



(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 138 788 A1

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
**04.10.2001 Patentblatt 2001/40**

(51) Int Cl.7: **C14C 11/00, B05D 7/24,**  
**D06M 10/04**

(21) Anmeldenummer: **01107634.6**

(22) Anmeldetag: **28.03.2001**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE TR**

Benannte Erstreckungsstaaten:

**AL LT LV MK RO SI**

(30) Priorität: **30.03.2000 DE 10015555**

(71) Anmelder:

- **eybl International AG**  
3500 Krems/Donau (AT)
- **Lederfabrik Vogl GmbH**  
5230 Mattighofen (AT)

(72) Erfinder:

- **Schmitz, Werner Ing.**  
61476 Kronberg (DE)
- **Holzer, Gottfried Ing.**  
3500 Krems (AT)
- **Vogl, Wolfgang DI**  
5230 Mattighofen (AT)

(74) Vertreter:

**Funck-Hartherz, Anna-Eleonore, Dipl.-Phys.**  
Hoherodskopfstrasse 41  
60435 Frankfurt (DE)

### (54) **Leder und dessen Zurichtung**

(57) Die Erfindung bezieht sich auf ein modifiziertes Leder und die Art der Zurichtung. Gemäß der Erfindung ist dabei die Oberfläche des Leders sowie dessen Kol-

lagengerüst mit einer funktionellen Schutzschicht überzogen, ohne daß eine Verklebung der Fasern die Atmungsaktivität behindert. Die Zurichtung erfolgt dabei plasmatechnisch bei Atmosphärendruck.

## Beschreibung

**[0001]** Die Erfindung bezieht sich auf ein neuartig zugerichtetes Leder sowie auf ein Verfahren zur Zurichtung, um spezielle Eigenschaftsprofile zu erhalten.

**[0002]** Bei der Gerbung werden die Proteine und das Kollagen der Häute in haltbare Verbindungen umgewandelt, ohne daß typische Eigenschaften des Leders wie Zähigkeit, Elastizität, Atmungsaktivität und andere mehr beeinträchtigt werden. Das nach der Gerbung erhaltenen Leder kann noch einer sogenannten Zurichtung unterworfen werden, die darin besteht, die Lederoberflächen gegen chemische und mechanische Einflüsse weitgehend zu schützen, eine gleichmäßige Farbe und Glanz über die ganze Lederfläche zu verbreiten sowie besondere optische wie auch griffliche Eigenschaften des Leders zu erlangen. Allgemein gesprochen besteht die Zurichtung in einer Steigerung des Gebrauchswertes des Leders. Diese veredelnden Maßnahmen werden derzeit im Naßverfahren durch Aufsprühen geeigneter Materialien durchgeführt, was den Nachteil hat, daß das Leder anschließend wieder einem Trocknungsprozess unterworfen werden muß. Diese Maßnahmen bewirken zwar die zuvor genannten Vorteile des Leders, mindert aber dessen Atmungsaktivität, die aber gerade als Vorteil des Leders betrachtet wird.

**[0003]** Die bisherige Zurichtung des Leders zeigt also, daß das so modifizierte Leder nicht allen gestellten Forderungen gerecht wird. Zu nennen ist dabei unter anderen noch die Forderung nach einer besseren UV-Beständigkeit oder einer Verhinderung bzw. Verminderung des Ausdünsten von Fetten, dem sogenannten Foggingeffekt. Bisher wurde versucht diesen Effekt zu vermeiden, indem flüchtige Weichmacher durch weniger flüchtige ersetzt wurden. Infolge der Diffusion des Fettgehaltes der Haut bei großer Wärme wird das Leder spröde, was eine längere Haltbarkeit ohne eine besonders intensive Pflege unterbindet. Die der Erfindung zu Grunde liegende Aufgabe besteht darin, ein Leder vorzuschlagen, das die vorgenannten Nachteile ausschließt, einfach in der Herstellung ist sowie die Einsatzgebiete und die Standzeit des Leders erhöht.

**[0004]** Diese Aufgabe ist erfindungsgemäß durch die im kennzeichnenden Teil des Anspruchs 1 genannten Merkmale gelöst. Die Oberfläche des Leders und das Kollagengerüst ist mit einer funktionellen Schutzschicht überzogen, wobei die Poren unverstopft bleiben. Die Oberfläche des Leders besteht aus einer Schicht von Proteinfasern, während sich darunter das aus Kollagenfasern bestehende Kollagengerüst befindet, dessen Stege unregelmäßig kreuz und quer verlaufend Kollagenfasern bilden. Dabei ist das Gerüst über die Breite des Leders zusammenhängend. Das Leder gemäß der Erfindung zeichnet sich dadurch aus, daß die an der Oberfläche befindlichen Proteinfasern einzeln von einer Schutzschicht z. B. aus Silicon oder Polyurethan ummantelt sind, ohne daß eine Verklebung der Fasern die Atmungsaktivität behindert. Gleicher gilt für die Fasern

des Kollagengerüstes, ohne daß die Poren verklebt werden. Diese Zurichtung erfolgt gemäß der Erfindung plasmatechnisch bei Atmosphärendruck..

