosiloxan-Latex vorgelegt, unter Rühren mit 200 U/min mit 653,0 g entionisiertes Wasser verdünnt und die Luft aus dem Reaktor durch Einleiten von Stickstoff verdrängt. Es wird unter Rühren zunächst im Laufe von 1 h eine Lösung von 381,0 g Styrol und 19,0 g Methacrylsäure zugetropft, danach 2,7 g t-Butylperpivalat (75%ig) zugegeben und das Gemisch 2 h bei Raumtemperatur und 5 h bei 65°C gerührt. Zum Schluß wird der Latex unter Rühren 1 h auf 90°C erhitzt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt.

Man erhält einen milchig-weißen, mittelviskosen Latex mit einem pH-Wert von 4,3 und einem Gehalt von 39,0 Gew.-% an nichtflüchtigen Anteilen.

Beispiel 9

In ein 4 l fassendes, mit einem Flügelrührer ausgerüstetes Rührgefäß werden 1440,0 g des nach Beispiel 1 hergestellten Polyorganosiloxan-Latex vorgelegt, unter Rühren mit 200 U/min mit 967,0 g entionisiertem Wasser verdünnt und die Luft aus dem Reaktor durch Einleiten von Stickstoff verdrängt. Es wird unter Rühren zunächst im Laufe von 1 h eine Lösung von 330,6 g Styrol und 34,2 g Methacrylsäure, 228,0 g Ethylacrylat und 5,9 g Azo-bis-isobuttersäurenitril zugetropft, anschließend das Gemisch 2 h bei Raumtemperatur und 5 h bei 70°C gerührt. Zum Schluß wird der Latex unter Rühren 1 h auf 90°C erhitzt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt.

Man erhält einen milchig-weißen, mittelviskosen Latex mit einem pH-Wert von 4,6 und einem Gehalt von 38,6 Gew.-% an nichtflüchtigen Anteilen.

Beispiel 10

In ein 4 l fassendes, mit einem Flügelrührer ausgerüstetes Rührgefäß werden 1580,0 g des nach Beispiel 1 hergestellten Polyorganosiloxan-Latex vorgelegt, unter Rühren mit 200 U/min mit 967,0 g entionisiertes Wasser verdünnt und die Luft aus dem Reaktor durch Einleiten von Stickstoff verdrängt. Es wird unter Rühren zunächst im Laufe von 1 h eine Lösung von 330,6 g Styrol, 34,2 g Methacrylsäure, 114,0 g Ethylacrylat, 114,0 g Butylacrylat und 5,9 g Azo-bis-isobuttersäurenitril zugetropft, anschließend das Gemisch 2 h bei Raumtemperatur und 5 h bei 70°C gerührt. Zum Schluß wird der Latex unter Rühren 1 h auf 90°C erhitzt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt.

Man erhält einen milchig-weißen, mittelviskosen Latex mit einem pH-Wert von 4,4 und einem Gehalt von 38,3 Gew.-% an nichtflüchtigen Anteilen.

Beispiel 11

In ein 4 l fassendes, mit einem Flügelrührer ausgerüstetes Rührgefäß werden 960,0 g des nach Beispiel 1 hergestellten Polyorganosiloxan-Latex vorgelegt, unter Rühren mit 200 U/min mit 641,0 g entionisiertes Wasser verdünnt und die Luft aus dem Reaktor durch Einleiten von Stickstoff verdrängt. Es wird unter Rühren zunächst im Laufe von 1 h eine Lösung von 231,5 g Styrol, 11,5 g Methacrylsäure, 156,0 g Butylacrylat und 4,0 g Azo-bis-isobuttersäurenitril zugetropft, anschließend das Gemisch 2 h bei Raumtemperatur und 5 h bei 70°C gerührt. Zum Schluß wird der Latex unter Rühren 1 h auf 90°C erhitzt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt.

Man erhält einen milchig-weißen, mittelviskosen Latex mit einem pH-Wert von 4,4 und einem Gehalt von 38,8 Gew.-% an nichtflüchtigen Anteilen.

