

19



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 674 039 A2**

12

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **95103402.4**

51 Int. Cl.<sup>8</sup>: **D06N 3/00, D06N 3/04,  
D06N 3/14, D06N 3/06**

22 Anmeldetag: **09.03.95**

30 Priorität: **22.03.94 DE 4409688**

71 Anmelder: **BAYER AG**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**27.09.95 Patentblatt 95/39**

**D-51368 Leverkusen (DE)**

84 Benannte Vertragsstaaten:  
**DE ES FR GB IT**

72 Erfinder: **Träubel, Harro, Dr.  
Dresdener Strasse 14**

**D-51373 Leverkusen (DE)**

Erfinder: **Reiner, Martin, Dipl.-Ing.  
Keplerweg 48**

**D-73207 Plochingen (DE)**

Erfinder: **Langel, Rolf**

**Blütelstrasse 21**

**D-51381 Leverkusen (DE)**

Erfinder: **Ehlert, Hans-Albert, Dipl.-Ing.**

**Körnerstrasse 3**

**D-51373 Leverkusen (DE)**

54 **Verfahren zur Textilbeschichtung.**

57 Mit wäßrigen Dispersionen von A. organischem Bindemittel, B(i) Fett, Öl und/oder Wachs und B(ii) Cellulose lassen sich textile Flächengebilde binden bzw. beschichten. Man erhält auf diese Weise besonders weiche Produkte.

**EP 0 674 039 A2**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von beschichteten textilen Flächengebilden mit der wäßrigen Dispersion eines organischen Bindemittels in Gegenwart bestimmter Zusätze.

Der Ausdruck "Beschichtung" im Sinne der Erfindung schließt ein Binden, das eine vollständige Tränkung des textilen Flächengebildes mit der Bindemitteldispersion voraussetzt, ein.

Die Herstellung von beschichteten textilen Flächengebilden, wie z.B. Kunstleder, ist seit langem bekannt. Dabei wird das Beschichtungsmittel ein- oder mehrschichtig auf das Substrat aufgebracht - entweder im Direktbeschichtungsverfahren oder nach dem Transferverfahren. Die beschichteten textilen Flächengebilde lassen sich für die Herstellung von Oberbekleidung, Schuhobermaterial und -futter, Täschner- und Polstermaterial, Zeltstoffen, Planen, Transportbändern etc. einsetzen.

Bei der Herstellung von qualitativ hochwertigen beschichteten textilen Flächengebilden spielen u.a. Flexibilität, Zugfestigkeit und Weichheit eine entscheidende Rolle. Steife Flächengebilde werden wegen mangelnden Komforts vom Kunden abgelehnt.

Es hat sich als wichtig herausgestellt, daß bei der Herstellung von flexiblen beschichteten textilen Flächengebilden eine Verklebung von Faserkreuzungspunkten vermieden wird, weil andernfalls die Flexibilität verlorenght und die Gefahr besteht, daß der Verbund zwischen Textilfasern und Binder bei Biegebeanspruchung zerstört wird.

Das unerwünschte Verkleben von Faserkreuzungspunkten kann vermieden werden, wenn man das textile Flächengebilde mit wäßrigen Dispersionen organischer Bindemittel behandelt und diese dann koaguliert. Die so hergestellten beschichteten textilen Flächengebilde zeichnen sich durch erhöhte Zugfestigkeit und größere Weichheit aus.

Es gibt verschiedene Koagulationsmethoden; die wesentlichen sind die folgenden:

- die Badkoagulation, wobei man das Substrat mit einem in einem organischen Lösungsmittel (z.B. DMF, DMSO, THF) gelösten Binder beschichtet und das so erhaltene Produkt durch ein Bad aus einem mit dem Lösungsmittel mischbaren Nichtlöser (z.B. Wasser) führt; die Koagulation erfolgt aufgrund der Extraktion des Lösungsmittels durch den Nichtlöser;
- die Verdampfungs-koagulation, die auf der Verwendung eines flüchtigen Lösungsmittels und eines weniger flüchtigen Nichtlösers für das Bindemittel beruht; beim schonenden Erwärmen verdampft bevorzugt das Lösungsmittel, so daß der Binder durch den stetig steigenden Anteil an Nichtlöser koaguliert;
- die Salzkogulation, wobei man das beschichtete Substrat in eine konzentrierte Salzlösung bringt und durch den hohen Elektrolytgehalt das Bindemittel koaguliert, also quasi "aussalzt";
- die Präpolymerisatmethode, wonach man ein Isocyanat-Präpolymerisat-beschichtetes Substrat in Wasser taucht, worauf dann unter CO<sub>2</sub>-Abspaltung ein Polyharnstoff in poriger Struktur anfällt; und
- die für warmesensibel eingestellte Bindemittel mögliche Koagulation durch Temperaturerhöhung.

Die genannten Methoden erfordern entweder lange Zeiten bis zur vollständigen Entfernung der Lösungsmittel, erheblichen Aufwand zur Trennung und Rückgewinnung von Lösungsmittel und Nichtlöser, die Beseitigung von Salzfrachtbeladenen Abwässern oder sie führen nicht in jedem Fall zu qualitativ akzeptablen Ergebnissen.

Aufgabe der Erfindung war also die Bereitstellung eines Verfahrens zur Textilbeschichtung ohne die geschilderten Nachteile, wonach man mit Hilfe einer wäßrigen Dispersion mit einem möglichst geringen Gehalt an organischem Lösungsmittel ohne Verwendung von Salzbadern zu einem Produkt hoher Qualität kommt.

Überraschenderweise haben wir gefunden, daß sich die erfindungsgemäße Aufgabe durch die Verwendung einer wäßrigen Bindemitteldispersion auf Basis mindestens eines Polymeren in Gegenwart bestimmter Zusätze lösen läßt.

