



(11) **EP 2 305 839 A2**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:  
**06.04.2011 Patentblatt 2011/14**

(51) Int Cl.:  
**C14C 3/06<sup>(2006.01)</sup> C14C 9/00<sup>(2006.01)</sup>**

(21) Anmeldenummer: **10197154.7**

(22) Anmeldetag: **17.09.2007**

(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 MT NL PL PT RO SE  
SI SK TR**

(30) Priorität: **11.10.2006 DE 102006048044**  
**09.03.2007 DE 102007011555**

(62) Dokumentnummer(n) der früheren Anmeldung(en)  
nach Art. 76 EPÜ:  
**07820267.8 / 2 079 853**

(71) Anmelder: **LANXESS Deutschland GmbH**  
**51369 Leverkusen (DE)**

(72) Erfinder:  
• **Vorländer, Otto**  
**57271, Hilchenbach (DE)**  
• **Zeyen, Werner**  
**51515, Kürten (DE)**  
• **Reiners, Jürgen**  
**51373, Leverkusen (DE)**  
• **Tegtmeyer, Dietrich**  
**51467, Bergisch Gladbach (DE)**

Bemerkungen:

Diese Anmeldung ist am 28-12-2010 als  
Teilanmeldung zu der unter INID-Code 62 erwähnten  
Anmeldung eingereicht worden.

(54) **Verfahren zum Nachgerben von Leder mit Mikrohohlkugeln**

(57) . Verfahren zum Nachgerben von Leder gefun-  
den, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man  
a) ein gegerbtes Leder in wässriger Flotte in Gegenwart  
von mit Treibmittel gefüllten Mikrohohlkugeln behandelt,  
b) das nach a) erhaltene Leder nach ggf. weiteren Nach-  
gerbschritten trocknet und  
c1) mit 80 bis 120 °C, insbesondere mit 80 bis 100 °C

heißem Wasserdampf oder  
c2) mit einer Infrarotstrahlung mit einer Wellenlänge von  
0,7 bis 100 µm behandelt, wobei sich zu einem Zeitpunkt  
nach dem Trockenschritt b) noch ein Zurichschritt b1)  
und/oder ein Millschritt b2) anschließen kann.

**EP 2 305 839 A2**

## Beschreibung

**[0001]** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Nachgerben von Leder, danach hergestellte Leder, sowie Mischungen von Mikrohohlkugeln und Chromgerbstoffen oder synthetischen Gerbstoffen und ihre Verwendung.

### Stand der Technik

**[0002]** Mikrohohlkugeln sind auch im Zusammenhang mit Leder mittlerweile in verschiedenster Weise beschrieben. So kommen sie bspw. oberflächlich in der Zurichtung der Narbenseite oder fleischseitigen Beschichtung in Frage oder als Nachgerbstoff, eingebracht im wässrigen Nachgerbschritt, zur Anwendung.

**[0003]** In DE 202006005330 U1 werden bspw. Leder mit einer Mikrohohlkugeldispersion auf der Narbenseite beschichtet und nach dem Verfestigen der Dispersion mit drucklosem Heißdampf (also max. 100°C) die Hohlkugeln expandiert. So hergestelltes Leder besitzt eine nubukartige Oberfläche, das hinsichtlich des Schrumpfverhaltens und des Verhärtens des Leders bei der Bildung der Schaumstruktur Vorteile besitzt. Nachteilig ist jedoch, dass die Schaumstruktur lediglich an der Oberfläche ausgebildet wird und das Leder seine ursprüngliche Dicke behält und das Verfahren nur zum Auffüllen von Vertiefungen in der Narbenschicht geeignet ist. Die Wasseraufnahme des Leders wird dabei an sich nicht verändert und die Wasserdampfdurchlässigkeit wird im wesentlichen von der Dicke der Zurichtschicht beeinflusst.

**[0004]** In DE 10218076 B4 erfolgt die Schaumzurichtung mit Mikrohohlkugeln auf der Fleischseite mit anschließender Behandlung mit Heißluft oberhalb von 280°C zur Expansion der Hohlkugeln. Durch Aufblähen einzelner an der Oberfläche der Fleischseite befindlicher Lederfaserbüschel soll ein Polsterungseffekt erreicht werden. Nachteilig ist jedoch, dass sich die Mikrohohlkugeln nur an der Oberfläche befinden, an der bei der Expansion der Mikrohohlkugeln eine Schaumstruktur ausgebildet wird. Im Innern des Leders befinden sich keine Mikrohohlkugeln. Die zur Expansion der Mikrohohlkugeln angewendeten hohen Temperaturen können die Schaumstruktur zerstören und zu einer Schrumpfung des Leders führen.

**[0005]** In US-A-5 368 609 werden Mikrohohlkugeln in einem wässrigen Nachgerbschritt im Fass in das Leder eingebracht. Die Expansion der Hohlkugeln erfolgt dabei mit heißem Wasser bei 70 bis 90°C im Fass oder während der Lufttrocknung. Auch andere Trocknungsarten wie bspw. Heißluft, über die Prägewalzen (hot plate) oder durch überhitztem Dampf sind dabei angegeben, wobei die Heißluft die oben beschriebenen Nachteile besitzt, die Prägewalze die Hohlkugeln auf Grund des hohen Gegendrucks nur teilweise zur Expansion bringt und überhitzter Dampf sich als schädlich für die Schaumstruktur und das Leder erwiesen hat. Aber auch die bevorzugt zum Einsatz kommenden Expansionsverfahren führen zu Ledern, die hinsichtlich der gewünschten Eigenschaf-

ten wie Weichheit des Leders, größere Dickenzunahme bei reduzierter Wasseraufnahme, sehr guter Wasserdampfdurchlässigkeit und Reißfestigkeit, noch verbesserungsfähig sind.

**[0006]** In EP-A 1 279 746 wird die grundsätzliche Verwendung von Mikrohohlkugeln zur Einbringung in Leder im wässrigen Nachgerbschritt beschrieben. Die Expansion kann dann auf verschiedene Weise erfolgen, bspw. durch Mikrowelle, Ofenbehandlung, Bügeln (Prägewalze), IR-Hitze oder Dampfbehandlung, wobei bevorzugt eine Temperatur von 100 bis 130°C eingesetzt wird und dabei lediglich die Ofenbehandlung und das Bügeln (Prägewalze) beispielhaft beschrieben sind. Die Dampfbehandlung in diesem Temperaturbereich entspräche der Anwendung von überhitztem Dampf deren Nachteile bereits oben beschrieben sind. Nachteile der Ofenbehandlung und der Prägewalzen sind ebenfalls oben beschrieben.