Beispiel 12

In ein 4 l fassendes, mit einem Flügelrührer ausgerüstetes Rührgefäß werden 960,0 g des nach Beispiel 1 hergestellten Polyorganosiloxan-Latex vorgelegt, unter Rühren mit 200 U/min mit 641,0 g entionisiertes Wasser verdünnt und die Luft aus dem Reaktor durch Einleiten von Stickstoff verdrängt. Es wird unter Rühren zunächst im Laufe von 1 h eine Lösung von 231,5 g Styrol, 11,5 g Methacrylsäure, 156,0 g Ethylacrylat und 4,0 g Azo-bis-isobuttersäurenitril zugetropft, anschließend das Gemisch 2 h bei Raumtemperatur und 5 h bei 70°C gerührt. Zum Schluß wird der Latex unter Rühren 1 h auf 90°C erhitzt und anschließend auf Raumtempertur abgekühlt.

Man erhält einen milchig-weißen, mittelviskosen Latex mit einem pH-Wert von 4,3 und einem Gehalt von 38,3 Gew.-% an nichtflüchtigen Anteilen.

Beispiel 13

In ein 4 l fassendes, mit einem Flügelrührer ausgerüstetes Rührgefäß werden 960,0 g des nach Beispiel 1 hergestellten Polyorganosiloxan-Latex vorgelegt, unter Rühren mit 200 U/min mit 641,0 g entionisiertes Wasser verdünnt und die Luft aus dem Reaktor durch Einleiten von Stickstoff verdrängt. Es wird unter Rühren zunächst im Laufe von 1 h eine Lösung von 231,5 g Styrol, 11,5 g Methacrylsäure, 78,0 g Butylacrylat, 78,0 g Ethylacrylat und 4,0 g Azo-bis-isobuttersäurenitril zugetropft, anschließend das Gemisch 2 h bei Raumtemperatur und 5 h bei 70°C gerührt. Zum Schluß wird der Latex unter Rühren 1 h auf 90°C erhitzt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt.

Man erhält einen milchig-weißen, mittelviskosen Latex mit einem pH-Wert von 4,4 und einem Gehalt von 38,7 Gew.-% an nichtflüchtigen Anteilen.

Beispiel 14

In ein 4 l fassendes, mit einem Flügelrührer ausgerüstetes Rührgefäß werden 740,0 g des nach Beispiel 4 hergestellten Polyorganosiloxan-Latex vorgelegt, unter Rühren mit 200 U/min mit einer Lösung von 2,7 g Kaliumpersulfat und 1,7 g Natriumhydrogencarbonat in 1126,0 g entionisiertes Wasser verdünnt und die Luft aus dem Reaktor durch Einleiten von Stickstoff verdrängt. Es wird unter Rühren zunächst im Laufe von 1 h eine Lösung von 324,0 g Styrol, 20,25 g Methacrylsäure und 486,0 g Butylacrylat zugetropft, anschließend das Gemisch 2 h bei Raumtemperatur und 5 h bei 80°C gerührt. Zum Schluß wird der Latex unter Rühren 1 h auf 90°C erhitzt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt.

Man erhält einen milchig-weißen, mittelviskosen Latex mit einem pH-Wert von 5,6 und einem Gehalt von 40,4 Gew.-% an nichtflüchtigen Anteilen.

Beispiel 15

In ein 4 l fassendes, mit einem Flügelrührer ausgerüstetes Rührgefäß werden 1520,0 g des nach Beispiel 5 hergestellten Polyorganosiloxan-Latex vorgelegt, unter Rühren mit 200 U/min mit einer Lösung von 2,7 g Kaliumpersulfat und 1,1 g Natriumhydrogencarbonat in 625,0 g entionisiertes Wasser verdünnt und die Luft aus dem Reaktor durch Einleiten von Stickstoff verdrängt. Es wird unter Rühren zunächst im Laufe von 1 h eine Lösung von 216,0 g Styrol, 13,5 g Methacrylsäure und 324,0 g Butylacrylat zugetropft, anschließend das Gemisch 2 h bei Raumtemperatur und 5 h bei 80°C gerührt. Zum Schluß wird der Latex unter Rühren 1 h auf 90°C erhitzt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt.