Gegenstand der Erfindung ist also ein Verfahren zur Herstellung von beschichteten textilen Flächengebilden unter Verwendung einer lösungsmittelarmen wäßrigen Bindemitteldispersion enthaltend

A. 100 Gew.-Teile polymeres Bindemittel (berechnet als Feststoff) und

B. Zusätze enthaltend pro 100 Gew.-Teile A:

- (i) 3 bis 12 Gew.-Teile Fett, Öl und/oder Wachs und
- (ii) 50 bis 100 Gew.-Teile Cellulose.

Unter textilen Flächengebilden im Sinne der vorliegenden Erfindung sind beispielsweise Gewebe, Gewirke, gebundene und ungebundene Vliese zu verstehen. Die textilen Flächengebilde können aus synthetischen und/oder natürlichen Fasern aufgebaut sein. Grundsätzlich sind Textilien aus beliebigen Fasern für das erfindungsgemäße Verfahren geeignet.

Geeignete polymere Bindemittel A umfassen z.B. Polybutadiene, Polyacrylate, Polyurethane, Polyvinylacetate und Vinylchlorid/Vinylacetat-Copolymerisate.

Polybutadiene A im Sinne dieser Erfindung umfassen Polymerisate gegebenenfalls substituierter Butadiene mit 4 bis 9 C-Atomen pro Molekül wie Butadien-1,3, Isopren, 2,3-Dimethylbutadien-1,3, 2-Neopentylbutadien-1,3, Chloropren, 2-Cyanobutadien-1,3 und deren Mischungen (Butadien-1,3 ist besonders bevorzugt).

5 Besonders bevorzugte Polybutadiene A sind Polymerisate aus

(1) 1 bis 10 Gew.-Teilen einer oder mehrerer  $\alpha,\beta$ -monoethylenisch ungesättigter aliphatischer Carbonsäuren mit 2 bis 12 C-Atomen und

(2) 90 bis 99 Gew.-Teilen eines Gemisches aus

10 a) 10 bis 90 Gew.-Teilen, vorzugsweise 30 bis 70 Gew.-Teilen gegebenenfalls substituierten Butadiens und

b) 10 bis 90 Gew.-Teilen, vorzugsweise 30 bis 70 Gew.-Teilen eines oder mehrerer Vinylaromaten mit 8 bis 12 Kohlenstoffatomen und/oder (Meth)Acrylnitril, wobei die Menge an (Meth)Acrylnitril im Gemisch maximal 50 Gew.-Teile beträgt.

15 Als  $\alpha,\beta$ -monoethylenisch ungesättigte Mono- und Dicarbonsäure (1) seien beispielsweise genannt: Acrylsäure, Methacrylsäure, Itacon-, Fumar- und Maleinsäure sowie Monoester dieser Dicarbonsäuren mit 1 bis 8 C-Atomen in der Alkoholkomponente, wie z.B. Monoalkylitaconat, -fumarat und -maleat.

20 Geeignete Vinylaromaten (2b) sind solche, bei denen die Vinylgruppe direkt an einen aus 6 bis 10 Kohlenstoffatomen bestehenden Kern gebunden ist. Beispielhaft seien genannt: Styrol und substituierte Styrole wie 4-Methylstyrol, 3-Methylstyrol, 2,4-Dimethylstyrol, 4-Isopropylstyrol, 4-Chlorstyrol, 2,4-Dichlorstyrol, Divinylbenzol,  $\alpha$ -Methylstyrol und Vinylnaphthalin. Styrol ist das bevorzugte Monomere (2b).

25 Bis zu 25 Gew.-Teile der Monomeren (2) können durch eines oder mehrere copolymerisierbare Monomere ersetzt werden, insbesondere durch (Meth)Acrylsäurealkylester, wie beispielsweise Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, Isobutyl- und 2-Ethylhexyl-(meth)acrylat, Mono- und Diester aus Alkandiolen und  $\alpha,\beta$ -monoethylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren wie Ethylenglykol-mono(meth)acrylat, Propylenglykol-mono(meth)acrylat, Ethylenglykol-di(meth)acrylat, Butandiol-1,4-di(meth)acrylat, Amide  $\alpha,\beta$ -monoethylenisch ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren wie Acrylamid und Methacrylamid und deren N-Methylolverbindungen sowie N-Alkoxymethyl- und N-Acyl-(meth)acrylamide mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen, z.B. N-Methoxymethyl(meth)acrylamid, N-n-Butoxymethyl(meth)acrylamid und N-Acetoxy-methyl(meth)acrylamid. Ferner eignen sich Sulfonsäuregruppen tragende Monomere wie 30 z.B. Styrolsulfonsäure, (Meth)allylsulfonsäure bzw. deren wasserlösliche Salze. Als weitere Comonomere kommen Vinylester von Carbonsäuren mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen in Betracht, insbesondere Vinylacetat und Vinylpropionat, Vinylchlorid und Vinylidenchlorid, Vinylether wie Vinylmethylether, Vinylketone wie Vinylethylketon und heterocyclische Monovinylverbindungen wie Vinylpyridin.

35 Polyacrylate A im Sinne der Erfindung umfassen Polymerisate auf Basis von Monomeren, die ganz oder teilweise aus Acrylsäure- und/oder Methacrylsäure-C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-alkylestern bestehen. Bevorzugte Polyacrylate A besitzen als Zahlenmittel bestimmte mittlere Molekulargewichte von 500 bis 2000, vorzugsweise 500 bis 1600, und Härten (Shore A) von 11 bis 99, vorzugsweise 20 bis 80, insbesondere 20 bis 60.