**[0007]** Die auf diese Weise erhaltenen Leder besitzen aber noch anwendungstechnische Nachteile. So werden beispielsweise die Hohlräume nicht vollständig gefüllt. Die Expansion der in das Fasergeflecht eingebrachten Mikrohohlkugeln mittels Prägen, wie in der EP-A 1279746 vorgeschlagen, führt zu einer Verdichtung des Leders, mit der Folge, dass die Weichheit darunter leidet. Weiterhin ist die Expansion der Kapseln über den gesamten Querschnitt sehr unterschiedlich. Die Zugfestigkeit von Leder nimmt mit abnehmender Dichte in der Regel ab. Die zur Verbesserung der Standigkeit von Ledern eingesetzten Nachgerbstoffe führen gemäß Stand der Technik zu schweren Ledern. Eine Gewichtseinsparung ist beispielsweise bei Autopolsterledern oder auch Ledern für Flugzeugsitze, aber auch bei Schuhoberledern von Interesse.

**[0008]** Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es nun, Leder bereitzustellen, die die genannten Nachteile nicht aufweisen und insbesondere eine vollständig mit Mikrohohlkugeln gefüllte Faserstruktur aufweisen, die zu einer hohen Volumenzunahme des Leders von insbesondere mehr als 50 Gew.-%, bezogen auf die Ausgangsstärke des Substrats (Bezugspunkt ist bei der Lederherstellung die Falzstärke des eingesetzten wet blue) führt und den Ledern trotz der verminderten Dichte durch die Einlagerung der Mikrohohlkugeln eine erhöhte Zugfestigkeit sowie eine hohe Weichheit und geringe Losnarbigkeit verleiht. Zur Sortimentsverbesserung und Verbesserung der Flächenausbeute bei der Lederherstellung (cutting yield) ist es weiterhin erwünscht, auch sehr dünne Spalte, zum Beispiel mit einer Dicke unter 1 mm, zu verwenden und daraus Leder herzustellen, die auch für hochwertige Automobile Leder geeignet sind.

**[0009]** Es wurde nun ein Verfahren zum Nachgerben von Leder gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man

a) ein gegerbtes Leder in wässriger Flotte in Gegenwart von mit Treibmittel gefüllten Mikrohohlkugeln behandelt,

b) das nach a) erhaltene Leder nach ggf. weiteren Nachgerbschritten trocknet und

c1) mit 80 bis 120 °C heißem Wasserdampf oder

c2) mit einer Infrarotstrahlung mit einer Wellenlänge von 0,7 bis 100 µm behandelt,

wobei sich zu einem Zeitpunkt nach dem Trockenschritt b) noch ein Zurichschritt b1)

und/oder ein Millschritt b2) anschließen kann.

**[0010]** Der Zeitpunkt der optionalen Schritte b1) und b2) ist nach dem Trockenschritt b). Das heißt, dass dies auch nach dem Expansionsschritt c) sein kann. Unter Zurichtungsschritt b1) wird in diesem Zusammenhang die Auftragung einer Zurichtschicht (Grundierung) als auch die nachträgliche Auftragung eines Topcoats verstanden. Dies müssen jedoch nicht zwingend unmittelbar aufeinander folgende Schritte sein. Zwischen der Auftragung der Grundierung und dem Topcoat können auch ggf. ein Millingschritt b2) und/oder ein Expansionsschritt c) liegen.

**[0011]** Das bei der Nachgerbung im Schritt a) eingesetzte gegerbte Leder umfasst sowohl ein voll gegerbtes Leder (also ein Leder, dessen Schrumpftemperatur sich nicht weiter erhöhen lässt) als auch ein vorgegerbtes Leder (also ein Leder dessen Schrumpftemperatur sich durch weiteres Gerben noch erhöhen lässt). Als solches kann beispielsweise Chrom-gegerbtes (wet blue), chromfrei vor- und nachgegerbtes sowie vegetabil vorgegerbtes Leder eingesetzt werden. Bevorzugt ist mineralgerbstoffhaltiges oder mineralgerbstofffreies Leder

**[0012]** Dabei kann zur Gerbung die Haut von Tieren, wie z.B. Rind, Schwein, Ziege, Schaf, Pferd, Känguru, Yak, Wasserbüffel, Zebu und verwandten Tierarten eingesetzt werden. Bevorzugt ist Rindsleder. Das Verfahren eignet sich auch zur Verbesserung von Sortimenten, die histologisch bedingt eine sehr lose Faserstruktur aufweisen.

**[0013]** Das eingesetzte gegerbte Leder besitzt vorzugsweise eine Schrumpftemperatur von 65 bis 105°C, vorzugsweise 90 bis 102°C. Leder mit geringer Schrumpftemperatur werden vorzugsweise dann eingesetzt, wenn ein Teil des Gerbstoffes wie beispielsweise der Chromgerbstoff zur weiteren Erhöhung der Schrumpftemperatur im Nachgerbschritt eingesetzt wird.

**[0014]** Das eingesetzte gegerbte (also auch das vorgegerbte) Leder wird vorzugsweise auf eine gewünschte Dicke gefalzt und in eine in einer Gerberei übliche Apparatur gegeben, wobei als übliche Aggregate in der Gerberei das Fass (um eine Achse rotierende geschlossene Trommel, die z.B. aus Holz oder Edelstahl gefertigt ist), Mischer (Aussehen ähnlich eines Betonmischers auf einem Lastkraftwagen) oder Y-Fass (Fass mit einer im Fass befindlichen Y-Unterteilung) verwendet werden.

**[0015]** Die Falzstärke des eingesetzten gegerbten Leders ist vorzugsweise größer als 0,5 mm, insbesondere von 0,8 bis 5,0 mm.

