

(19)



(11)

EP 1 657 355 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
09.01.2008 Patentblatt 2008/02

(51) Int Cl.:
D06P 3/32 (2006.01) **D06P 5/00** (2006.01)
D06P 1/52 (2006.01) **C14C 3/00** (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **05024352.6**

(22) Anmeldetag: **09.11.2005**

(54) **Verfahren zum bildhaften Färben von Leder**

Method for the pictorial coloring of leather

Procédé de coloration picturale du cuir

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IS IT LI LT LU LV MC NL PL PT RO SE SI
SK TR**

(30) Priorität: **12.11.2004 DE 102004054828**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
17.05.2006 Patentblatt 2006/20

(73) Patentinhaber: **Kerle, Thomas**
90765 Fürth (DE)

(72) Erfinder: **Kerle, Thomas**
90765 Fürth (DE)

(74) Vertreter: **Tergau & Pohl Patentanwälte**
Mögeldorf Hauptstrasse 51
90482 Nürnberg (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
DE-A1- 2 115 174 DE-A1- 3 825 755

- **DATABASE WPI Section Ch, Week 199403**
Derwent Publications Ltd., London, GB; Class
A14, AN 1994-023145 XP002368791 & JP 05
331499 A (LION CORP) 14. Dezember 1993
(1993-12-14)

EP 1 657 355 B1

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).

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum bildhaften Färben von Leder, das heißt zur Erzeugung farbiger Motivstrukturen auf Leder.

[0002] Ein Verfahren zum Färben und Bedrucken von Leder ist beispielsweise aus der DE 38 25 755 A1 bekannt. Hierbei werden als anionische Metallkomplexfarbstoffe Metallkomplexe von metallisierbaren Monoazo- und/oder Monoazomethinfarbstoffen eingesetzt. Weiter wird das Leder nach dem bekannten Verfahren mit einem Polymer behandelt, welches beispielsweise durch Umsetzung eines monofunktionellen oder polyfunktionellen Amins unter anderem mit Cyanamid, Dicyandiamid, Guanidin oder Biguanidin erhältlich ist. Eine Weiterumsetzung ist beispielsweise mit Formaldehyd oder einer Formaldehyd freisetzenden Verbindung möglich.

[0003] Ein weiterer wichtiger Aspekt des Färbens von Leder ist neben der Art der verwendeten, in vielen Fällen umweltgefährdenden Stoffe die Struktur der gefärbten Oberfläche. Häufig wird auf die im ungefärbten Zustand typisch strukturierte Oberfläche des Leders eine Schicht aufgebracht, die die natürlichen Unebenheiten des Leders egalisiert und somit eher den Eindruck einer glatten Kunststoffoberfläche vermittelt. Das Leder wird somit mehr beschichtet als gefärbt. Die Beschichtung hat den weiteren Nachteil, dass sie sehr leicht, insbesondere unter Biegebeanspruchung, reißt und daher kaum für eine Dauerbeanspruchung, beispielsweise bei Schuhen, geeignet ist. Aus den genannten Gründen wird auf eine bildhafte Färbung von stark beanspruchtem Leder in der Regel verzichtet und statt dessen einheitlich gefärbtes Leder verwendet.

[0004] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zum Färben von Leder anzugeben, welches eine gute Umweltverträglichkeit mit einer hohen Beständigkeit der Färbung bei weitgehender Erhaltung der typischen Oberflächenstruktur des Leders verbindet. Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren nach Anspruch 1 sowie durch ein Leder nach Anspruch 25 gelöst.

[0005] Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird in einem ersten Schritt eine Acrylate und/oder Polyacrylate enthaltende Beize auf ein Leder aufgebracht. Nach einer Trocknungs- und Aushärtungszeit wird in einem weiteren Schritt ein wasserlöslicher Farbstoff mittels eines Zwischenträgers auf das Leder aufgebracht. Die Motivstruktur, in welcher das Leder zu färben ist, wird zunächst auf den Zwischenträger, das heißt ein Papier, eine Folie oder einen sonstigen flächigen Gegenstand, gedruckt. Von dem Zwischenträger aus erfolgt die Übertragung des Bildes oder der sonstigen Motivstruktur auf das Leder. Das Bedrucken des Zwischenträgers geschieht in einem Digitaldruckverfahren, ähnlich wie das übliche Bedrucken von Papier, und ist damit besonders rationell bei gleichzeitig hoher erreichbarer Auflösung. Der vom Zwischenträger aus auf das Leder übertragene Farbstoff verbindet sich reaktiv mit dem Leder sowie mit der in dieses eingedrunnenen Beize. Auf diese Weise wird das

Leder unter weitgehender Erhaltung seiner Oberflächenstruktur bildhaft gefärbt, wobei zugleich eine gute Dauerhaltbarkeit, insbesondere Farbechtheit und Abriebfestigkeit, gegeben ist.