Bevorzugte Polyacrylate A sind Polymerisate aus

40 (a) Acrylsäure-C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-alkylester und/oder Methacrylsäure-C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-alkylester wie Methylacrylat, Ethylacrylat und -methacrylat, Butylacrylat und -methacrylat, 2-Ethylhexylacrylat und -methacrylat, gegebenenfalls

(b)  $\alpha,\beta$ -monoethylenisch ungesättigte Mono- und/oder Dicarbonsäuren wie Acrylsäure, Methacrylsäure und Maleinsäurehalbester mit bis zu 8 C-Atomen in der Alkoholkomponente, gegebenenfalls

(c) Acrylnitril, gegebenenfalls

45 (d) Methylmethacrylat, Styrol, durch Chlor oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl substituiertes Styrol wie  $\alpha$ -Methylstyrol, o-Chlorstyrol, p-Chlorstyrol, o-, m- oder p-Methylstyrol, p-tert.-Butylstyrol und gegebenenfalls

(e) anderen Monomeren, wie z.B. Vinylacetat, Acrylamid, Methacrylamid, Hydroxy-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylacrylat- und -methacrylat wie 2-Hydroxyethylacrylat und -methacrylat, 2-Hydroxypropylacrylat und -methacrylat, 2-Hydroxybutylacrylat und -methacrylat.

Bevorzugte Mengen für die einzelnen Monomerguppen sind

50 10 bis 100 Gew.-% (a), gegebenenfalls

0,5 bis 20 Gew.-% (b), gegebenenfalls

1 bis 30 Gew.-% (c), gegebenenfalls

0 bis 60 Gew.-% (d) und gegebenenfalls

0 bis 50 Gew.-% (e),

55 wobei sich die Prozentangaben jeweils auf die Summe der in das Polyacrylat A einpolymerisierten Monomeren beziehen.

Solche und ähnliche Polyacrylate werden beispielsweise in den DE-OS'en 24 60 329 und 36 10 576 beschrieben.

Der Begriff "Polyurethane" im Sinne der Erfindung umfaßt auch Polyurethanharnstoffe und Polyharnstoffe.

Die Polyurethane A) können auf an sich bekannte Weise in der Schmelze oder - vorzugsweise - in einem organischen Lösungsmittel hergestellt werden.

5 Für den Aufbau dieser Polyurethane A) können Polyisocyanate der Formel  $Q(\text{NCO})_2$  eingesetzt werden, wobei Q für einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 25 Kohlenstoffatomen, einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 15 Kohlenstoffatomen oder einen araliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen steht. Beispiele derartiger bevorzugt einzusetzender Diisocyanate sind Tetramethylendiisocyanat, 10 Hexamethylendiisocyanat, Dodecamethylendiisocyanat, 1,4-Diisocyanato-cyclohexan, 3-Isocyanatomethyl-3,3,5-trimethylcyclohexylisocyanat (Isophorondiisocyanat), 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan, 4,4'-Diisocyanato-3,3'-dimethyl-dicyclohexylmethan, 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylpropan-(2,2), 1,4-Diisocyanatobenzol, 2,4- oder 2,6-Diisocyanatotoluol bzw. Gemische dieser Isomeren, 4,4'-, 2,4'- oder 2,2'-Diisocyanatodiphenylmethan bzw. Gemische der Isomeren, 4,4'-Diisocyanatodiphenylpropan-(2,2), p-Xylylendiisocyanat und  $\alpha,\alpha',\alpha',\alpha'$ -Tetramethyl-m- oder -p-xylylen-diisocyanat sowie aus diesen Verbindungen bestehende 15 Gemische.

Es ist selbstverständlich auch möglich, die in der Polyurethan-Chemie an sich bekannten höherfunktionalen Polyisocyanate oder auch an sich bekannte modifizierte, beispielsweise Carbodiimidgruppen, Allophanatgruppen, Isocyanuratgruppen, Urethangruppen und/oder Biuretgruppen aufweisende Polyisocyanate 20 (mit)zuverwenden.

Als Reaktionspartner für die Polyisocyanate kommen vor allem Polyhydroxylverbindungen in Frage, die pro Molekül 2 bis 8, vorzugsweise 2 oder 3 Hydroxylgruppen aufweisen und ein (mittleres) Molekulargewicht von bis zu 5 000, vorzugsweise bis zu 2 500, aufweisen. Dabei kommen sowohl niedermolekulare Polyhydroxylverbindungen mit Molekulargewichten von 32 bis 349 als auch höhermolekulare Polyhydroxylverbindungen mit mittleren Molekulargewichten von mindestens 350, vorzugsweise von mindestens 1000, in Betracht. 25

Höhermolekulare Polyhydroxylverbindungen umfassen die in der Polyurethanchemie an sich bekannten Hydroxypolyester, Hydroxypolyether, Hydroxypolythioether, Hydroxypolyacetale, Hydroxypolycarbonate und/oder Hydroxypolyesteramide, vorzugsweise solche mit mittleren Molekulargewichten von 600 bis 4000, 30 besonders bevorzugt solche mit mittleren Molekulargewichten von 800 bis 2500. Polycarbonatpolyole, Polyetherpolyole und Polyesterpolyole sind besonders bevorzugt.

Für den Aufbau der Polyurethane A) geeignete Komponenten zur Einführung von Polyethylenoxideinheiten umfassen Homopolyethylenglykole und Hydroxylendgruppen aufweisende Ethylenoxid-Mischpolyether (vorzugsweise Ethylenoxid/Propylenoxid-Mischether) mit Block- oder statistischer Verteilung, vorzugsweise 35 Polyethercarbonate und Polyetherester auf Basis der obengenannten Homopolyethylenglykole, Ethylenoxid-Mischpolyether oder deren Mischungen mit anderen Polycarbonat- bzw. Polyester-bildenden Polyhydroxylverbindungen.