**[0016]** Die Mikrohohlkugeln enthalten als Treibmittel vorzugsweise eine Flüssigkeit die einen Siedepunkt besitzt, der nicht über der Erweichungstemperatur der Schale der Mikrohohlkugeln liegt. Insbesondere geeignet sind Kohlenwasserstoffe wie n-Butan, Isobutan, n-Pentan, Neopentan, Isopentan, Hexan, Isohexan, Heptan, Octan, Cyclopentan, Cyclopenten, Penten-1, Hexen-1 usw. Ganz besonders bevorzugt sind Kohlenwasserstoffe, die einen Siedepunkt von kleiner 60°C bei Normaldruck besitzen. Besonders bevorzugte Treibmittel-Flüssigkeit im Innern der Mikrohohlkugeln ist Isobutan. Chlor oder fluorhaltige Verbindungen sind ebenfalls möglich, jedoch nicht bevorzugt. Es ist auch möglich, Treibmittel zu verwenden, die bei Erhöhung der Temperatur in situ generiert werden, zum Beispiel durch chemische Reaktionen, insbesondere durch Bildung von Gasen: Solche Treibmittel sind beispielsweise als Polymerisationsstarter bekannte Azoinitiatoren (wie 2,2'-Azobisisobutyronitril, AIBN), Wasserstoffperoxid, Persulfate, Percarbonate, oder CO<sub>2</sub> absplittende Verbindungen wie Carbonate oder Hydrogencarbonate. Das Treibmittel beträgt in der Regel 1 bis 40 Gew.-% des Gesamtgewichtes der Mikrohohlkugeln.

**[0017]** Als Mikrohohlkugeln kommen vor allem solche mit einem Durchmesser von 1 bis 200 µm vorzugsweise von 1 bis 80 µm in Frage, besonders bevorzugt 5 bis 40 µm.

**[0018]** Die Mikrohohlkugeln besitzen eine Hülle und einen Innenraum. Die Hülle ist vorzugsweise aus einem organischen Polymer oder Copolymer aufgebaut. Als Monomere zum Aufbau der Schale der Mikrohohlkugeln eignen sich insbesondere, Nitrilgruppen enthaltende Monomere wie Acrylnitril, Methacrylnitril, Fumaronitril, Crotononitril, Acrylsäureester oder Methacrylsäureester wie Ethylacrylat, Methylacrylat, Methylmethacrylat, Isobornylmethacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Vinylhalogenide wie Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Vinylester wie Vinylacetat, Vinylformiat, Styrol und substituierte Styrol-Verbindungen. Es ist auch vorteilhaft, beim Aufbau der Hülle mehrfach ungesättigte Verbindungen einzusetzen, die als Vernetzer dienen. Die Menge solcher Vernetzer beträgt üblicherweise 0,1 bis 2 Gew.-% bezogen auf die Summe aller Comonomeren. Geeignete mehrfach ungesättigte Verbindungen sind beispielsweise Allylmethacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Diethylenglykoldimethacrylat, Triethylenglykoldimethacrylat, Polyethylenglykoldimethacrylat, Trimethylolpropantrimethacrylat, Pentaerythrittetramethacrylat, Bis(methacryloyloxymethyl)-tricyclodecan sowie die entsprechenden Diacrylate, Divinylbenzol usw..

**[0019]** Besonders bevorzugt sind Polymerisate und Copolymerisate, die aus Vinylidenchlorid, Acrylnitril und (Meth)Acrylmonomeren aufgebaut sind sowie Mischungen daraus. Auch Polyurethane bzw. Polyurethanharstoffe kommen als Wandmaterial in Betracht.

**[0020]** Besonders bevorzugt besteht die dünne Hülle aus einem Co-Polymer zu mehr als 75 % aus Polyvinylidenchlorid und zu weniger als 25 % aus Polyacrylnitril.

Im Innenraum befindet sich vorzugsweise eine Flüssigkeit, die einen Siedepunkt von kleiner als 60°C besitzt. Als bevorzugtes Treibmittel wird Isobutan verwendet.

**[0021]** Mikrohohlkugeln sind im Handel erhältlich. Als beispielhafte Mikrohohlkugeln seien die Expancel®-Mikrohohlkugeln der Firma Akzo genannt.

**[0022]** Dabei unterscheidet man unexpandierte und expandierte Mikrohohlkugeln.

**[0023]** Die expandierten Kapseln sind vorzugsweise solche, die aus den unexpandierten Kapseln nach einer Wärmebehandlung erhalten werden und sich durch eine weitere Wärmebehandlung nicht wesentlich weiter expandieren lassen, ohne zerstört zu werden. Der bevorzugte Durchmesser der unexpandierten Mikrohohlkugeln, beträgt 1 bis 80 µm, vorzugsweise 5 bis 40 µm. Der bevorzugte Durchmesser für die expandierten Kapseln beträgt 10 bis 160 µm, insbesondere 15 bis 80 µm.

**[0024]** Bevorzugt werden Mikrohohlkugeln eingesetzt, die expandiert werden können, wobei der Startpunkt der Expansion im Temperaturbereich von 30 bis 130°C, insbesondere bei 65 bis 100°C liegt.

**[0025]** Die Mikrohohlkugeln werden vorzugsweise in einer Menge von 0,5 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 15 Gew.-%, insbesondere 2 bis 8 Gew.-%, bezogen auf Falzgewicht, eingesetzt.

**[0026]** Der Schritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird in wässriger Flotte durchgeführt, wobei das Flottenverhältnis (Leder zu Wasser) vorzugsweise von 0 bis 1000 Gew. % (bezogen auf Falzgewicht) beträgt.

**[0027]** Schritt a) erfolgt dabei vorzugsweise bei einer Temperatur von 20 bis 70°C, insbesondere bei 30 bis 60 °C. Bevorzugt wird bei einem pH-Wert von 2,0 bis 10,0 gearbeitet. Ganz besonders bevorzugt für den Nachgerbschritt a) ist der pH-Bereich von 3 bis 8.

**[0028]** Neben den Mikrohohlkugeln können auch weitere für die Nachgerbung übliche Zusätze in Schritt a) mit verwendet werden. Als solche sind z.B. Farbstoffe, synthetische Gerbstoffe, Harzgerbstoffe, vegetabile Gerbstoffe, Polymergerbstoffe auf Basis von Acrylat-Copolymeren, weichmachende Nachgerbstoffe auf Basis von Polyamidcarbonsäuren (wie zum Beispiel LEVOTAN® L) oder auf Basis von Estern von Polycarbonsäuren und linearen oder verzweigten Polyetherpolyolen, Fettungsmittel, sowie Chrom-, Aluminium- oder Zirkonium-Verbindungen zu nennen. Bindemittel, also filmbildende Polymere, können ebenfalls eingesetzt werden, sind aber nicht bevorzugt. Geeignete Bindemittel sind beispielsweise natürliche Kaseine, Butadien-Copolymerisate, (Meth)Acrylat-Polymerisate (sogenannte Polyacrylate) oder Polyurethane. Bevorzugt beträgt der Gehalt an Bindemitteln weniger als 5 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 2 Gew.-%, bezogen auf das Falzgewicht.