[0006] Leder, die mit dem Verfahren gefärbt werden können, sind Narbenleder, zum Beispiel Nappa aus Schaf, Ziege oder Rind und Boxcalf- oder Rindboxleder ebenso wie beispielsweise Veloursleder, Spaltvelours, Wildleder und Nubukleder. Das Verfahren zum bildhaften Färben kann bei beliebig gegerbten Ledern, beispielsweise mineralisch, synthetisch oder kombiniert gegerbten Ledern, eingesetzt werden. Ebenso ist das Verfahren für Leder verschiedenster Dicke, wie Buchbinderleder, Handschuhleder, Schuhleder, Leder für Handtaschen, Schuhsohlenleder, Polsterleder, Kofferleder, Riemenleder oder Leder für Sportartikel geeignet. Das angegebene Verfahren eignet sich insbesondere auch zum Färben von bereits farbigen Ledern.

[0007] Die im ersten Schritt des Verfahrens zu verwendende Beize kann auf das Leder gestrichen, gepinselt, gerakelt, gerollt, gesprüht oder anderweitig, beispielsweise durch Eintauchen, aufgebracht werden. In der sich anschließenden Trocknungszeit verteilt sich die Beize im Leder und verbindet sich mit der Lederoberfläche, ohne jedoch deren Oberflächenstruktur, etwa durch Bildung einer geschlossenen, ebenen Schicht, zu zerstören. Zusätzlich zur Trocknung erfolgt auch eine Aushärtung der Beize im Leder, insbesondere durch Polymerisationsreaktionen.

[0008] Die als Beize verwendete Flüssigkeit mit Acrylaten oder Polyacrylaten ermöglicht durch ihre chemische Zusammensetzung eine Reaktion mit dem Leder sowie dem aufgetragenen Farbstoff und damit in einem besonders umweltfreundlichen Verfahren eine beständige Färbung des Leders.

[0009] Als Farbstoffe werden bevorzugt sogenannte Beizenfarbstoffe verwendet, die sich völlig überraschend als besonders gut geeignet zur bildhaften Färbung von Leder herausgestellt haben. Unter Beizenfarbstoffe wird eine seit dem Mittelalter viel benutzte, heute jedoch wegen des technisch notwendigen Aufwands seltener eingesetzte Gruppe von Farbstoffen verstanden. Beizenfarbstoffe gehören verschiedenen Stoffklassen an und wurden bisher fast ausschließlich in der Textilindustrie, vorwiegend zum Färben von Wolle, Seide, Zellulosefaserstoffen und anderen Eiweißfaserstoffen verwendet. Mit den vorliegend verwendeten Beizenfarbstoffen nicht zu verwechseln sind die sogenannten Farbstoffbeizen, welche insbesondere als Färbemittel für Holz seit langem bekannt sind.

[0010] Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung ergeben sich aus den Unteransprüchen. Vorteilhafterweise verbindet sich der Farbstoff mit dem Leder dadurch reaktiv, dass Farbstoffgruppen an im Leder vorhandene OH-Gruppen ankoppeln. Leder tierischen Ursprungs trägt diese OH-Gruppen als Eiweiß-Bestandteile. Die Farbstoffe koppeln dabei an die OH-Gruppen zu einer dauerhaften Verbindung, die durch die gleichzeiti-

ge Anwesenheit der Acrylate oder Polyacrylate stabilisiert wird. Die Farbstoffe sind mit dem Leder und nicht mit einer auf dem Leder aufgetragenen Zwischenschicht dauerhaft und beständig verbunden, wodurch die natürliche Oberflächenbeschaffenheit des Leders erhalten bleibt.

[0011] Die Ansprüche 3 bis 8 betreffen dabei besonders bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung, bei denen die Verwendung einer ausgewählten Beize dazu beiträgt, dass das erfindungsgemäße Verfahren besonders umweltfreundlich ist. Die verwendete Beize ist vorzugsweise ölfrei und weist abgesehen von Wasser keinerlei anorganische Bestandteile, wie beispielsweise Chrom, Nickel oder Silizium in für die Wirkung der Beize relevanten Konzentrationen auf. Die Verwendung giftiger Lösemittel ist daher nicht erforderlich. Der Feststoffanteil in der Beize bewegt sich vorzugsweise im Bereich zwischen 30 % und 70 %. Als besonders vorteilhaft hat sich ein Feststoffanteil von etwa 60 bis 65 % erwiesen. Auch bei einem geringen Feststoffanteil von etwa 30 % werden jedoch, je nach Anwendungsfall, noch qualitativ ausreichende Ergebnisse erzielt. Durch die Verwendung einer Beize auf Wasserbasis kann das erfindungsgemäße Verfahren auch in kritischen Anwendungsgebieten, beispielsweise im Lebensmittelbereich, angewendet werden. Die Beize in Form einer wässrigen Dispersion ist vorzugsweise giftfrei (beispielsweise ist Butylacrylat lediglich als reizend, Gefahrensymbol "Xi", eingestuft) und biologisch abbaubar, so dass insbesondere auch die Entsorgung von Restbeständen problemlos möglich ist. Die Verwendung einer Beize auf Wasserbasis führt in Verbindung mit dem wasserlöslichen Farbstoff insbesondere zur Bevorzugung der reaktiven Verbindung des Farbstoffs mit den OH-Gruppen des Leders. Begünstigt wird dies weiter durch den relative niedrigen Feststoffanteil in der Beize.