Man erhält einen milchig-weißen, mittelviskosen Latex mit einem pH-Wert von 5,4 und einem Gehalt von 39,5

Gew.-% an nichtflüchtigen Anteilen.

Für die folgenden Anwendungen wurden die folgenden Hilfsmittel der Bayer AG, Leverkusen, mitverwendet:

®Bayderm Vorgrund VL:	30 %ige feinteilige PUR-Dispersion für weiche Imprägnierung
®Bayderm Additiv VA:	Hilfsmittel für die Lederzurichtung auf Oligourethan-Basis
®Euderm Grundschwarz C:	Anreibung eines grobteiligen Rußes in Wasser
®Euderm Grundschwarz B:	Anreibung eines feinteiligen Rußes in Wasser
®Euderm Nappasoft S:	Zurichthilfsmittel, wäßrige Zubereitung
®Euderm Dispersion 32 A:	35 %ige wäßrige Polyacrylatdispersion
®Impranil Dispersion DLV:	40 %ige wäßrige Polyurethandispersion
®Eudermmattierung SN:	wäßriges Mattier- und Antiklebmittel
®Bayderm Fix CI:	aliphatische Isocyanatzubereitung mit 20 % Propylenglykoldiacetat
®Bayderm Mattierung PC:	Mattiermittel
®Bayderm Finish 60 UD:	40 %ige Dispersion von aliphatischem PUR
®Bayderm Finish 80 UD:	30 %ige Dispersion von aliphatischem PUR
®Eukanol Schwarz D:	mit Kasein formierte wäßrige Rußzubereitung
®Baysin Glanz K:	wäßrige Kaseinzubereitung
®Eukanol Binder AF:	35%ige wäßrige Butadiencopolymerisat-Dispersion
®Euderm Fix PMA:	Polyepoxid in organischer Dispersion
®Eukanol Paste M:	viskositätsregulierendes Zurichthilfsmittel auf Basis wachsartiger Substanzen
®Desmoderm Finish M:	mattierendes 1-K-Polyurethan in organischer Lösung
®Bayderm Verdünner NU:	Verdünnermischung auf Keton- und Aromat-Basis
®Desmoderm Additiv Z:	aliphatischer Isocyanatvernetzer für organische Systeme
®Bayderm Fix DN:	wachsartiger Körper auf Basis eines langkettigen Alkylharnstoffs als Griff- und Antiklebemittel
®Xeroderm LF:	Perfluoralkylurethan in organischer Lösung als Hydrophobiermittel
®Bayderm Finish 85 UD:	40%ige Polyurethandispersion für Deckstriche (Shore A-Härte des PUR's 85)
®Impranil DLF Dispersion:	40%ige Dispersion eines harten Polyurethans für Deckstriche
®Eusin Emulsion EM:	mattierende Emulsion von Celluloseacetobutyrat
®Bayderm Additiv VA:	Thixotropier- und Verlaufmittel für wäßrige PUR-Ansätze
®Persiderm SI:	Silikon in organischer Lösung
®Euderm Grund 25 A:	40%ige wäßrige Dispersion eines Polyacrylats der Shore A-Härte 25
®Euderm Grund 45 A:	40%ige wäßrige Dispersion eines Polyacrylats der Shore A-Härte 45

Anwendung 1

Verwendung des erfindungsgemäßen Produktes in einer schwarzen vollnarbigen Automobillederzurichtung

Auf ein vorgrundiertes Leder, bei dem eine Zurichtflotte von 200 g ®Bayderm Vorgrund VL, 500 g Wasser, 300 g Isopropanol und 60 g ®Bayderm Additiv VA 1 mal mit einer 26iger Rasterwalze im roll-coating-Verfahren aufgebracht worden ist, wurde nach dem Trocknen eine Mischung aus 40 g ®Euderm Grundschwarz C, 40 g ®Euderm Grundschwarz B, 150 g ®Euderm Nappasoft S, 400 g Wasser, 200 g ®Euderm Dispersion 32 A, 200 g ®Impranil Dispersion DLV und 50 g ®Euderm-Mattierung SN mit einer Mischung aus 30 g ®Bayderm Additiv VA, 10 g ®Bayderm Fix CI und 10 g Methoxypropylacetat mit der Spritzpistole satt aufgetragen. Nach dem Bügeln wurde nochmals der gleiche Ansatz auf das Leder gespritzt.