**[0029]** Bevorzugt werden die Mikrohohlkugeln als Feststoff oder in Form einer wässrigen Suspension (Slurry) im Nachgerbschritt a) zugegeben. Besonders bevorzugt ist eine Mischung enthaltend Mikrohohlkugeln und einen Chromgerbstoff und/oder einen synthetischen Nachgerbstoff. Eine solche Mischung enthält vorzugs-

weise

A) 1,0 bis 20 Gew.-% Mikrohohlkugeln, die ein Treibmittel, insbesondere eine Flüssigkeit mit einem Siedepunkt bei Normaldruck von kleiner 60 °C enthalten, und

B) 1,0 bis 20,0 Gew.-% Chromgerbstoff, und /oder

C) 1,0 bis 20,0 Gew.-% synthetische Gerbstoffe.

**[0030]** Geeignete Chromgerbstoffe sind beispielsweise Chromsulfat-Gerbstoffe und Komplex-Chromgerbstoffe mit maskierenden / puffernden Zusätzen.

**[0031]** Als weitere Bestandteile können die oben genannten für den Nachgerbschritt angegebenen Zusätze und Wasser enthalten sein.

**[0032]** Geeignete synthetische Gerbstoffe sind beispielsweise die dem Fachmann an sich bekannten Kondensationsprodukte auf Basis von aromatischen Verbindungen wie Phenol, Naphthalin, Ditolyether, Phenolsulfonsäure, Naphthalinsulfonsäure, Ditolyethersulfonsäure, Dihydroxydiphenylsulfon und Formaldehyd, wobei weitere gegenüber Formaldehyd reaktive Verbindungen wie Harnstoff oder substituierter Harnstoff als Rohstoffe eingesetzt werden können.

**[0033]** Es ist besonders bevorzugt, die Mikrohohlkugeln in einer wässrigen Formulierung als Slurry einzusetzen, die außerdem die oben angegebenen Hilfsmittel, insbesondere Chromsulfat und / oder synthetischen Gerbstoff und ggf. weitere Hilfsmittel enthalten.

**[0034]** Hilfsmittel sind zum Beispiel übliche Produkte für die Nachgerbung wie Basen und Säuren, Farbstoffe, Fettlicker, Hydrophobiermittel. Solche Produkte sind handelsüblich und dem Fachmann an sich bekannt.

**[0035]** Die Laufzeit im Fass zur Anwendung der Mikrohohlkugeln beträgt vorzugsweise 10 bis 200 Minuten, wobei die Mikrohohlkugeln in den Lederquerschnitt penetrieren und die Poren im Fasergeflecht zu mehr als 90% ausfüllen. Insbesondere dringen die Mikrohohlkugeln bis direkt unter die Narbenschicht in das Leder ein.

**[0036]** Im Anschluss an den Nachgerbschritt a), bei dem die Mikrohohlkugeln appliziert werden, können sich vorzugsweise weitere zur Nachgerbung zählende Schritte wie bspw. eine Neutralisation, ggf. eine Nachgerbung mit synthetischen, vegetabilen Nachgerbstoffen oder den oben genannten Polymergerbstoffen anschließen, ggf. gefolgt von einer Färbung, Fettung und einer abschließenden Fixierung vorzugsweise mit Ameisensäure. Weiterhin ist eine Oberflächenfärbung mit erneuter Fixierung, vorzugsweise mit Ameisensäure möglich.

**[0037]** Nach Abschluss dieser zur Nachgerbung zählenden Arbeitsvorgänge im Fass werden die Leder üblicherweise durch einen mechanischen Entwässerungsvorgang auf die verschiedenen Trocknungsmethoden wie z.B. Klammer-, Vakuum- und Hängetrocknung vorbereitet und die Trocknung durchgeführt.

**[0038]** Die Trocknung im Sinne von Schritt b) des er-

findungsgemäßen Verfahrens erfolgt im allgemeinen bei einer Temperatur von 30 bis 70°C. Dabei wird das Leder vorzugsweise bis auf einen relativen Feuchtegehalt von 8 bis 50 Gew.-%, insbesondere von 8 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise von 10 bis 20 Gew.-% getrocknet. Die getrockneten Leder werden vorzugsweise klimatisiert und gestollt. Vor der Expansion der Mikrokapseln sollten die Leder jeweils eine relative Lederfeuchte von 8 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 20 Gew.-% relative Lederfeuchte haben oder ggf. durch Anfeuchten oder Klimatisieren in einer entsprechenden Klimatisierungskammer auf den entsprechenden Wassergehalt eingestellt werden. Für den Fall einer nachfolgenden Infrarotbehandlung beträgt die Lederfeuchte bevorzugt 20 bis 50 Gew.-%.

**[0039]** Für den Fall, dass auf das nach Schritt a) erhaltene getrocknete Leder zusätzlich in einem separaten Schritt b1) eine Zurichtung aufgebracht werden soll, kann jetzt eine in der Zurichttechnik übliche Grundierungsformulierung mit den üblichen Auftragstechniken, vorzugsweise durch Spritzen, in der üblichen Menge auf das Crustleder aufgetragen, anschließend getrocknet und geprägt werden. Anschließend wird eine in der Zurichttechnik übliche Topcoat-Formulierung auf das grundierte und geprägte Leder aufgetragen und anschließend getrocknet.

**[0040]** Die zur Herstellung der Grundier- und Topcoatformulierungen üblichen Produkte wie Binder, Vernetzer, Pigmente, Verlaufshilfsmittel, Additive usw. sind dem Fachmann an sich bekannt und handelsübliche Produkte.

**[0041]** Für den Fall, dass die Leder in einem zusätzlichen Schritt b2) gemillt werden, werden die Leder vorzugsweise unter üblichen Bedingungen, die dem Fachmann allgemein bekannt sind, in ein Millfaß transferiert und bis zum Erreichen der gewünschten optischen und haptischen Eigenschaften gemillt. Der Millprozeß wird üblicherweise mit dem Crustleder, mit dem grundierten Leder oder dem grundierten und geprägten / gebügelten Leder oder auch mit dem bereits mit einem Topcoat versehenen zugerichteten Fertiglleder durchgeführt.