Die optimale Menge der Polyethylenoxid-Einheiten im Polyurethan A) hängt etwas von der Sequenzlänge ab und folgt der Regel, daß bei kurzer Sequenzlänge die Menge etwas höher sein darf und bei hoher 40 Sequenzlänge die Menge etwas niedriger sein kann: Während bei einer Sequenzlänge von 2 der Gehalt des Polyurethans A) an diesen Polyethylenoxideinheiten beispielsweise bis zu 50 Gew.-% betragen kann, ist es empfehlenswert, bei einer Sequenzlänge über 20 den Gehalt des Polyurethans A) an diesen Polyethylenoxideinheiten auf 20 Gew.-% zu begrenzen.

Zur Unterstützung der dispergierenden Wirkung können auch monofunktionelle Polyethylenoxidalkohole (also ethoxylierte einwertige Alkohole oder ethoxylierte Phenole) in Mengen von 0,2 bis 5 Gew.-%, bezogen 45 auf Polyurethan A, in das Polyurethan A eingebaut werden. Der Anteil solcher monofunktioneller Polyethylenoxideinheiten im Polyurethan A soll, gemessen an der Menge der gesamten eingebauten Polyethylenoxideinheiten, 30, vorzugsweise 20, insbesondere 10 Gew.-% nicht überschreiten. Die besten Ergebnisse erhält man, wenn man auf den Einbau monofunktioneller Polyethylenoxideinheiten völlig verzichtet.

50 Ausgangskomponenten für die Polyurethane A), die Polyethylenoxideinheiten liefern, umfassen also vor allem 2 oder 3 Hydroxylgruppen aufweisende Ethylenoxid-Polyether und Ethylenoxid/Propylenoxid-Mischpolyether mit einem überwiegenden Gewichtsanteil an Ethylenoxideinheiten. Reine Ethylenoxid-Polyether sind bevorzugt.

Der Begriff "mittlere Molekulargewichte" im Sinne der Erfindung bedeutet als Zahlenmittel bestimmte 55 Molekulargewichte.

Die Verbindungen, die neben den Komponenten eingesetzt werden, welche Polyethylenoxideinheiten liefern, können aus den in der Polyurethanchemie üblichen Verbindungen, die mit Isocyanatgruppen zu reagieren vermögen, ausgewählt werden.

Im folgenden werden Polyhydroxylkomponenten beschrieben, die als Polyurethan-Aufbaukomponenten geeignet sind, aber keine Polyethylenoxideinheiten enthalten.

Die in Frage kommenden Hydroxylgruppen aufweisenden Polycarbonate sind durch Reaktion von Kohlesäurederivaten, z.B. Diphenylcarbonat oder Phosgen, mit Diolen erhältlich. Als derartige Diolen kommen z.B. Ethylenglykol, Propandiol-1,2 und -1,3, Butandiol-1,4 und -1,3, Hexandiol-1,6, Octandiol-1,8, Neopentylglykol, 1,4-Bishydroxymethylcyclohexan, 2-Methyl-1,3-propandiol, 2,2,4-Trimethylpentandiol-1,3, Dipropylenglykol, Polypropylenglykole, Dibutylenglykol, Polybutylenglykole, Bisphenol A, Tetrabrombisphe-  
 5 phenol A in Frage. Vorzugsweise enthält die Diolkomponente 40 bis 100 Gew.-% Hexandiol, vorzugsweise Hexandiol-1,6, und/oder Hexandiol-Derivate, vorzugsweise solche, die neben endständigen OH-Gruppen  
 10 Ether- oder Estergruppen aufweisen, z.B. Produkte, die durch Umsetzung von 1 Mol Hexandiol mit mindestens 1 Mol, bevorzugt 1 bis 2 Mol Caprolacton gemäß DE-AS 17 70 245, oder durch Veretherung von Hexandiol mit sich selbst zum Di- oder Trihexylenglykol erhalten wurden. Die Herstellung solcher Derivate ist z.B. aus der DE-AS 1 570 540 bekannt. Auch die in der DE-OS 37 17 060 beschriebenen Polyether-Polycarbonatdirole können sehr gut eingesetzt werden.

Die Hydroxylpolycarbonate sollen im wesentlichen linear sein. Sie können jedoch gewünschtenfalls durch den Einbau polyfunktioneller Komponenten, insbesondere niedermolekularer Polyole, leicht verzweigt werden. Hierzu eignen sich beispielsweise Glycerin, Trimethylolpropan, Hexantriol-1,2,6, Butantriol-1,2,4, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Chinit, Mannit und Sorbit, Methylglykosid, 1,4,3,6-Dianhydrohexite.

Als Polyetherpolyole geeignet sind die in der Polyurethanchemie an sich bekannten Polyether, wie z.B. die unter Verwendung von zweiwertigen Startermolekülen, wie Wasser, den obengenannten Diolen oder 2 NH-Bindungen aufweisenden Aminen hergestellten Additions- bzw. Mischadditionsverbindungen des Tetrahydrofurans, Styroloxids, Propylenoxids, der Butylenoxide oder des Epichlorhydrins, insbesondere des Propylenoxids.

Als Polyesterpolyole geeignet sind z.B. Umsetzungsprodukte von mehrwertigen, vorzugsweise zweiwertigen und gegebenenfalls zusätzlich dreiwertigen Alkoholen mit mehrwertigen, vorzugsweise zweiwertigen, Carbonsäuren. Anstelle der freien Polycarbonsäuren können auch die entsprechenden Polycarbonsäureanhydride oder entsprechende Polycarbonsäureester von niedrigen Alkoholen oder deren Gemische zur Herstellung der Polyester verwendet werden. Die Polycarbonsäuren können aliphatischer, cycloaliphatischer, aromatischer und/oder heterocyclischer Natur sein und gegebenenfalls, z.B. durch Halogenatome,  
 30 substituiert und/oder ungesättigt sein.