**[0005]** Es liegt also eine Implantation von geeigneten Materialien, wie z. B. Silicon und/oder Polyurethan vor, mit der eine Änderung und Neuerwerb von Eigenschaften des gegerbten Leders bei der Erfindung vorgenommen wird, ohne daß eine spürbare Volumenvergrößerung des behandelten Leders erfolgt, da die Stärke der Ummantelung im Nanometerbereich liegt. Die Proteinfasern der Oberfläche sowie die Fasern des Kollagengerüstes erhalten dabei eine Diffusionssperre.

**[0006]** Zum Erreichen der Implantation und Beschichtung wird das Leder plasmatechnisch behandelt. Es hat sich nämlich überraschend gezeigt, daß bei Behandlung des gegerbten Leders als Substrat mit durch Entladung ionisiertem Gas unter Atmosphärendruck ein Niederschlag der Matrixpartikel auf der Oberfläche des Leders, also den einzelnen Proteinfasern sowie eine

Ummantelung bzw. Implantierung der Kollagengerüste des Leders erfolgt. Die Matrixpartikel bestehen dabei vorzugsweise aus Silicon oder Polyurethan. So wie es verschiedene Funktionen gibt, die vom Leder erwartet werden, so gibt es auch verschiedenartige funktionale

Schichten, es sei denn man kann mit einem Matrixmaterial mehrere Funktionen gleichzeitig erzeugen. Es wird dann von einer multifunktionalen Schicht gesprochen. Infrage kommen als Funktionsschichten z. B.  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ , PU, Silicon und Indium mit  $\text{TiO}$  dotiert (in der Fachwelt als ITO bekannt) als UV-Schutz. Andere Funktionen können sein: Scheuerbeständigkeit, voller Griff, Diffusionssperre (antifogging), Fleckabweisung, Unempfindlichkeit gegen Feuchtigkeit usw. Die Kunst der erfindungsgemäßen Zurichtungsart besteht darin, daß

auf und in das Leder hauchdünne Schichten auf- und/oder eingebracht werden, ohne daß die Optik und Natureigenschaften wie Geschmeidigkeit und Atmungsfähigkeit beeinträchtigt werden. Das Kollagengerüst stellt sich etwa wie ein Wirrfaservlies dar. Die Faserigkeit ist

aber im Gegensatz zu textillem Faservlies ein zusammenhängendes Fasergerüst. Jede Gerüstfaser wird ummantelt. Auch können die Partikel implantiert werden. Dabei bleibt das Gerüst aber offen und wird nicht zugesiegelt.

**[0007]** Die Zurichtung gemäß der Erfindung bietet den Vorteil, daß diese trocken erfolgt, anstelle der bekannten Naßbehandlung, mit anschließender Trocknung, und wobei außerdem was noch wesentlicher ist, eine Beschichtung der Oberfläche sowie eine Ummantelung des Kollagengerüstes erfolgt, ohne daß die Natureigenschaften des Ledersubstrates wie Geschmeidigkeit und Atmungsaktivität beeinträchtigt werden, wie es bei den bekannten Zurichtungsverfahren der Fall ist.

**[0008]** Das Leder wird gemäß der Erfindung mit einer trockenen Plasmabehandlung zugerichtet werden. Diese Behandlungsart hat den Vorteil, daß von der Matrix nicht nur die Lederoberfläche, sondern auch das darunterliegende Kollagengerüst erfaßt wird. Zudem ist die-

ses Zurichtverfahren sehr energiesparend. Es wird kein Wasser verbraucht und verunreinigt.

**[0009]** Zur Implantierung der Matrixpartikel in das Leder ist es erforderlich, daß die Matrixpartikel eine hohe kinetische Energie besitzen und turbulente Bewegungen in unterschiedlichen Richtungen ausführen. Dazu ist das Anlegen einer gepulsten Spannung an das Spannungsfeld eines Plasmareaktors bei Atmosphärendruck erforderlich, wobei die Frequenz der einzelnen Pulse im Ultraschallbereich und die Spitzenspannung im Kilelektronenvolbereich (KeV) liegt. Die Pulse können dabei eine gleiche Polarität aufweisen.