**[0042]** Die Expansion der im Leder eingebetteten Mikrohohlkugeln wird im erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise im Stadium des Crustleders (nach Schritt b), nach Applikation der Grundierung (nach b1) oder nach Applikation des Topcoats (nach b1) durchgeführt. Auch eine stufenweise Expansion an mehreren Stellen ist möglich.

**[0043]** Wenn keine Zurichtung aufgebracht wird, wird die Expansion vorzugsweise nach Schritt b) auf der Stufe des Crustleders durchgeführt.

**[0044]** Wenn das Leder gemillt werden soll (Schritt b2), erfolgt die Expansion vor oder nach dem Millprozeß, besonders bevorzugt aber nach dem Millen.

**[0045]** Wenn auf das Leder eine Zurichtung aufgebracht wird (Schritt b1) und das Leder zusätzlich einem Millprozeß unterzogen wird (Schritt b2), erfolgt der Millprozeß vorzugsweise nach der Nachgerbung auf der Stu-

fe des Crustleders oder auf der Stufe des grundierten., ggf. geprägten / gebügelten Leders. In diesen Fällen wird die Expansion der Mikrohohlkugeln besonders bevorzugt entweder direkt nach dem Millen des Crustleders oder aber nach Abschluss der Zurichtschritte (b1) als letzter Schritt durchgeführt.

**[0046]** Zur anschließenden Expansion der Mikrohohlkugeln in Schritt c) wird das Leder für den Fall c1) mit Wasserdampf einer Temperatur von 80 bis 120 °C, vorzugsweise von 80 bis 100 °C behandelt. Optimale Werte werden erzielt, wenn der Wasserdampf in einem Zeitraum von weniger als 7 Sekunden, vorzugsweise von weniger als 3 Sekunden, auf das nachgegerbte Leder einwirkt. Es hat sich gezeigt, dass ein derartiger Wasserdampf, wenn er drucklos oder nahezu drucklos - also entspannt, vorzugsweise unter einem Überdruck von weniger als 0,1 bar, kurzfristig auf das mit Mikrohohlkugeln nachgegerbte Leder auftrifft, spontan die Expansion der Mikrohohlkugeln bewirkt, ohne dass hierdurch die Eigenschaften des Leders nachteilig beeinflusst werden. Das Leder wird vorzugsweise von dem heißen Wasserdampf penetriert. Dem Leder wird bei dieser Vorgangsweise keine Feuchtigkeit entzogen, sondern vielmehr zugeführt, wodurch ein Verhärten und Schrumpfen des Leders verhindert wird. Die so expandierten Mikrohohlkugeln sind auch besser ausgebildet als jene, die durch Anwendung von Druck und Wärme oder durch Heißluftbehandlung bei den bekannten Verfahren entstehen, und werden vor allem bei einer Anwendung von entspanntem Wasserdampf in der angegebenen Weise nicht zerstört. Bei der Anwendung von Wasserdampf, der kein Wasser enthält, sondern zu 100 % als Dampf vorliegt, ist die Gefahr der Zerstörung der Mikrohohlkugeln durch Überhitzung sehr hoch und das Leder kann schrumpfen. In diesen Fällen wäre die Zunahme des Ledervolumens deutlich geringer und das Leder bezüglich des Griffs und der Wasseraufnahme nicht optimal.

**[0047]** Zweckmäßig weist die Wasserdampfeinrichtung zur Erzeugung des heißen Wasserdampfes (Heißdampfes) zumindest einen Heißdampfbehälter auf, der mit gegen die Lederoberfläche gerichteten Heißdampfaustrittsöffnungen, insbesondere mit Austrittsdüsen oder -schlitzen, in Verbindung steht, über dessen Öffnungen der Heißdampf dem Leder von der Narben- und / oder der Fleischseite zugeführt wird. Bei einer zweckmäßigen Ausführung besteht der Heißdampfbehälter aus zumindest einem Rohr mit rundem oder eckigem Querschnitt, das mit den Heißdampfaustrittsöffnungen versehen ist. Es hat sich dabei als vorteilhaft erwiesen, wenn dieses Rohr mäanderförmig ausgebildet ist, wobei vorzugsweise die einzelnen Abschnitte quer zur Transportrichtung des Leders (d.h. der Laufrichtung des Transportbandes, mit dessen Hilfe das Leder an den Heißdampfaustrittsöffnungen im Herstellungsprozess vorbei bewegt wird) verlaufen, und mit seinen beiden Enden an eine Heißdampfquelle angeschlossen ist, so dass der Dampf im Rohr im Kreislauf zirkuliert und damit ein Abkühlen verhindert wird. Es genügt hierbei im

Rohr ein geringer Dampfdruck von weniger als 5 bar, vorzugsweise weniger als 2 bar.

**[0048]** Es ist auch möglich, die Heißdampfvorrichtung beweglich zu halten und gegenüber der Lederoberfläche entsprechend zu bewegen, wobei die Bewegungsrichtung geradlinig, kreisförmig, elliptisch oder in einer Schwingbewegung erfolgen kann, mit der Maßgabe dass die Austrittsöffnungen nicht mit der Lederoberfläche in direkten Kontakt kommen. Es sind auch Kombinationen der Bewegungen vorteilhaft.

**[0049]** Vorteilhaft ist es, wenn im Heißdampfbehälter, vorzugsweise in einer Wand desselben, und zwar insbesondere in der die Heißdampfaustrittsöffnungen umgebenden Wand, eine Wärmequelle vorgesehen ist. Diese Wärmequelle reduziert, wenn durch sie die Temperatur in der Umgebung der Heißdampfaustrittsöffnungen niedriger ist als die Heißdampf Temperatur, eine Kondenswasserbildung.

**[0050]** Es kann aber diese Wärmequelle auch dazu benutzt werden, den Heißdampf erst im Heißdampfbehälter zu bilden, wenn nämlich diesem Heißdampfbehälter zunächst nur Wasser zugeführt wird und der Heißdampf aus diesem Wasser in situ durch Wärmezufuhr gebildet wird.