Dieses so grundierte Leder wurde sodann in einem zweimaligen Spritzauftrag mit 200 g ®Bayderm-finish 80 UD, 450 g Wasser, 200 g des Pfropfprodukts aus Beispiel 6, 150 g ®Bayderm-Mattierung PC und 20 g ®Bayderm Additiv VA behandelt. Nach dem Trocknen und Abbügeln wurde ein sehr gut abgeschlossenes Automobilleder erhalten, das im Taber Abrasion-Test mit einem Stein A18 unter der Belastung von 1 k 300 Umdrehungen ohne irgendwelche Beschädigungen aushielt.

Anwendung 2

Herstellung eines Compounds, das als mattierte Appretur für Möbelleder verwendet werden kann

3 g eines Bentonits werden in 97 g Wasser durch Anwendung von Scherkräften dispergiert. In 100 g dieser 3%igen Bentonitdispersion werden 198 g Wasser gegeben. 25 g Caprolactam sowie 4 g eines Entschäumers zugefügt. Dann gibt man unter starkem Rühren 225 g ®Bayderm-finish 60 UD, 23 g Talkum, 47 g einer hydrolysierten Kieselsäure, die

als Mattiermittel verwendet wird, 150 g ®Impranil Dispersion DLV sowie 225 g des Pfropfprodukts aus Beispiel 6 hinzu. Nach einstündigem intensivem Rühren entsteht eine Paste, die sich als mattierte Appretur für Kunstleder oder grundierte Leder eignet.

Verwendungsbeispiele 3-12

Auf ein grundiertes Oberleder wurden die im folgenden beschriebenen Mischungen durch Sprühen aufgetragen (Auftragsmenge: 10-15 g/qfs naß).
(Grundierung: auf imprägniertes, geschliffenes Oberleder, 2-maliger Roll-Coating-Auftrag mit 32er Rasterwalze einer Mischung von 100 Teilen ®EUKANOL Schwarz D, 50 Teilen ®EUDERM Mattierung SN, 50 Teilen ®BAYSIN Glanz K, 300 Teilen Wasser, 250 Teilen ®EUDERM Grund 45 A, 150 Teilen ®EUKANOL Binder AF und 8 Teilen ®EUDERM Fix PMA; mit Hilfe von 0-20 Teilen ®EUKANOL Paste M wird die Viskosität auf 27 Sekunden (Fordbecher 4 mm, Düse 1) eingestellt).

Beispiel	erfindungsgemäßer Latex	Menge [g]	Wasser [g]	EUDERM Mattier. PC [g]	EUDERM Disp. 92A [g]	BAYDERM Finish 80 UD [g]	Flexometerbeständigk. [Biegungen]	BAYDERM Fix VA [g]
3	12	50	50	10	-	-	ca. 10.000	-
4	12	50	50	-	-	-	ca. 10.000	-
5	14	250	500	-	250	-	ca. 10.000	40
6	15	250	500	-	-	250	ca. 10.000	40
7	11	250	500	-	250	-	ca. 10.000	40
8	12	250	500	-	250	-	ca. 10.000	40
9	13	250	500	-	-	250	ca. 10.000	40
10	9	250	500	-	-	250	ca. 10.000	40
11	10	250	500	-	-	250	ca. 10.000	40
12	7	250	500	5	-	245	ca. 10.000	35

Anwendungsbeispiel 13 (Stand der Technik: organische Zurichtung)

Ein analog Anwendungsbeispiel 1 grundiertes Leder wurde mit folgender Mischung (2-maliger Spritzauftrag) appretiert:
200 Teile DESMODERM Finish M, 200 Teile Diacetonalkohol, 600 Teile BAYDERM Verdünner NU, 20 Teile DESMODERM Additiv Z, 30 Teile BAYDERM Fix DN und 50 Teile XERODERM LF.