[0012] In einem bevorzugten Ausführungsbeispiel der Erfindung wird die fertige Beize aus einem Beizenkonzentrat gewonnen, welches mit Wasser verdünnt wird. Das Beizenkonzentrat besteht dabei vorzugsweise aus 60 bis 90 Gew.-% Ethylacrylat und 10 bis 40 Gew.-% Butylacrylat, welches mit Wasser gemischt ist. Dieses Konzentrat wird dann vor der Anwendung im Verhältnis 1:3 bis 1:5 mit Wasser verdünnt. Aufgrund von Polymerisationsreaktionen ist es nicht in jedem Fall möglich, den Feststoffanteil der fertigen Beize arithmetisch aus der Zusammensetzung der Ausgangsstoffe zu bestimmen. In der in dem Verfahren angewendeten Beize stellt sich ein Feststoffanteil von etwa 63 % ein.

[0013] Die lösemittelfreie Beize (in diesem Zusammenhang wird Wasser nicht als Lösemittel verstanden) ist vorzugsweise transparent oder zumindest derart gering gefärbt, dass durch die Verwendung der Beize die Möglichkeiten der anschließenden Färbung des Leders, auch mit hoher Auflösung, nicht eingeschränkt sind. Die Beize kann auch mit chemischen oder physikalischen Additiven versetzt sein (Ansprüche 9 und 10). Beispielsweise kann die Beize mit Verdickern eingedickt und damit

für den Pinsel- oder Rakelauftrag eingestellt sein. In jedem Fall sind sämtliche bei dem erfindungsgemäßen Verfahren genutzten Stoffe unter Umwelt-, Arbeitssicherheits- und Gesundheitsgesichtspunkten unbedenklich.

[0014] In einer vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung ist der Farbstoff und/oder die Beize derart aufgebracht, dass das gefärbte Leder einen neutralen pH-Wert von etwa 7 erhält. Umfangreiche Untersuchungen haben ergeben, dass der pH-Wert des gefärbten Leders von Bedeutung für die Stabilität der reaktiven Verbindung mit dem Leder und der Beize ist. Wird die Farbe ohne Beachtung des pH-Wertes aufgebracht, so stellt sich im Leder ein eher saurer pH-Wert ein. Dies liegt darin begründet, dass im Handel befindliches Leder an sich einen sauren pH-Wert im Bereich zwischen 3 und 4 hat. Ein saurer pH-Wert kann sich jedoch negativ auf die Stabilität der reaktiven Verbindung, insbesondere auf die Stabilität der Bindung mit den OH-Gruppen des Leders, auswirken. Wird die Farbe und/oder die Beize in einem alkalischen Bereich mit einem pH-Wert von etwa 7,5 bis 9 aufgebracht, so besitzt das gefärbte Leder einen in etwa neutralen pH-Wert. Hierdurch wird die Dauerhaftigkeit der reaktiven Verbindung des Farbstoffs erhöht.

[0015] Der gesamte Mengenanteil der Acrylate und Polyacrylate an der Beize beträgt vorzugsweise weniger als 40 % (Anspruch 12). Bevorzugte Parameter zur Behandlung des Leders nach der Aufbringung der Beize, vor der Aufbringung des Farbstoffs, sind in den Ansprüchen 13 bis 14 genannt. Demgemäß trocknet das Leder bei 100°C bis 150°C, insbesondere bei ca. 130°C. Diese Temperaturen halten den Energieverbrauch relativ gering. Alternativ ist es auch möglich, die Trocknung bei Raumtemperatur durchzuführen. Sofern die Trocknung bei den genannten Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur erfolgt, dauert die Trocknung etwa 10 min bis 60 min, insbesondere ca. 30 min. Nach dieser Trocknung können die mit der Beize behandelten Lederstücke bereits gestapelt werden.

[0016] Die Aushärtung der Acrylate und Polyacrylate der Beize, wobei eine Polymer-Selbstvernetzung erfolgt, dauert bei Temperaturen von 130°C bis 170°C eine halbe bis zwei Minuten, insbesondere ca. 1 min. Die Trocknungs- und Aushärtungszeit können nahtlos in einander übergehen, wobei die Temperatur während Aushärtungszeit nicht notwendigerweise höher als während der vorangehenden Trocknungszeit ist. Auf die Besonderheiten des Materials Leder, insbesondere dessen begrenzte Temperaturbeständigkeit, ist in jedem Fall durch geeignete Wahl der Parameter zu achten.

[0017] Der verwendete Farbstoff weist vorzugsweise einen gewichtsbezogenen Feststoffanteil von weniger als 15 % auf und ist damit für das Digitaldruckverfahren besonders geeignet. Es handelt sich um einen wasserlöslichen Farbstoff ohne Verwendung organischer Lösungsmittel (Ansprüche 16 und 17). Die Verwendung von Chinolin, welches allgemein zur Herstellung von Sparbeizen geeignet ist, zur Behandlung des Leders ist möglich (Anspruch 18).

[0018] Dem Farbstoff können chemische und/oder physikalische Additive, wie zum Beispiel Entschäumer und Füllstoffe zugesetzt sein, um die Lederoberfläche zu verändern oder beispielsweise die Bildung einer Schutzschicht auf der Lederoberfläche zu unterstützen (Anspruch 19). Der auf das Leder aufgebraute Farbstoff wird, soweit keine Trocknung bei Raumtemperatur erfolgt, vorzugsweise bei 100°C bis 150°C, insbesondere ca. 130°C, eine halbe bis zwei Minuten lang, insbesondere ca. 1 min lang, getrocknet (Anspruch 20).