**[0051]** Die Wärmequelle kann aus elektrischen Heizdrähten bestehen, die beispielsweise in die Wand des Heißdampfbehälters eingebettet sind, oder von erhitztem Öl durchströmten Rohren gebildet sein, welche bei Bildung des Heißdampfes erst im Heißdampfbehälter im Inneren desselben in Form von Heizschlangen vorgesehen sein können.

**[0052]** Es kann aber auch eine Anordnung vorgesehen sein, bei welcher die Heißdampfeinrichtung als ein die Transporteinrichtung umschließender Heißdampfbehälter ausgebildet ist, dem Heißdampf über eine Heißdampfquelle zugeführt wird, oder in welchem der Heißdampf in situ gebildet wird, so dass das auf der Transporteinrichtung befindliche Leder während der Weiterbewegung in diesem Heißdampfbehälter mit dem in diesem befindenden Heißdampf beaufschlagt wird. Zweckmäßig ist hierbei die Heißdampfeinrichtung einer das Leder abstützenden, umlaufenden Transporteinrichtung benachbart angeordnet, so dass das sich an der Heißdampfeinrichtung vorbeibewegende Leder kontinuierlich mit dem Heißdampf beaufschlagt wird.

**[0053]** Es ist aber erfindungsgemäß auch möglich, den Heißdampf erst unmittelbar an der Oberfläche des Leders zu bilden. In diesem Fall weist die Heißdampfeinrichtung zumindest einen Warmwasser- oder Nassdampfbehälter, der mit gegen das Leder gerichteten Austrittsöffnungen in Verbindung steht, und eine in Transportrichtung gesehen, nach dem Warmwasser- oder Nassdampfbehälter angeordnete Wärmezufuhreinrichtung auf. Das Warmwasser oder der Nassdampf benetzt dabei zunächst die Oberfläche des Leders und wird in der Folge durch die Wärmezufuhreinrichtung in Heißdampf umgewandelt, wodurch sich im wesentlichen der gleiche Effekt wie bei einer unmittelbaren Zufuhr von

Heißdampf ergibt. Der Energieaufwand ist in diesem Fall allerdings größer als bei einer direkten Zufuhr von Heißdampf. Als Wärmezufuhreinrichtung eignet sich beispielsweise ein Infrarotstrahler, und zwar vorzugsweise ein Infrarotdunkelstrahler.

**[0054]** Bevorzugt ist die Heißdampfvorrichtung aus DE 20 2006 005 330 U1, insbesondere aus Fig. 3 sowie deren Einbau in einer der dort beschriebenen Anlage, deren Offenbarung auch Gegenstand dieser Anmeldung sein sollen. Natürlich sind die Auftragsaggregate für die Kunststoffdispersionen für den Zweck des erfindungsgemäßen Verfahrens nicht erforderlich.

**[0055]** Bei der anschließenden Expansion der Mikrohohlkugeln in Schritt c) wird das Leder für den Fall c2) mit einer Infrarotstrahlung mit einer Wellenlänge von 0,7 bis 100  $\mu\text{m}$ , insbesondere mit einer Infrarotdunkelstrahlung einer Wellenlänge von 2 bis 10  $\mu\text{m}$  behandelt. Bevorzugt wird dabei ein Abstand zwischen der Lederoberfläche (Narben oder Fleischseite) und der Strahlfläche des IR-Strahlers von 45 bis 220 mm eingehalten.

**[0056]** Vorzugsweise erfolgt die Behandlung während einer Zeitdauer von weniger als 30 sec., vorzugsweise weniger als 20 sec. Das Leder wird vorzugsweise auf eine Temperatur von 90 bis 115 °C erhitzt.

**[0057]** Die Verwendung eines derartigen IR-Strahlers bewirkt, dass durch gleichmäßige Wärmezufuhr in allen Bereichen des Leders, und zwar auch in den tieferen Bereichen, die Expansion der Mikrohohlkugeln erfolgt und auch in diesen Bereichen eine Schaumstruktur entsteht, die keinem Schrumpfvorgang unterworfen ist. Vorzugsweise ist der IR-Strahler als Flächenstrahler ausgebildet. Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, wenn der Infrarotstrahler, in Transportrichtung des Leders gesehen, nach einem vom Leder durchlaufenen Trockentunnel vorgesehen ist, so dass das mit Mikrohohlkugeln gefüllte Leder bereits getrocknet ist und bereits eine Temperatur von 65 bis 80 °C aufweist. In diesem Fall kann eine Erwärmung mittels Infrarotstrahlung auf eine Temperatur von 105 °C in weniger als 12 sec. erfolgen.

**[0058]** Vorteile:

Die so erhaltenen Leder besitzen eine uniforme Dicke, eine verbesserte Zugfestigkeit, gleichmäßigere Dichte durch selektive, besonders ausgeprägte Füllung der losen Bereiche im gesamten Lederquerschnitt. Gleichzeitig ist die Weichheit der Leder verbessert gegenüber einer Expansion unter Druck und die Losnarbigkeit deutlich geringer. Es ist weiterhin möglich, Narbenfehler sowie die Hohlräume der Haarwurzelscheide soweit mittels dieses Verfahrens und unter Verwendung der entsprechenden Mikrohohlkugeldurchmesser erreichbar, fast völlig zu füllen. Es ist daher möglich, auch minderwertige Rohware, insbesondere solche mit vielen Fehlern in der Narbenschicht, zu einem hochwertigen Leder zu verarbeiten, ohne dass separate Prozessschritte in der Lederherstellung erforderlich sind. Besonderes Merkmal der Leder ist, dass die großen Hohlräume

die mittels dieses Verfahrens und unter Verwendung der entsprechenden Mikrohohlkugeldurchmesser erreichbar sind, zu mehr als 90 % mit Mikrohohlkugeln gefüllt sind und diese durch die Expansion dauerhaft im Substrat verankert sind.

**[0059]** Wasserdampfdurchlässigkeit und Wasseraufnahme der erfindungsgemäß hergestellten Leder sind deutlich verbessert. Insbesondere die Dichte der Leder ist bedingt durch die hohe Volumenzunahme drastisch vermindert. Die erfindungsgemäß hergestellten Leder verfügen über eine verbesserte Zugfestigkeit im Vergleich zur Kontrolle ohne Mikrohohlkugeln bzw. Ledern, bei denen die Mikrohohlkugeln nicht bis unter die Narbenschicht vordringen und von anderen abgedeckt nur unvollständig expandiert werden.