Als Beispiele hierfür seien genannt:

Bernsteinsäure, Adipinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Trimellit-  
 säure, Phthalsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid, Tetrachlorphthalsäureanhydrid, Endomethylentetrahydrophthalsäureanhydrid, Glutarsäureanhydrid, Maleinsäure, Malein-  
 35 säureanhydrid, Fumarsäure, dimere und trimere Fettsäuren wie Ölsäure, gegebenenfalls in Mischung mit monomeren Fettsäuren, Terephthalsäuredimethylester, Terephthalsäure-bis-glykolester.

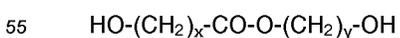
Als mehrwertige Alkohole kommen z.B. Ethylenglykol, Propandiol-(1,2) und - (1,3), Butandiol-(1,4) und -(2,3), Hexandiol-(1,6), Octandiol-(1,8), Neopentylglykol, Cyclohexandimethanol (1,4-Bis-hydroxymethyl-cyclohexan), 2-Methyl-1,3-propandiol, Glycerin, Trimethylolpropan, Hexantriol-(1,2,6), Butantriol-(1,2,4), Trime-  
 40 thylololthan, Pentaerythrit, Chinit, Mannit und Sorbit, Methylglykosid, ferner Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Dipropylenglykol, Dibutylenglykol und Polybutylenglykole in Frage.

Besonders bevorzugt sind auch Mischungen der obengenannten Polyetherpolyole mit Polycarbonatpolyolen und/oder Polyesterpolyolen mit mittleren Molekulargewichten von 1000 bis 3000 aus Adipinsäure, Hexandiol-1,6 und Neopentylglykol.

Als weitere Aufbaukomponenten zur Herstellung der Polyurethane A) kommen insbesondere Kettenver-  
 45 längerer mit Molekulargewichten von 32 bis 299, die 1-4 Hydroxyl und/oder Aminogruppen aufweisen, in Betracht.

Niedermolekulare Polyhydroxylverbindungen ("Kettenverlängerungsmittel") umfassen die verschiedenartigsten Dirole, wie beispielsweise

- 50 a) Alkandiole wie Ethylenglykol, Propandiol-1,2 und -1,3, Butandiol-1,4, Pentandiol-1,5, Dimethylpropan-  
 diol-1,3 und Hexandiol-1,6;  
 b) Etherdirole wie Diethylenglykol, Triethylenglykol oder Hydrochinondihydroxyethylether;  
 c) Esterdirole der allgemeinen Formeln



und



in denen

R einen Alkyl- bzw. Arylenrest mit 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 6, C-Atomen,

x = 2 bis 6 und

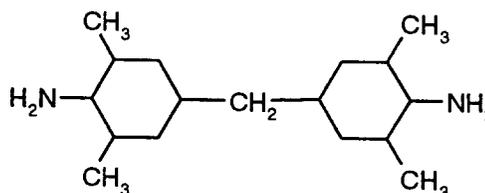
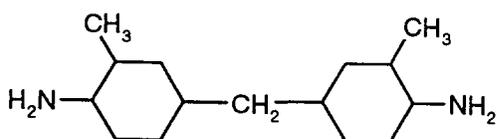
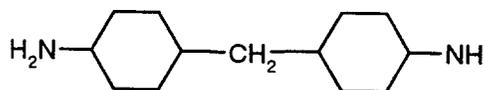
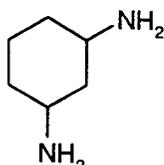
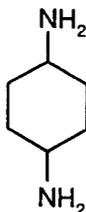
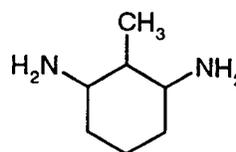
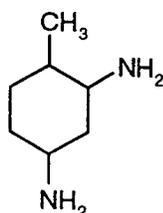
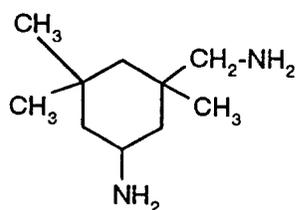
y = 3 bis 5

bedeuten,

z.B.  $\delta$ -Hydroxybutyl- $\epsilon$ -hydroxy-capronsäureester,  $\omega$ -Hydroxyhexyl- $\gamma$ -hydroxybuttersäureester, Adipinsäure-( $\beta$ -hydroxyethyl)ester und Terephthalsäure-bis( $\beta$ -hydroxyethyl)ester.

Jedoch können als Kettenverlängerer auch Polyamine verwendet werden. Hierbei handelt es sich vorzugsweise um aliphatische oder cycloaliphatische Diamine, obwohl gegebenenfalls auch tri- oder höherfunktionelle Polyamine zur Erzielung eines gewissen Verzweigungsgrades mitverwendet werden können. Beispiele geeigneter aliphatischer Polyamine sind Ethylendiamin, Propylendiamin-1,2 und -1,3, Tetramethyldiamin-1,4, Hexamethyldiamin-1,6, das Isomergemisch von 2,2,4- und 2,4,4-Trimethylhexamethyldiamin, 2-Methyl-pentamethyldiamin und Bis-( $\beta$ -aminoethyl)-amin (Diethylentriamin).

Beispiele geeigneter cycloaliphatischer Polyamine sind:



Auch araliphatische Polyamine, wie z.B. 1,3- und 1,4-Xylyldiamin oder  $\alpha, \alpha', \alpha', \alpha'$ -Tetramethyl-1,3- und -1,4-xylyldiamin lassen sich als Kettenverlängerungsmittel für die Herstellung der Polyurethane A) einsetzen.

Als Diamine im Sinne der Erfindung sind auch Hydrazin, Hydrazinhydrat und substituierte Hydrazine zu betrachten, wie z.B.