**[0010]** Das Atmosphärenplasma zeichnet sich dadurch besonders aus, daß die Behandlung unter Atmosphärendruck erfolgt und der Gasentladungsstrom durch die Verwendung von mehreren Plasmabrennern von sogenannten Guns erzeugt wird. Das Matrixmaterial wird erfindungsgemäß dabei als Pulver oder in liquider Form in den Gasstrom eingebracht. Das Matrixmaterial wird vernebelt, vom Plasmastrom getragen und mit großer Energie auf das Substrat auf- und eingetragen. Bei den bekannten Verfahren des Atmosphärenplasmas wird mit gasförmigen (Monomere) und liquiden Matrixmaterialien gearbeitet. Bei dem hier vorliegenden Verfahren kann auch pulverförmiges Matrixmaterial haftfest um die Fasern und das Gerüst gebracht werden. Durch die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen ausgeprägten Turbulenzen der Matrixpartikel, die mit hoher Energie in dem Spannungsfeld bewegt werden, hat es sich nämlich gezeigt, neben dem liquiden auch pulverförmiges Matrixmaterial verwenden zu können, um die Partikel in die Proteinfasern sowie das Kollagengerüst des Substrates zu implantieren sowie Fasern und Gerüst zu ummanteln. Im Atmosphärenplasma wird der Aggregatzustand des hinzugegebenen Matrixmaterials nicht verändert. Gas bleibt Gas und festes Material bleibt festes Material. Lediglich die Konsistenz wird geändert, wenn festes Material in Pulverform in den auf das Substrat gerichteten Plasmastrom einrieselt und dadurch vernebelt wird, ohne seinen Aggregatzustand zu ändern. Zum Vernebeln ist lediglich eine gewisse Energiezufuhr nötig. Damit ist die Gewähr gegeben, daß das vernebelte Material seine Eigenschaften behält und die Moleküle als Funktionsträger unbeschädigt die gesuchten Materialeigenschaften auf das Substrat übertragen. Diese Eigenschaft ist dann besonders wichtig, wenn mit einer einzigen Matrix dem Substrat mehrere Eigenschaften verliehen werden sollen.

**[0011]** Von der Tierhaut werden durch Gerben nur die Retikularschicht der Lederhaut und die Papillarschicht der Lederhaut zu einem verarbeitbaren Leder zugerichtet. Die Lederhaut besteht aus einem mehr oder weniger dichten Geflecht aus Kollagenfasern, das möglichst gleichmäßig ausgebildet sein soll und was auch bei einem guten Leder der Fall ist. Das Kollagengeflecht wird durch die Plasmabehandlungen mit den Matrixpartikel ummantelt und sogar zum Teil durchdrungen, ohne daß

chemische Eigenschaften des Leders geändert werden und vor allem die Atmungsaktivität erhalten bleibt. Mit der Anwendung dieser Behandlung wird ein veredeltes Produkt erzielt, das es bisher in dieser Qualität nicht gegeben hat.

**[0012]** Durch die Wahl einerseits des Reaktionsgases und andererseits des Matrixmaterials können u. a. noch weitere Eigenschaften des Leders erzielt werden, die beispielhaft genannt werden. Das Leder gemäß der Erfindung ist gegen UV-Bestrahlung sowie gegen eine Ausdünstung von Fetten beständig, ohne daß die Geschmeidigkeit leidet, da die Fette innerhalb des Leders verbleiben. Dadurch wird die Verwendung des so behandelten Leders auch bei hohen Temperaturen zum Beispiel im Sommer im Inneren eines Kraftwagens möglich, da eine Austrocknung vermieden wird. Die Scheuerfestigkeit wird durch die Ummantelung erhöht und die Reinigung erleichtert. Außerdem ist durch die Veredelung gemäß Erfindung das Leder universeller einsetzbar und kann vielfach an Stelle von Kunstleder treten, so daß die Umwelt weniger mit dem bei Herstellung von Kunstleder entstehenden Ausstoß von Kohlendioxyd belastet wird, denn Kunstleder ist ein Erdölderivat, bei dessen Herstellung und Entsorgung Kohlendioxyd erzeugt wird. Naturleder ist im Gegensatz zum Kunstleder ein nachwachsender Rohstoff, der kohlendioxydneutral ist.

**[0013]** Die Vorprogrammierung verschiedener Substrateneigenschaften durch die Wahl geeigneter Reaktionsgase und Matrixmaterialien ermöglicht auch eine antifungizide und antibakterielle Ausrüstung des Leders gemäß der Erfindung, so daß dieses auch in die Medizintechnik Eingang finden kann. Es liegt auch im Rahmen der Möglichkeiten, das Ledersubstrat zur Säuberung vor Einleiten des Veredlungsverfahrens einer Aktivierung zu unterziehen, d. h. das Substrat für den oder die Zurichtvorgänge aufnahmefähiger gemacht wird.