[0019] Von Vorteil ist insbesondere eine Übertragung des Farbstoffes vom Zwischenträger zum Leder durch Aufdampfen. Durch Verdampfen oder Sublimation kann der Farbstoff in den gasförmigen Zustand übergeführt werden und damit der Zwischenträger als Sublimationselement genutzt werden. Das Übertragen des Farbstoffes auf das Leder kann hierbei mit Hilfe einer beheizbaren Presse erfolgen, beispielsweise einer Furnierpresse, wie sie in gleicher oder ähnlicher Art von Tischlern verwendet wird. Unter dem Einfluss der erforderlichen Druck- und Temperaturwerte findet eine Sublimation des Farbstoffs statt. In diesem Zusammenhang wird unter Sublimation nicht nur im physikalisch strengen Sinn ein Übergang von der festen in die gasförmige Phase verstanden, sondern auch ein Mitführen von Farbstoffpartikeln in einem durch die Beheizung entstehenden Wasserdampfstrom, wobei nicht notwendigerweise ein Phasenwechsel der Farbstoffpartikel erfolgt (Ansprüche 21 bis 23).

[0020] Die Farbstoffpartikel werden vom Sublimationselement, das zuvor auf das zu färbende Leder gelegt wurde, gelöst und auf das Leder aufgebracht. Das Sublimationselement dient dabei als Trägermaterial für den Farbstoff. Gleichzeitig verdampft noch vorhandenes Wasser aus der zuvor auf das Leder aufgetragenen Beize. Beize, Farbstoff und Leder verbinden sich reaktiv derart, dass sich nach dem Abschluss des Pressvorganges der Farbstoff fest und unwiederbringlich im Leder befindet. Im Anschluss an das Aufbringen des Farbstoffs kann eine dünne Schutzschicht oder ein Lack, beispielsweise PUR, auf das Leder aufgebracht werden, um die Oberfläche zusätzlich gegen Umwelteinflüsse und Abnutzung zu schützen. Vorzugsweise wird dabei eine Beschichtung einer wässrigen Dispersion selbstvernetzender Polymere aufgetragen (Anspruch 24). Auch mit dieser zusätzlichen Beschichtung bleibt die natürliche, strukturierte Oberfläche des Leders im Wesentlichen unverändert.

[0021] Durch das vorliegende Verfahren wird ein besonders umweltfreundliches und damit zeitgemäßes Färben von Leder ermöglicht. Zugleich ist das Verfahren gesundheitlich völlig unbedenklich. Im Gegensatz zu bisher bekannten Verfahren, die das Leder, auf welches ein Aufdruck aufzubringen ist, mit einer glatten Beschichtung versehen, erfolgt keine Abdeckung oder Versiegelung der Lederoberfläche durch einen Farbdruck. Vielmehr erfolgt das Färben durch ein Eindringen der verwendeten Stoffe in das Leder, wodurch eine qualitativ hochwertige Färbung erzeugt werden kann. Ein besonderes Merkmal der Färbeergebnisse ist dabei, dass der Oberflächen-

charakter und die Haptik des Leders vollumfänglich erhalten bleiben und die Farb- und Lichtechtheit der so hergestellten Motivstruktur gegeben ist.

[0022] Mit dem vorliegenden Färbeverfahren ist es prinzipiell auch möglich, Produkte aus Leder großflächig mit einer einheitlichen Farbgebung oder mit groben Farbstrukturen zu versehen. Die Vorteile des Verfahrens kommen jedoch besonders zur Geltung beim Aufbringen von Bildmotiven mit sehr feinen Motivstrukturen in der Größenordnung von wenigen Millimetern, wobei kein Ineinanderfließen der Farben erfolgt. Das Verfahren ist bei geringem Farbstoffverbrauch besonders einfach durchzuführen und damit kostengünstig. Es kann unter Verwendung bereits vorhandener Arbeitsmaschinen und Vorrichtungen durchgeführt werden, wodurch eine Einführung des Verfahrens bzw. eine Umstellung von bisherigen Verfahren auf das erfindungsgemäße Verfahren ohne größere Investitionskosten möglich ist. Die optisch sehr ansprechenden Ergebnisse bleiben auch bei längerer Beanspruchung des gefärbten Lederproduktes erhalten.

[0023] Im nachfolgenden wird die Erfindung anhand eines Ausführungsbeispiels beschrieben, das anhand der Abbildungen näher erläutert wird. Hierbei zeigt:

Fig. 1 ein vereinfachtes Ablaufdiagramm des erfindungsgemäßen Verfahrens und

Fig. 2 eine schematische ausschnittsweise Darstellung eines mit dem erfindungsgemäßen Verfahren gefärbten Leders.