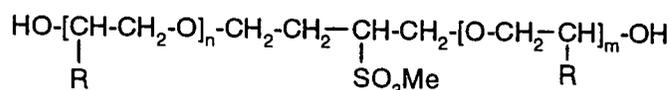
Methylhydrazin, N,N'-Dimethylhydrazin und deren Homologe sowie Säuredihydrazide, z.B. Carbodihydrazid, Oxalsäuredihydrazid, die Dihydrazide von Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure,  $\beta$ -Methyladipinsäure, Sebacinsäure, Hydracrylsäure und Terephthalsäure, Semicarbazido-alkylenhydrazide, wie z.B.  $\beta$ -Semicarbazido-propionsäurehydrazid (DE-OS 17 70 591), Semicarbazido-alkylen-carbazinester, wie z.B. 2-Semicarbazidoethyl-carbazinester (DE-OS 19 18 504) oder auch Amino-semicarbazid-Verbindungen, wie z.B.  $\beta$ -Aminoethyl-semicarbazido-carbonat (DE-OS 19 02 931).

Ionische Gruppen für die Polyurethane A) umfassen die Alkali- und Ammoniumcarboxylat- und -sulfonatgruppen sowie Ammoniumgruppen. Geeignete Einbaukomponenten für das Einbringen dieser Gruppen in die Polyurethane A) umfassen demzufolge z.B. Dihydroxycarbonsäuren, Diaminocarbonsäuren, Dihydrox-

ysulfonsäuren sowie Diaminoalkylsulfonsäuren und ihre Salze wie z.B. Dimethylolpropionsäure, Ethylendi-amin- $\beta$ -ethylsulfonsäure, Ethylendi-amin-propyl- oder -butylsulfonsäure, 1,2- oder 1,3-Propylendi-amin- $\beta$ -ethylsulfonsäure, Lysin, 3,5-Diaminobenzoessäure und deren Alkali- und/oder Ammoniumsalze; das Addukt von Natriumbisulfid an Buten-2-diol-1,4.

5 Zu den bevorzugten Einbaukomponenten für das Einbringen der ionischen Gruppen in die Polyurethane A) gehören insbesondere die Sulfonatgruppen aufweisenden aliphatischen Diole gemäß DE-OS 2 446 440 der Formel

10



15 worin

R Wasserstoff oder einen organischen Rest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen,

m und n Zahlen von 1 bis 10 und

Me Ammonium oder das Kation eines Alkalimetalls bedeuten.

20 Beispiele für (potentiell) kationische Aufbaukomponenten sind tertiäre Aminogruppen aufweisende Diole, wie z.B. N-Methyl-diethanolamin bzw. deren Protonierungs- oder Alkylierungsprodukte.

Ganz generell können als Einbaukomponenten für das Einbringen der ionischen Gruppen in die Polyurethane A) kationische und/oder anionische hydrophile difunktionelle Aufbaukomponenten der für die Herstellung von wäßrigen Polyurethandispersionen beschriebenen Art verwendet werden, wie beispielsweise (potentiell) ionische Gruppen aufweisende Dihydroxylverbindungen, -diamine oder -diisocyanate.

25 Geeignete Polyurethane A sind beispielsweise in den DE-PS 22 31 411 und 26 51 506 beschrieben.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform werden solche Polyurethane A eingesetzt, die sowohl eingebaute Polyethoxygruppen als auch ionische Gruppen enthalten, wobei diese Polyurethane A insbesondere endständige Polyalkylenoxidketten mit einem Gehalt an Ethoxygruppen von 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf Polyurethan A, und 0,1 bis 15 Milliäquivalente Ammonium-, Sulfonium-, Carboxylat- und/oder Sulfonatgruppen pro 100 g Polyurethan A enthalten.

30

Als Bindemittel A besonders bevorzugt sind Polyacrylate und Polyurethane sowie deren Mischungen.

Die Zusätze B (i) umfassen Fette, Öle und Wachse pflanzlicher, tierischer und synthetischer Herkunft, vorzugsweise Gemische von Fettsäuren und sulfonierten Fettsäuren, wie sie bei der technischen Sulfonierung von Triglyceriden entstehen, Klauenöl, Türkischrotöl, Siliconöle, Wachse und Paraffine mit Erweichungspunkten von 30 bis 120 °C, vorzugsweise 40 bis 100 °C.

35

Die Zusätze (i) können in einer aus der Lederzurichtung bekannten Form eingesetzt werden, d.h. als wäßrige Zubereitung enthaltend - jeweils bezogen auf Zubereitung:

- 5 bis 50 Gew.-% Komponente B (i),

- 1 bis 50 Gew.-% Viskositätsregler (Verdicker) wie Montmorillonit, Bentonit, Polyacrylsäure, Polyethylenoxid, Kasein,

40

- bis zu 30 Gew.-% Füllstoff bzw. Mattierungsmittel wie Kreide, Glimmer,

- 1 bis 20 Gew.-% Emulgator, z.B. auf Basis neutralisierter Öl- und/oder Stearinsäure, Alkylpolyglykolether, Nonylphenolpolyethoxylate, Alkylalkoholpolyalkoxylate,

- bis zu 80 Gew.-% organisches Bindemittel und

45

- Wasser.

Eine Zusammenstellung von Produkten, die als Zusätze verwendet werden können, findet man bei Karsten, Lackrohstofftabellen, 8. Aufl., Hannover 1987.

Die als Zusatz B(ii) vorgesehene Cellulose wird vorzugsweise als Pulver eingesetzt.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden wäßrigen Bindemitteldispersionen enthalten im allgemeinen 10 bis 66 Gew.-Teile (A + B) und eine auf 100 Gew.-Teile ergänzende Menge Wasser.