Die damit erhaltene Zurichtung hatte folgende Echtheiten:

Flexometer (DIN 53.351):	über 100 000
Reibechtheit, naß (DIN 53.339):	500 (stark beschädigt)
Taber, H 18 (DIN 53.754):	30 Touren (beschädigt)
Haftung (JUF 470):	trocken 4,5 N/cm; naß 2,0 N/cm

Das fertige zugerichtete Leder hatte einen leicht strohigen, trockenen Griff.

Anwendungsbeispiel 14 (Zurichtung mit Polyurethandispersion - wäßrig)

Ein analog Beispiel 1 grundiertes Leder wurde mit 170 Teilen BAYDERM Finish 60 UD, 80 Teilen BAYDERM Finish 85 UD, 30 Teilen IMPRANIL DLF Dispersion, 380 Teilen EUSIN Emulsion EM, 350 Teilen Wasser und (einer Emulsion von 10 Teilen BAYDERM Fix CI in 10 Teilen BAYDERM Additiv VA) durch 2-maliges Sprühen appretiert. Die damit erhaltene Zurichtung hatte folgende Echtheiten:

Flexometer (DIN 53.351):	über 100 000
Reibechtheit, naß (DIN 53.339):	200 (leicht beschädigt)
Taber, H 18 (DIN 53.754):	30 Touren (beschädigt)
Haftung (JUF 470):	trocken 6,2 N/cm; naß 1,3 N/cm

Der Ledergriff war zu trocken.

Anwendungsbeispiel 15 (erfindungsgemäß)

Das Beispiel 14 wurde mit der Änderung wiederholt, daß in den Appreturansatz zusätzlich 50 Teile Pfropfcopolymer des Beispiels 6 eingearbeitet wurden. Die damit erhaltene Zurichtung hatte folgende Echtheiten:

Flexometer (DIN 53.351):	über 100 000
Reibechtheit, naß (DIN 53.339):	700 (beschädigt)
Taber, H 18 (DIN 53.754):	30 Touren (unbeschädigt)
Haftung (JUF 470):	trocken 4,9 N/cm; naß 2,5 N/cm

Angenehmer Ledergriff.

Anwendungsbeispiel 16 (erfindungsgemäß)

Zusätzlich wurden in die Appretur des Beispiels 15 noch 20 Teile PERSIDERM SI und 80 Teile EUDERM Grund A eingearbeitet.

Flexometer (DIN 53.351):	über 100 000
Reibechtheit, naß (DIN 53.339):	500 (kaum beschädigt)
Taber, H 18 (DIN 53.754):	30 Touren (beschädigt)
Haftung (JUF 470):	trocken 4,9 N/cm; naß 1.9 N/cm

Angenehmer Griff.

Das Problem bei matten schwarzen Ledern besteht darin, daß bei Zugbeanspruchung das Leder "vergraut"; das heißt, das gezogene Leder wirkt nicht mehr schwarz, sondern "bleiern", "grau". Mattierungsmittel und insbesondere Silikone sind meist mit Polyurethanen oder Acrylaten unverträglich. Das heißt, beim Verdehnen tritt dieser "Vergrauungseffekt" auf. Meist ist auch die Reibechtheit appretierter Leder, die grau werden, schlecht.