[0024] Fig. 1 zeigt ein schematisch stark vereinfachtes Ablaufdiagramm des erfindungsgemäßen Verfahrens. In einem ersten Schritt 10 wird dabei eine ölfreie Beize in Form einer wässrigen Dispersion mit einem Feststoffanteil von 63 % auf ein zu behandelndes Stück Leder, welches beispielsweise zur Herstellung von Sportschuhen vorgesehen ist, aufgebracht. Die Beize ist, abgesehen von Wasser, praktisch frei von anorganischen Bestandteilen und wird aus einem im Verhältnis von 1:4 mit Wasser verdünnten Beizenkonzentrat gewonnen, das aus 70 Gew.-% Ethylacrylat und 30 Gew.-% Butylacrylat besteht. Nach dem Aufbringen der Beize auf das Leder wird die in die Substratoberfläche eingedrungene Beize getrocknet. Das Trocknen kann bei Raumtemperatur erfolgen, so dass hierfür keine Energiekosten anfallen. Der Trocknungsvorgang kann alternativ dazu auch bei erhöhten Temperaturen, beispielsweise im Bereich von 100°C bis 150 °C stattfinden. Je nach Trocknungstemperatur beträgt die Trocknungszeit zwischen wenigen Minuten und einigen Stunden. Zusätzlich zur Trocknung erfolgt im ersten Schritt 10 auch eine Aushärtung der Beize, wobei die in dieser enthaltenen Stoffe zumindest teilweise polymerisieren. Zur Aushärtung der Beize wird das Leder vorzugsweise auf eine im Vergleich zur Trocknung erhöhte Temperatur von bis zu 170 °C gebracht, wobei der Aushärtungsvorgang lediglich etwa eine Minute dauert.

[0025] In einem parallel zum Aufbringen und Trocknen der Beize auf das Leder durchführbaren Vorbereitungsschritt 11 wird die letztlich auf das Leder zu übertragende Motivstruktur auf einen Zwischenträger, vorzugsweise Papier, aufgedruckt. Der Druck geschieht dabei in einem Digitaldruckverfahren, wie es prinzipiell beispielsweise bei handelsüblichen Tintenstrahldruckern und Plottern gängig ist. Unter einem Digitaldruckverfahren wird hierbei nicht ausschließlich ein Druckverfahren verstanden, bei welchem ein in Pixel zerlegtes Bild datentechnisch verarbeitet wird, sondern beispielsweise auch eine Vektorgraphik. Unter einem Digitaldruckverfahren wird jegliches Druckverfahren subsummiert, bei welchem eine Druckvorlage digital gespeichert ist und die Ansteuerung der Druckmaschine mit Hilfe eines Computers erfolgt. Sofern die Darstellung als Pixelgraphik vorliegt, wird der Farbstoff vorzugsweise zeilenweise auf den Zwischenträger aufgebracht. Entsprechendes gilt in Fällen, in denen als Motivstruktur ein Schriftzug oder eine Kombination aus Schrift und graphischer Darstellung vorliegt. Als Farbstoff wird bevorzugt eine für den Digitaldruck geeignete, wasserlösliche, lösemittelfreie Tinte ohne Antrachinone und Alizarine verwendet, deren Feststoffanteil unter 15 % liegt.

[0026] Nach dem Abschluss des ersten Schrittes 10 des Verfahrens, das heißt der Behandlung des Leders mit der Beize in Form einer wässrigen Dispersion von Acrylaten und Polyacrylaten, sowie des Vorbereitungsschrittes 11, das heißt dem digitalen Bedrucken des Zwischenträgers, wird in einem weiteren Schritt 12 die Motivstruktur vom Zwischenträger auf das vorbehandelte Leder übertragen.

[0027] Der auf dem Zwischenträger befindliche Farbstoff wird dabei in einem Sublimationsverfahren auf das Leder aufgebracht, indem das als Zwischenträger dienende bedruckte Papier, die Folie oder ähnliches auf das Leder aufgelegt und unter Druck erhitzt wird. Zuletzt wird der Zwischenträger abgezogen, so dass auf dem Leder nur noch die Farbe übrig bleibt. Dadurch wird eine optimale Haltbarkeit und Farbechtheit gewährleistet ohne die Oberflächenstruktur des Leders wesentlich zu beeinträchtigen. Insbesondere wird die Bildung einer glatten, kunststoffartigen Schicht auf der Lederoberfläche vermieden.

[0028] Für den beschriebenen Vorgang des Aufdampfens oder Sublimieren des Farbstoffs auf das Leder in Schritt 12 ist beispielsweise eine übliche beheizbare Presse geeignet. Typische Pressenparameter sind dabei ein Pressendruck von 5 bis 15 bar sowie eine Temperatur von beispielsweise 180°C, welche durch eine elektrische Beheizung erzielt werden kann. Anstelle einer elektrisch beheizbaren Presse können selbstverständlich auch andere geeignete Vorrichtungen verwendet werden, die ein Verdampfen des Farbstoffs und eine Einbringung des Farbstoffs in das Leder sowie eine reaktive Verbindung zwischen der Beize, dem Farbstoff und dem Leder ermöglichen. Soweit die Beize im ersten Schritt 10 noch nicht vollständig polymerisiert ist, erfolgt eine weitere Po-

lymer-Selbstvernetzung im Schritt 12, welche zusätzlich zur Bindung des Farbstoffs im Leder beiträgt.

[0029] In einem nicht dargestellten abschließenden Schritt kann auf die gefärbte Oberfläche des Leders eine Schutzschicht aufgebracht werden, die wie die durch die Beize gebildete Schicht aus selbstvernetzenden Polymeren gebildet und ebenfalls farblos ist.