50

Ferner ist der Zusatz von vernetzenden Additiven möglich, die eine Reaktion mit sich selbst oder dem Bindemittel A) erst in der fertigen Beschichtung, in der Regel durch Hitzeeinwirkung, eingehen. Zu diesen Verbindungen gehören (teilweise) veretherte Melaminformaldehydharze, z.B. Hexamethylolmelamin, und gegebenenfalls blockierte Polyisocyanate mit 3 und mehr Isocyanatgruppen, z.B. auf Basis von Tris-[isocyanatohexyl]isocyanurat und Tris[isocyanatohexyl]biuret, Polyepoxide und Polyaziridine. Als Vernetzer geeignete Polyisocyanate sind beispielsweise in der DE-OS 41 36 618, als Vernetzer geeignete Polyepoxide in der DE-OS 42 17 716 beschrieben.

55

Die Vernetzer können in der Regel in Mengen von bis zu 10 Gew.-Teilen, vorzugsweise bis zu 5 Gew.-Teilen pro 100 Gew.-Teile erfindungsgemäß zu verwendende Bindemitteldispersion eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Bindemittel können selbstverständlich auch Farbgeber wie Pigmente und/oder Ruße enthalten. Die Pigmente können in einer in der Textilbeschichtung oder bei der Lederzurichtung üblichen Form eingesetzt werden, vorzugsweise also als wäßrige Bindemittel-haltige Pigmentzubereitungen, wie sie beispielsweise in den DE-OS 32 03 817 und 41 12 327 beschrieben werden. Pro 100 Gew.-Teile erfindungsgemäß zu verwendende Bindemitteldispersion können - je nach gewünschtem Deckungsgrad - 5 bis 50, vorzugsweise 12 bis 25 Gew.-Teile wäßrige Pigmentzubereitung eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäß erhaltenen beschichteten textilen Flächengebilde können auch nachträglich nach bekannten Methoden gefärbt werden.

Die Applikation der erfindungsgemäß zu verwendenden Bindemitteldispersionen kann z.B. durch Gießen, Sprühen, Tauchen, mit Rakel oder Walze oder im Foulard erfolgen.

Im allgemeinen wird nach dem Auftrag der Bindemitteldispersion getrocknet, vorzugsweise bei Temperaturen von 60 bis 150 °C, vorzugsweise 80 bis 120 °C. Man kann auch das mit der erfindungsgemäß zu verwendenden Bindemitteldispersion versehene Substrat bis auf 20 bis 50 % Restfeuchte vortrocknen und dann einen Deckstrich, vorzugsweise auf Basis der oben unter A beschriebenen Polyacrylate oder Polyurethane, im Direkt- oder im Umkehrverfahren aufbringen.

Die ein- oder beidseitig beschichteten textilen Flächengebilde können nachträglich angeschliffen werden und sind dann besonders weich. Es kann auch vorteilhaft sein, das mit der erfindungsgemäß zu verwendenden Bindemitteldispersion beschichtete Substrat ohne intensive Vortrocknung direkt zu trocknen, beispielsweise mit einem Spannrahmentrockner. Auch eine mechanische Behandlung in einem Tumbler erhöht die Weichheit.

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

### Beispiele

Verwendete Komponenten:

- 30 ©Acrifix MF: Vernetzer auf N-Methylolmethylinelamin-Basis der Bayer AG, Leverkusen
- ©Arbocol BE 600-30: Cellulosepulver der Fa. Rettenmeier und Söhne, Ellwangen-Holzmühle
- ©Baygard 40140: Textilhilfsmittel auf PU-Basis für wasser- und ölabweisende Ausrüstung der Bayer AG, Leverkusen
- ©Baypret USV: Hilfsmittel zur Filzfreiausrüstung von Wolle, 30 %ige wäßrige Lösung eines Sulfit-blockierten Oligourethanisocyanats auf Polyetherbasis der Bayer AG, Leverkusen
- 35 Emulgator VA: Emulgator auf Polyetherbasis der Bayer AG, Leverkusen
- ©Euderm Grund 25 A: 40 %ige wäßrige Dispersion eines Polyacrylats mit einer Shore A-Härte von 25; Hersteller: Bayer AG, Leverkusen
- ©Euderm Nappasoft S: wäßriges Zurichtmittel auf Wachsbasis der Bayer AG, Leverkusen
- 40 ©Euderm Soft FD 7927: wäßriges Lederzurichtmittel auf Öl/Wachsbasis der Bayer AG, Leverkusen
- ©Euderm Soft-Filler VF: wäßriges Lederzurichtmittel auf Siliconölbasis der Bayer AG, Leverkusen
- ©Euderm Weiß D-CG: Pigmentpräparation der Bayer AG, Leverkusen
- ©Euderm Rot B: Pigmentpräparation der Bayer AG, Leverkusen
- 45 ©Impranil-Dispersion DLP: 50 %ige wäßrige Dispersion eines aliphatischen Polyurethans mit einer Shore A-Härte von 58; Hersteller: Bayer AG, Leverkusen
- ©Impranil-Dispersion DLF: 40 %ige wäßrige Dispersion eines aliphatischen Polyurethans mit einer Shore A-Härte von 95; Hersteller: Bayer AG, Leverkusen
- ©Impranil-Dispersion DLV: 40 %ige wäßrige Dispersion eines aliphatischen Polyurethans der Shore A-Härte 65; Hersteller: Bayer AG, Leverkusen
- 50 ©Levafix Brillantrot E-4BA: roter Farbstoff der Bayer AG, Leverkusen
- ©Mirox AM: Verdicker auf Polyacrylsäurebasis der Fa. Stockhausen GmbH, Krefeld
- ©Persoftal ASN: Weichmachungsmittel für Baumwolle, 30 %ige wäßrige Dispersion
- ©Persoftal SWA: Weichmachungsmittel für Baumwolle, 50 %ige wäßrige Dispersion eines Polyethersiloxans der Bayer AG, Leverkusen
- 55 ©Respumit 3300: Entschäumer auf Mineralölbasis der Bayer AG, Leverkusen
- ©Rheolate 205: Verdicker auf Basis Polyetherpolyurethanharnstoff der Fa. Rheox Inc., Brüssel

**Beispiel 1**

Aus 50 Teilen EUDERM Grund 25 A, 50 Teilen IMPRANIL-Dispersion DLP, 20 Teilen Wasser sowie 30 Teilen EUDERM Nappasoft S, 30 Teilen ARBOCEL BE 600-30, 2 Teilen ACRAFIX MF und 1 Teil MIROX AM wird eine Mischung hergestellt, die eine Viskosität von 5600 mPa.s aufweist. Mittels eines Luftrakels (Messerabstand 2 mm) wird ein einseitig gerauhtes Baumwollgewebe beidseitig beschichtet.