Der Vergleich zwischen dem Stand der Technik - organisch-wäßrig - und dem erfindungsgemäß zu verwendenden Pfropfprodukt zeigt den erfindungsgemäß erreichbaren Fortschritt. In diesem Zusammenhang ist es überraschend,

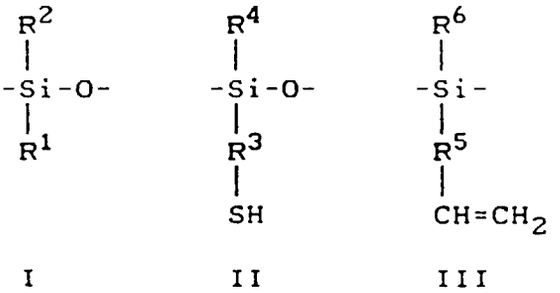
daß die erfindungsgemäß zu verwendenden Pfropfprodukte zu einer guten Haftung führen.

Patentansprüche

1. Verwendung von Pfropfprodukten, erhältlich durch Pfropfreaktion von

   A) 30 bis 95 Gew.-%, bezogen auf die Summe A + B, ethylenisch ungesättigten Pfropfmonomeren auf

   B) 5 bis 70 Gew.-%, bezogen auf die Summe A + B, eines Polyorganosiloxans, das neben Hydroxylendgruppen aus wiederkehrenden Einheiten der Formeln



   I II III

   besteht, wobei

die Struktur I	in einer Menge von 80 bis 99,5 Mol-%*,
die Strukturen II und/oder III	in einer Menge von 0,5 bis 20 Mol-%*,

   (*bezogen auf die Summe I + II + III),
   in das Polyorganosiloxan B eingebaut sind und

R^1 und R^2	unabhängig voneinander C_1-C_{24}-Alkyl oder C_6-C_{10}-Aryl,
R^3	lineares oder verzweigtes C_1-C_8-Alkylen,
R^4	C_1-C_{24}-Alkyl, C_1-C_6-Alkoxy, C_6-C_{18}-Aryl, Hydroxy oder ein Einfachbindung oder
R^3 und R^4	zusammen einen dreibindigen gesättigten C_4-C_8-Kohlenwasserstoff derart, daß er zusammen mit dem Si-Atom einen 5- oder 6-gliedrigen Ring bildet,
R^5	C_1-C_8-Alkylen und
R^6	C_1-C_{24}-Alkyl, C_1-C_6-Alkoxy, C_6-C_{18}-Aryl oder Hydroxy

   bedeuten,
   als Zurichtbinder für Leder.

2. Verwendung nach Anspruch 1, wobei die Pfropfprodukte durch Pfropfreaktion von 35 bis 80 Gew.- % A auf 20 bis 65 Gew.-% B erhältlich sind.

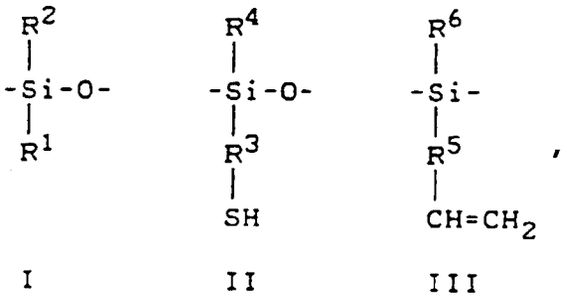
3. Verwendung nach Anspruch 1, wobei die Struktur I in einer Menge von 80 bis 99,5 Mol-%, die Struktur II in einer Menge von 0 bis 10 Mol-% und die Struktur III in einer Menge von 0 bis 10 Mol-% in das Polyorganosiloxan B eingebaut sind mit der Maßgabe, daß die Summe der Strukturen II und III mindestens 0,5 Mol-% (bezogen auf die Summe I+II+III) beträgt.

Claims

1. Use of graft products obtainable by graft reaction of

   A) 30 to 95 % by weight, relative to the sum of A + B, of ethylenically unsaturated grafting monomers onto

B) 5 to 70 % by weight, relative to the sum of A + B, of a polyorganosiloxane which, apart from terminal hydroxyl groups, consists of recurring units of the formula



I II III

structure I being incorporated in polyorganosiloxane B in an amount of 80 to 99.5 mol %*, and

structures II and/or III being incorporated in polyorganosiloxane B in an amount of 0.5 to 20 mol %*,