[0030] Fig. 2 zeigt schließlich im Querschnitt eine stark schematisierte Abbildung eines Leders 1, welches mit dem vorbeschriebenen Verfahren bildhaft gefärbt ist. Die im Schritt 10 auf das Leder 1 aufgebrachte Beize ist mit diesem eine Verbindung eingegangen und deshalb nicht als gesonderte Schicht dargestellt. Der Farbstoff, der im Schritt 12 auf das Leder 1 übertragen wurde, bildet mit diesem und der Beize eine Farbschicht 2, welche vereinfacht als separate Schicht auf der Oberfläche 3 des Leders 1 dargestellt ist. Das Leder 1 weist eine in der Querschnittsdarstellung deutlich erkennbare unebene Oberfläche 3 auf. Wie weiter erkennbar ist, folgt die Farbschicht 2 den Unebenheiten der Oberfläche 3 des Leders 1, wobei die Farbschicht 2 tatsächlich derart dünn ist, soweit es sich bei dieser überhaupt um eine vom Leder 1 geometrisch getrennte Schicht handelt, dass sie haptisch kaum wahrnehmbar ist. Damit ist selbst eine bildhafte Färbung mit hoher Auflösung, beispielsweise eine fotografische Darstellung, ohne vollständige Egalisierung der Oberfläche 3 des Leders 1 möglich.

Bezugszeichenliste

[0031]

1. Leder
2. Farbschicht
3. Oberfläche
10. erster Schritt
11. Vorbereitungsschritt
12. weiterer Schritt

Patentansprüche

1. Verfahren zum bildhaften Färben von Leder, bei dem in einem ersten Schritt (10) eine Acrylate oder Polyacrylate enthaltende Beize auf ein Leder (1) aufgebracht wird und nach einer Trocknungs- und Aushärtungszeit in einem weiteren Schritt (12) ein wasserlöslicher Farbstoff mittels eines Zwischenträgers auf das Leder (1) aufgebracht wird, wobei der Farbstoff zunächst in einem Digitaldruckverfahren auf den Zwischenträger aufgebracht wird und sich bei Übertragung vom Zwischenträger auf das Leder (1) mit diesem und der darin eingedrungenen Beize reaktiv verbindet.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,

- dass** sich der Farbstoff mit im Leder vorhandenen OH-Gruppen reaktiv verbindet.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Beize ölfrei ist. 5
 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Beize frei von anorganischen Bestandteilen ist. 10
 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Beize einen Feststoffanteil von unter 70 % aufweist. 15
 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Beize einen Feststoffanteil von wenigstens 30 % aufweist. 20
 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Beize eine wässrige Dispersion ist. 25
 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Beize lösemittelfrei ist. 30
 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Leder (1) mit der Beize transparent beschichtet wird. 35
 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Beize mit chemischen oder physikalischen Additiven versetzt ist. 40
 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10,
dadurch gekennzeichnet,
dass der Farbstoff und/oder die Beize derart aufgebracht wird, dass das gefärbte Leder einen neutralen pH-Wert von etwa 7 erhält. 45
 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11,
dadurch gekennzeichnet,
dass der geamte Mengenanteil der Acrylate und Polyacrylate an der Beize geringer als 40 % ist. 50
 13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12,
dadurch gekennzeichnet,
dass das mit der Beize behandelte Leder (1) bei 100°C bis 150°C, insbesondere bei ca. 130°C, trocknet. 55
 14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Trocknung der auf das Leder (1) aufgetragenen Beize 10 min bis 60 min, insbesondere ca. 30 min dauert.
 15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14,
dadurch gekennzeichnet,
dass die auf das Leder (1) aufgetragene Beize bei 130°C bis 170°C eine halbe bis 2 min lang, insbesondere ca. 1 min lang, in Form einer Polymer-Selbstvernetzung aushärtet.
 16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15,
dadurch gekennzeichnet,
dass der Feststoffanteil des Farbstoffs weniger als 15 % beträgt.
 17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16,
dadurch gekennzeichnet,
dass der Farbstoff frei von organischen Lösemitteln ist.
 18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17,
gekennzeichnet durch die Verwendung von Chinolin zur Behandlung des Leders (1).
 19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 18,
dadurch gekennzeichnet,
dass dem Farbstoff chemische und/oder physikalische Additive, wie z.B. Entschäumer, Füllstoffe usw. zugesetzt werden.
 20. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 19,
dadurch gekennzeichnet,
dass der auf das Leder (1) aufgetragene Farbstoff bei 100°C bis 150°C, insbesondere bei ca. 130°C, eine halbe bis 2 min lang, insbesondere ca. 1 min lang, getrocknet wird.
 21. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 20,
gekennzeichnet durch
ein Aufdampfen des auf dem Zwischenträger befindlichen Farbstoffs auf das Leder (1).
 22. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 21,
dadurch gekennzeichnet,
dass der mit dem Farbstoff versehene Zwischenträger als Sublimationselement verwendet wird.
 23. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 22,
gekennzeichnet durch
die Verwendung einer beheizbaren Presse zur Übertragung des Farbstoffs vom Zwischenträger zum Leder (1).
 24. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 23,
dadurch gekennzeichnet,
dass nach dem Aufbringen des Farbstoffs eine zu-

sätzliche Beschichtung einer wässrigen Dispersion selbstvernetzender Polymere auf das Leder (1) aufgetragen wird.