Aufnahme: 45 g/qm

Man trocknet zunächst 2 bis 3 Minuten bei 80 °C und anschließend 2 Minuten bei 150 °C (um zu vernetzen).

Es entstand ein sich etwas rau anfühlendes, aber gut gefülltes Gewebe. Sodann wurde das Gewebe beidseitig mit 320er Papier geschliffen. Das resultierende, gut gefüllte Substrat hatte einen runden Griff und fühlte sich sehr voll an.

Ein Muster aus dem in Beispiel 1 hergestellten Gewebe wurde mit 2,2 % LEVAFIX-Brillanrot E-4BA bei 50 °C im Ausziehverfahren gefärbt. Hierbei entstand ein leuchtendrot, gleichmäßig gefärbtes Muster.

**Beispiele 2 bis 7**

Beispiel	2	3	4	5	Vergl.6
	Tle.	Tle.	Tle.	Tle.	Tle.
IMPRANIL DLV	50	50	50	50	50
EUDERM Grund 25A	50	50	50	50	50
Arbocel BE 600-30	20	20	20	20	50
Wasser	20	20	20	0	90
EUDERM Nappasoft S	30	0	0	0	0
EUDERM Soft FD 7927	0	30	0	0	0
EUDERM Soft Filler VF	0	0	30	0	0
PERSOFTAL ASN	0	0	0	60	60
BAYGARD 40140	0	0	0	3	3
Mirox AM; 25 %ig in Wasser + Ammoniak auf pH 9 gestellt	3	2,5	1	3,5	0
Emulgator VA, 50 %ig in Wasser	0	0	0	0	3
Produktaufnahme g/qm	114	115	111	108	109

Substrat: einseitig gerauhtes Baumwollgewebe: jeweils ein Strich  
 Luftrakel; 1 Strich; Trocknung 3 Minuten/80 °C + 2 Minuten/150 °C; 1mal mit 320er Papier geschliffen  
 Anschließend beschichtet man folgendermaßen:

Deckstrich:	IMPRANIL-Dispersion DLV	700 Tle.
	IMPRANIL-Dispersion DLF	300 Tle.
	RESPUMIT 3300 (1:2 in Toluol gelöst)	3 Tle.
	EUDERM Weiß D-CG	80 Tle.
	EUDERM Rot B	50 Tle.
	Mirox AM (25 %ig in Wasser mit Ammoniak auf pH 9 gestellt)	25 Tle.
	PERSOFTAL SWA	50 Tle.

Auflage: 24 g/qm (trocken); Trennpapier Warren AUC glatt matt

**EP 0 674 039 A2**

Haftstrich	IMPRANIL DLP Disp Rheolate 205, 5 %ig in Wasser	1000 Tle. 30 Tle.
------------	--	----------------------

5 Auflage: 20 g/qm

Die Dispersion nach Beispiel 6 war nicht verarbeitbar, beim Imprägnieren trat Entmischung auf.

Die beschichteten Muster der Beispiele 2 bis 5 waren glatt und hielten 100 000 Biegungen im Bally-Flexometer (nach IUP 20) aus.

10 **Beispiele 7 bis 13**

Ausrüstung auf dem Foulard; 2 x abgequetscht; Naßaufnahme 100 % Trocknung 3 Minuten/120 °C + 3 Minuten/150 °C

15

	7	8	9	10	Vergl. 11	Vergl. 12
	Tle.	Tle.	Tle.	Tle.	Tle.	Tle.
20 IMPRANIL-Dispersion DLP	0	0	0	0	50	50
IMPRANIL-Dispersion-DLV	100	100	0	0	0	0
BAYPRET USV	0	0	100	100	0	0
25 EUDERM Grund 25A	0	0	0	0	50	50
EUDERM Nappasoft S	30	0	30	0	30	0
PERSOFTAL ASN	0	60	0	60	0	0
30 ARBOCEL BE 600-30	20	20	20	20	0	0
BAYGARD 40140	0	3	0	3	0	0
Wasser	30	30	30	30	0	0
35 (g/qm) Produktaufnahme (trocken)	74	65	60	75	68	70
Beurteilung nach dem Trocknen und Schleifen	s. weich voll	s. weich voll	weich, voll	s. weich voll	weniger weich, weniger voll	leer, klapprig

40

Das Muster des Beispiels 12 war nicht brauchbar.

**Beispiel 14**

45

Ein Gewebe aus Polyesterfeinstfaser wurde analog Beispiel 1 behandelt. Dieses Gewebe erhielt eine opake, weiche Oberfläche.

**Patentansprüche**

50

1. Verfahren zur Herstellung von beschichteten textilen Flächengebilden unter Verwendung einer lösungsmittelarmen wäßrigen Bindemitteldispersion enthaltend

A. 100 Gew.-Teile polymeres Bindemittel (berechnet als Feststoff) und

B. Zusätze enthaltend pro 100 Gew.-Teile A:

(i) 3 bis 12 Gew.-Teile Fett, Öl und/oder Wachs und

55

(ii) 50 bis 100 Gew.-Teile Cellulose.