**[0060]** Die Erfindung betrifft weiterhin nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältliche Leder.

**[0061]** Das Leder enthält in das Fasergeflecht eingelagerte expandierte Mikrohohlkugeln und weist eine gegenüber einem unbehandelten Leder verbesserte Zugfestigkeit trotz der geringeren Dichte auf. Die statische Wasseraufnahme (bestimmt nach der Kubelka-Methode: mittels Einbringen einer Lederprobe in ein Wasserbad für eine definierte Zeitspanne, zum Beispiel von 2, 8 und/oder 24 Stunden und Bestimmung der Gewichtszunahme in %) ist deutlich reduziert, was einen beträchtlichen Vorteil darstellt.

**[0062]** Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung des erfindungsgemäßen Leders insbesondere als geschliffenes oder vollnarbiges Leder oder als Spaltleder, für Auto-, Möbel-, Handschuh-, Taschen- und Oberlederartikel.

**[0063]** Der Einsatz für Lederfasermaterial, welches eine Mischung von chromfreien bzw. chromhaltigen Lederfasern, Farbstoffen, synthetischen oder vegetabile Gerbstoffen und Bindemittel wie z.B. Butadien- und Acrylaten enthält, ist auch möglich.

**[0064]** Die Erfindung betrifft weiterhin eine Mischung, enthaltend

A) 1 bis 20 Gew.-% Mikrohohlkugeln, die ein Treibmittel, insbesondere eine Flüssigkeit mit einem Siedepunkt bei Normaldruck von kleiner 60 °C enthalten, und

B) 1 bis 20 Gew.-% eines Chromgerbstoffs, vorzugsweise eines basischen Chromsulfats.

**[0065]** Die bevorzugten Ausführungsformen für die Mikrohohlkugeln, Treibmittel und Chromgerbstoffe sind die oben genannten.

**[0066]** Die Erfindung betrifft weiterhin eine Mischung enthaltend

A) Mikrohohlkugeln, die ein Treibmittel, insbesondere eine Flüssigkeit mit einem Siedepunkt bei Normaldruck von kleiner 60 °C enthalten und

B) einen Neutralisationsgerbstoff.

**[0067]** Beide erfindungsgemäße Mischungen enthalten vorzugsweise weniger als 5 Gew.-%, insbesondere weniger als 2 Gew.-% eines Binders.

**[0068]** Besonders bevorzugt sind Chromgerbstoffe, die als Pulver oder in flüssiger Form eingesetzt werden können, insbesondere basische Chromsulfate mit einer Basizität zwischen 20 und 70% und einem

**[0069]** Chromgehalt, bestimmt als  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , zwischen 10 und 40 %. Beispielhaft genannt seien Gerbstoffe wie CHROMOSAL® B, CHROMOSAL® B flüssig (Lanxess Deutschland GmbH).

**[0070]** Neutralisationsgerbstoffe sind vorzugsweise aromatische Verbindungen wie phenolische Sulfonsäuren oder Naphthalinsulfonsäure oder deren Kondensationsprodukte mit Formaldehyd, sowie deren Gemische mit Carbonsäuren, Dicarbonsäuren und Polycarbonsäuren, wobei diese Produkte über puffernde Eigenschaften verfügen und in der Nachgerbung eingesetzt werden und wobei durch deren neutralisierende Wirkung auf den gesamten Lederquerschnitt beispielsweise besonders egale Färbungen ermöglicht werden. Weiterhin können anteilig Polymernachgerbstoffe auf Basis von modifizierten Polyamidcarbonsäuren mit weichmachenden sowie füllenden Eigenschaften oder weichmachende und / oder füllende Polymernachgerbstoffe auf Polyacrylatbasis verwendet werden. Solche Produkte sind handelsüblich und dem Fachmann bekannt. Beispielsweise seien als geeignete Nachgerbstoffe TANIGAN® PAK-N, TANIGAN® PR, TANIGAN® SR, TANIGAN® PAK, LEVOTAN® L, LEVOTAN® C, LUBRITAN® GX, LUBRITAN® AS, LUBRITAN® TG usw. (Lanxess Deutschland GmbH) genannt.

**[0071]** Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung der erfindungsgemäßen Mischung zum Nachgerben von Leder.

**[0072]** Eine mögliche Zurichtung kann bereits vor, während oder nach der Expansion erfolgen.

**[0073]** Ein möglicher Millprozeß kann bereits vor, während oder nach der Expansion erfolgen. Besonders bevorzugt ist es, den Millprozeß vor der Expansion durchzuführen.

**[0074]** Überraschenderweise zeigt sich, dass die Leder auch ohne weitere Prozessschritte wie beispielsweise ein Abschleifen der Oberfläche bei Narbenfehlern einen gleichmäßigen Aspekt aufweisen und auch höchsten Anforderungen an die Echtheiten genügen. Weiterhin überraschend ist, dass eine nahezu vollständige Füllung aller erreichbaren Hohlräume, insbesondere von mehr als 90% erfolgt. Der Anteil der mit Mikrohohlkugeln ausgefüllten Hohlräume kann durch die Einsatzmenge in Kombination mit den Bedingungen für die Expansion gesteuert werden. Dabei ist das erfindungsgemäße Verfahren dazu geeignet, auch minderwertige Rohware in elegante, gleichmäßige Lederoberflächen zu verwandeln, da die losen Partien des Hautmaterials besonders stark gefüllt werden bzw. eine stärkere Expansion der

Mikrohohlkugeln erfahren als die Partien mit enger beieinander liegenden Fasern. Das erfindungsgemäße Verfahren ist einfach und kommt mit einem Minimum an Chemikalien aus. Es werden damit standige, aber dennoch weiche Leder mit höherem Volumen zugänglich gemacht, die bei geringerer Dichte überraschend eine verbesserte Zugfestigkeit aufweisen. Die Wasseraufnahme der Leder ist vermindert, was einen erheblichen Vorteil bringt und auch hydrophobierte Leder, beispielsweise Schuhoberleder, aus Rohware, die sonst für diesen Zweck völlig ungeeignet wäre, zugänglich macht. Die Volumenzunahme lässt sich über die Einsatzmenge und den Typ der Mikrohohlkugeln, die mitverwendeten Hilfsmittel B) und C) sowie die Expansionsbedingungen der Mikrohohlkugeln steuern.