25. Leder (1) mit bildhafter Färbung, hergestellt durch ein Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 24.

Claims

1. A process for imagewise dyeing of leather, the process comprising a first step (10) of applying to a leather (1) a mordant comprising acrylates or polyacrylates and, after a drying and curing time, a further step (12) of applying a water-soluble dye to the leather (1) by means of a transfer, the dye being initially applied to the transfer by a digital printing process and in the course of being transferred from the transfer to the leather (1) binding reactively with the latter and with the mordant penetrated thereinto.
2. A process according to claim 1, **characterized in that** the dye binds reactively with the OH groups in the leather.
3. A process according to claim 1 or 2, **characterized in that** the mordant is oil free.
4. A process according to any one of claims 1 to 3, **characterized in that** the mordant is free of inorganic constituents.
5. A process according to any one of claims 1 to 4, **characterized in that** the mordant has a solids content of less than 70%.
6. A process according to any one of claims 1 to 5, **characterized in that** the mordant has a solids content of at least 30%.
7. A process according to any one of claims 1 to 6, **characterized in that** the mordant is an aqueous dispersion.
8. A process according to any one of claims 1 to 7, **characterized in that** the mordant is solvent free.
9. A process according to any one of claims 1 to 8, **characterized in that** the coating of the leather (1) with the mordant is transparent.
10. A process according to any one of claims 1 to 9, **characterized in that**

the mordant has been admixed with chemical or physical additives.

11. A process according to any one of claims 1 to 10, **characterized in that** the dye and/or the mordant is applied such that the dyed leather acquires a neutral pH of about 7.
12. A process according to any one of claims 1 to 11, **characterized in that** the total fraction of the mordant that is accounted for by the acrylates and polyacrylates is less than 40%.
13. A process according to any one of claims 1 to 12, **characterized in that** the mordant-treated leather (1) is dried at 100°C to 150°C and in particular at about 130°C.
14. A process according to any one of claims 1 to 13, **characterized in that** the drying of the mordant applied to the leather (1) takes 10 min to 60 min and in particular about 30 min.
15. A process according to any one of claims 1 to 14, **characterized in that** the mordant applied to the leather (1) is cured at 130°C to 170°C for half a minute to 2 minutes and in particular for about 1 minute in the form of a polymer's self-crosslinking reaction.
16. A process according to any one of claims 1 to 15, **characterized in that** the solids content of the dye is less than 15%.
17. A process according to any one of claims 1 to 16, **characterized in that** the dye is free of organic solvents.
18. A process according to any one of claims 1 to 17, **characterized by** the use of quinoline for treating the leather (1).
19. A process according to any one of claims 1 to 18, **characterized in that** the dye is admixed with chemical and/or physical additives such as for example defoamers, fillers, etc.
20. A process according to any one of claims 1 to 19, **characterized in that** the dye applied to the leather (1) is dried at 100°C to 150°C and in particular at about 130°C for half a minute to 2 min and in particular for about 1 min.
21. A process according to any one of claims 1 to 20, **characterized by** the dye present on the transfer being vapor deposited onto the leather (1).

22. A process according to any one of claims 1 to 21, **characterized in that** the transfer provided with the dye is used as a sublimation element.
23. A process according to any one of claims 1 to 22, **characterized by** the use of a heatable press to transfer the dye from the transfer to the leather (1).
24. A process according to any one of claims 1 to 23, **characterized in that**, after the dye has been applied, an additional coating of an aqueous dispersion of self-crosslinking polymers is applied to the leather (1).
25. Imagewise dyed leather (1) produced by a process according to any one of claims 1 to 24.

Revendications

1. Procédé de coloration picturale du cuir, selon lequel dans une première étape (10) on applique sur un cuir (1) un bain de mordantage renfermant des acrylates ou polyacrylates, et, après un temps de séchage et de durcissement, lors d'une autre étape (12), on applique un colorant soluble dans l'eau sur le cuir (1) au moyen d'un support intermédiaire, le colorant étant tout d'abord appliqué selon un procédé d'impression numérique sur le support intermédiaire, et se liant par réaction, lors du transfert du support intermédiaire sur le cuir (1), avec le cuir (1) et le bain de mordantage qui y a pénétré.
2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le colorant se lie par réaction à des groupes OH présents dans le cuir.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** le bain de mordantage est exempt d'huile.
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** le bain de mordantage est exempt de constituants inorganiques.
5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** le bain de mordantage présente une teneur en substances solides de moins de 70%.
6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** le bain de mordantage présente une teneur en substances solides d'au moins 30%.
7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** le bain de mordantage est une dispersion aqueuse.
8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que** le bain de mordantage est exempt de solvant.
9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce que** le cuir (1) est revêtu de manière transparente avec le bain de mordantage.
10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, **caractérisé en ce que** le bain de mordantage est mélangé à des additifs chimiques ou physiques.
11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, **caractérisé en ce que** le colorant et/ou le bain de mordantage sont appliqués de façon à ce que soit conféré au cuir coloré une valeur de PH neutre d'environ 7.
12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, **caractérisé en ce que** la proportion quantitative totale des acrylates et polyacrylates du bain de mordantage est inférieure à 40%.
13. Procédé selon l'une des revendications 1 à 12, **caractérisé en ce que** le cuir (1) traité avec le bain de mordantage sèche à une température de 100°C jusqu'à 150°C, notamment à une température d'environ 130°C.
14. Procédé selon l'une des revendications 1 à 13, **caractérisé en ce que** le séchage du bain de mordantage appliqué sur le cuir (1) dure de 10 minutes à 60 minutes, notamment environ 30 minutes.
15. Procédé selon l'une des revendications 1 à 14, **caractérisé en ce que** le bain de mordantage ayant été appliqué sur le cuir (1) durcit, à 130°C jusqu'à 170°C, pendant une demi-minute à 2 minutes, notamment pendant environ 1 minute, sous la forme d'une auto-réticulation de polymères.
16. Procédé selon l'une des revendications 1 à 15, **caractérisé en ce que** la proportion en substances solides du colorant vaut moins de 15%.
17. Procédé selon l'une des revendications 1 à 16, **caractérisé en ce que** le colorant est exempt de solvants organiques.
18. Procédé selon l'une des revendications 1 à 17, **caractérisé par** l'utilisation de quinquoline pour le traitement du cuir (1).
19. Procédé selon l'une des revendications 1 à 18,