**[0014]** Da sich die Ummantelung der Proteinfasern der einzelnen ein Gerüst bildenden Kollagenfasern im Nanometerbereich befindet, ist keine spürbare Volumenvergrößerung zu befürchten. Allgemeinen kann gesagt werden, daß sich die Funktionalität des Leders gemäß der Erfindung erhöht und damit dessen Gebrauchswert.

## Patentansprüche

1. Gegerbtes Leder aller Art zur Verwendung auf dem gesamten Gebiet der Lederverarbeitung, **dadurch gekennzeichnet**, daß die aus Proteinfasern bestehende Oberfläche des Leders sowie die darunter befindlichen das Gerüst bildenden Kollagenfasern mit einer die Poren offen lassenden Schutzschicht ummantelt sind.
2. Verfahren zur Veredlung von gegerbtem Leder aller

- Art nach Anspruch 1,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
**daß** das Leder als Substrat einer Plasmabehandlung im Reaktor unter Atmosphärendruck ausgesetzt ist, wobei das Matrixmaterial vernebelt vom Plasmastrom getragen und mit großer Energie auf das Substrat auf- und eingetragen wird. 5
3. Verfahren zur Veredlung nach Anspruch 2,  
**dadurch gekennzeichnet,** 10  
**daß** es mittels eines inerten Reaktionsgases im Reaktor aktiviert und/oder gereinigt wird.
4. Verfahren zur Veredlung nach Anspruch 2,  
**dadurch gekennzeichnet,** 15  
**daß** im Plasmareaktor Silikon als Matrixmaterial verwendet ist.
5. Verfahren zur Veredlung nach Anspruch 2  
**dadurch gekennzeichnet,** 20  
**daß** als Matrixmaterial im Reaktor Polyurethan verwendet ist.
6. Verfahren zur Veredlung nach Anspruch 2,  
**dadurch gekennzeichnet,** 25  
**daß** als Matrixmaterial mit Titanoxyd dotiertes Indium (ITO) verwendet wird.
7. Verfahren nach Anspruch 4, 5 oder 6,  
**dadurch gekennzeichnet,** 30  
**daß** das Matrixmaterial als Flüssigkeit in den Gasstrom des Reaktors gegeben wird.
8. Verfahren nach Anspruch 4, 5 oder 6,  
**dadurch gekennzeichnet,** 35  
**daß** pulveriges Matrixmaterial dem Gasstrom des Reaktors zugesetzt wird.
9. Verfahren zur Veredlung nach Anspruch 2 in Verbindung mit einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche,  
**dadurch gekennzeichnet,** 40  
**daß** dem Spannungsfeld des Reaktors eine gepulste Spannung überlagert ist, wobei die Frequenz der einzelnen Pulse im Ultraschallbereich und die Spitzenspannung im Kiloelektronenvoltbereich angesiedelt sind. 45

50

55



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betritt Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	DE 41 16 872 A (RTT RECYCLING TECHNOLOGIEN UND) 26. November 1992 (1992-11-26) * Spalte 3, Zeile 19 - Spalte 7, Zeile 33 * * Beispiel 1 * ----	1	C14C11/00 B05D7/24 D06M10/04
X	EP 0 238 991 A (BAYER AG) 30. September 1987 (1987-09-30) * Seite 3, Zeile 17 - Zeile 46 * * Beispiel 4 * ----	1	
A	SU 1 483 957 A (MOSC LIGHT ENG IND TECHN INST) 20. Januar 1999 (1999-01-20) * Zusammenfassung * ----	1,2	
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 198625 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A26, AN 1986-158099 XP002171647 & JP 61 089372 A (KANEBO GOSEN KK), 7. Mai 1986 (1986-05-07) * Zusammenfassung * ----	1,3,4	RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int.Cl.7)
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199017 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A88, AN 1990-128961 XP002171648 & JP 02 078424 A (NISSHIN ELECTRICAL KK), 19. März 1990 (1990-03-19) * Zusammenfassung * -----	1,2	C14C C09D B05D D06M
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	10. Juli 2001	Neugebauer, U	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmelde datum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 01 10 7634

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

10-07-2001

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 4116872	A	26-11-1992	KEINE		
EP 0238991	A	30-09-1987	DE 3610200 A	01-10-1987	
			AT 63127 T	15-05-1991	
			DE 3769680 D	06-06-1991	
SU 1483957	A	20-01-1999	KEINE		
JP 61089372	A	07-05-1986	JP 1859358 C	27-07-1994	
			JP 5065618 B	20-09-1993	
JP 2078424	A	19-03-1990	KEINE		