(* being based on the sum of I + II + III),
and

R^1 and R^2, independently of one another, denoting C_1-C_{24}-alkyl or C_6-C_{10}-aryl,

R^3 denoting linear or branched C_1-C_8-alkylene,

R^4 denoting C_1-C_{24}-alkyl, C_1-C_6-alkoxy, C_6-C_{18}-aryl, hydroxyl or a single bond, or

R^3 and R^4 together denoting a trivalent saturated C_4-C_8-hydrocarbon such that, together with the Si atom, it forms a 5- or 6-membered ring,

R^5 denoting C_1-C_8-alkylene and

R^6 denoting C_1-C_{24}-alkyl, C_1-C_6-alkoxy, C_6-C_{18}-aryl or hydroxyl,

as finishing binder for leather.

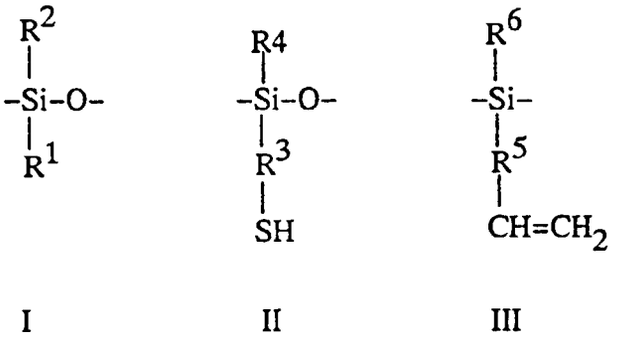
2. Use according to Claim 1, in which the graft products are obtainable by a graft reaction of 35 to 80 % by weight of A onto 20 to 65 % by weight of B.

3. Use according to Claim 1, in which structure I is incorporated in polyorganosiloxane B in an amount of 80 to 99.5 mol %, structure II is incorporated in an amount of 0 to 10 mol % and structure III is incorporated in an amount of 0 to 10 mol %, with the proviso that the sum of structures II and III is at least 0.5 mol % (relative to the sum of I+II+III).

Revendications

1. Utilisation de produits de greffage obtenus par réaction de greffage de

A) 30 à 95 % en poids, par rapport à la somme A + B, de polymères de greffage insaturés éthyléniquement sur
B) 5 à 70 % en poids, par rapport à la somme A + B, d'un polyorganosiloxane qui, outre des groupes hydroxyles terminaux, est constitué de motifs répétés de formules



I II III

où

la structure I est en une quantité de 80 à 99,5 % molaires*,
les structures II et/ou III sont en une quantité de 0,5 à 20 % molaires*,

(* = par rapport à la somme I + II + III),
sont incorporées dans le polyorganosiloxane et

R^1 et R^2 représentent indépendamment l'un de l'autre un alkyle C_1-C_{24} ou un aryle C_6-C_{10},
R^3 est un alkylène C_1-C_8 linéaire ou ramifié,
R^4 représente un alkyle C_1-C_{24}, un alcoxy C_1-C_6, un aryle C_6-C_{18}, un hydroxy ou une liaison simple ou
R^3 et R^4 représentent ensemble un hydrocarbure C_4-C_8 saturé à trois valences, de sorte qu'ils forment ensemble un cycle de 5 ou 6 maillons avec l'atome Si, R^5 représente un alkylène C_1-C_8, et
R^6 représente un alkyle C_1-C_{24}, un alcoxy C_1-C_6, un aryle C_6-C_{18} ou un hydroxy,

comme liants de finissage du cuir.

2. Utilisation selon la revendication 1, où les produits de greffage peuvent être obtenus par réaction de greffage de 35 à 80 % en poids de A sur 20 à 65 % en poids de B.

3. Utilisation selon la revendication 1, où la structure I est incorporée en une quantité de 80 à 99,5 % molaires, la structure II est incorporée en une quantité de 0 à 10 % molaires et la structure III est incorporée en une quantité de 0 à 10 % molaires dans le polyorganosiloxane B à la condition que la somme des structures II et III représente au moins 0,5 % molaire (par rapport à la somme I + II + III).