caractérisé en ce que l'on additionne au colorant, des additifs chimiques et/ou physiques, tels que par exemple des agents anti-moussants, des charges, etc.

5

20. Procédé selon l'une des revendications 1 à 19, **caractérisé en ce que** le colorant appliqué sur le cuir

(1) est séché à une température de 100°C à 150°C, notamment d'environ 130°C, pendant une demi-minute à 2 minutes, notamment environ pendant 1 minute.

10

21. Procédé selon l'une des revendications 1 à 20, **caractérisé par** une application sur le cuir (1) du colorant se trouvant sur le support intermédiaire, par vaporisation.

15

22. Procédé selon l'une des revendications 1 à 21, **caractérisé en ce que** le support intermédiaire pourvu du colorant, est utilisé en tant qu'élément de sublimation.

20

23. Procédé selon l'une des revendications 1 à 22, **caractérisé par** l'utilisation d'une presse chauffante pour le transfert du colorant du support intermédiaire vers le cuir (1).

25

24. Procédé selon l'une des revendications 1 à 23, **caractérisé en ce qu'**après l'application du colorant, on applique sur le cuir (1) un revêtement supplémentaire d'une dispersion aqueuse de polymères à auto-réticulation.

30

35

25. Cuir (1) à coloration picturale, fabriqué par un procédé selon l'une des revendications 1 à 24.

40

45

50

55

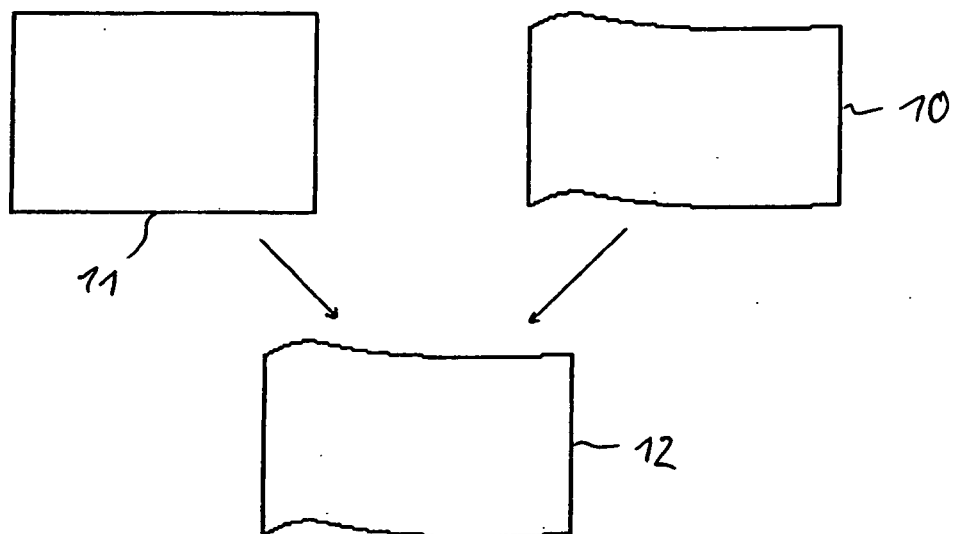


Fig. 1

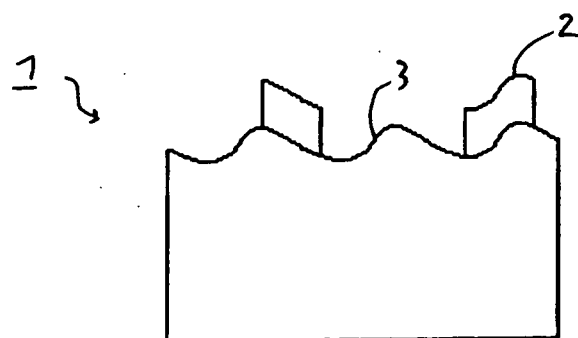


Fig. 2

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- DE 3825755 A1 [0002]