**[0075]** Für den Fall, dass eine Zurichtung als Arbeitsschritt b1) erfolgt, kann die nachfolgende Expansion der Mikrohohlkugeln vor, während oder nach dem Zurichten durchgeführt werden. Bevorzugt ist es, den Zurichtprozess vor oder nach der Expansion der Mikrohohlkugeln durchzuführen. Die optischen Eigenschaften der Oberfläche lassen sich durch die Art der Expansion beeinflussen.

**[0076]** Für den Fall, dass ein Millprozeß als Arbeitsschritt b2) erfolgt, kann die nachfolgende Expansion der Mikrohohlkugeln vor, während oder nach dem Millen durchgeführt werden. Bevorzugt ist es, den Millprozess vor der Expansion der Mikrohohlkugeln durchzuführen. Die optischen Eigenschaften der Oberfläche lassen sich durch die Art die Expansion beeinflussen. Insbesondere können je nachdem, ob die Energiezufuhr zur Expansion von der Narbenseite oder der Fleischseite her erfolgt, unterschiedliche Ergebnisse erzielt werden. Insbesondere der optische Eindruck, zum Beispiel ob eine rauhe oder eine glatte Oberfläche gebildet wird, kann bei dem erfindungsgemäßen Verfahren durch die Art der Expansion beeinflusst werden. Bei der Expansion gemäß Schritt c1) von der Fleischseite her wird zum Beispiel eine rauhe, mikrostrukturierte Oberfläche erzielt. Bei der Expansion gemäß Schritt c1) von der Narbenseite her wird in der Regel eine sehr glatte Oberfläche erhalten.

**[0077]** Überraschend wurde gefunden, dass es besonders vorteilhaft ist, die optionalen Schritte b1) und b2), miteinander zu kombinieren. Es wurde weiter gefunden, dass insbesondere in dieser Ausführungsform die Arbeitsweise zur Expansion der Mikrohohlkugeln einen Einfluß auf die Eigenschaften des erhaltenen Leders hat. Insbesondere kann bei einem mit der Fleischseite der Expansionsvorrichtung (d.h. der oben beschriebene Dampfvorrichtung oder dem IR Strahler) ausgesetzten Leder eine rauhe Oberfläche erzeugt werden. Erfolgt dagegen die Expansion von der Narbenseite, indem zur Expansion das Leder mit der Narbenseite der genannten Dampfvorrichtung zugekehrt ist, wird in der Regel eine glatte Oberfläche erzeugt.

**[0078]** In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist es weiterhin möglich, die Expansion nach dem Prägen und Millen der grundierten Leder durchzuführen

und die so erhaltenen Leder mit einem Schlussfinish als Topcoat zu versehen, wobei der erreichte optische Effekt permanent fixiert wird.

**[0079]** Besonders bevorzugt ist weiterhin eine Ausführungsform, bei der sich nach Nachgerbung und Trocknung (Schritt b) ein Millprozess b2) anschließt und das Leder anschließend gemäß Schritt c1) oder c2) expandiert wird. Gegebenenfalls kann als Schlussfinish zur Verbesserung der Echtheiten noch eine geringe Menge eines Topcoats gespritzt werden.

**[0080]** Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es auch möglich, die Oberflächenstruktur und Rauigkeit durch Einsatzmengen der Mikrohohlkugeln im Nassbereich zu steuern. Für den Effekt ist es jedoch besonders vorteilhaft die Hohlräume in der Faserstruktur im Nachgerbschritt a) möglichst gleichmäßig und möglichst vollständig mit Mikrohohlkugeln zu füllen.

#### **Beispiel 1** (erfindungsgemäß):

**[0081]** Eine halbe Rindhaut (wet blue) wurde auf eine Dicke von 1,2 mm gefalzt (gemessen mit einem Lederdickenmesser). Durch Wiegen wurde das Falzgewicht ermittelt, das für die Zugaben der Chemikalien als Bezugsgröße, wie bei der Lederherstellung üblich, herangezogen wurde.

**[0082]** Der Nachgerb-Prozess wurde wie folgt durchgeführt:

#### I. Herstellung eines gegerbten Leders

##### Erster Prozessschritt (Vorbereitung):

**[0083]** Eine wet blue-Hälfte wird in ein V2A-Stahl-Nachgerbfass gegeben, das mit einer Doppelwand-Fassummantelung mit darin eingeschlossenem Wasser, das elektrisch erwärmt wird, versehen ist; anschließend werden 300 % Wasser mit einer Temperatur von 40°C (alle Prozentangaben auch in den nachfolgend beschriebenen Prozessschritten sind jeweils bezogen auf das Falzgewicht) und 0,3% Ameisensäure 85%ig (dazu wurde 1 Teil Ameisensäure mit 10 Teilen Wasser von 20°C verdünnt) zugegeben. Die Laufzeit im rotierenden Fasses (Rotationsgeschwindigkeit 15-18 Umdrehungen pro Minute) mit auf einer Temperatur von 40°C eingestellter Heizung betrug 20 Minuten. Der pH-Wert betrug 3,0. Die Flotte wurde durch den gelochten Fassdeckel, der sich in der Fassummantelung befindet, bei rotierendem Fass abgelassen. Die wet blue-Hälfte verblieb für den nächsten Schritt im Fass.

##### Zweiter Prozessschritt:

**[0084]** Es erfolgte eine Zugabe von Wasser von 150 Gew.-% mit einer Temperatur von 40°C. Dann wird der erste Teil der Neutralisation durchgeführt, indem 4% eines Neutralisationsgerbstoffes mit starker Neutralisations- und Pufferwirkung (TANIGAN<sup>®</sup> PAK-N fl. der Fa.

Lanxess Deutschland GmbH) in das Faß gegeben werden. Die Laufzeit im rotierenden Fass betrug 30 Minuten bei einer Heizungseinstellung von 40°C. Danach erfolgte Zugabe von 1,5 Gew.-% Natriumbicarbonat (techn.). Die Laufzeit im rotierenden Fass betrug 30 Minuten.

#### Dritter Prozessschritt:

**[0085]** Es wurden 4,0 Gew.-% eines handelsüblichen Fettungsmittels (wie Lipodermicker A1 (BASF AG, Ludwigshafen)) zur Vorfettung zugegeben. Die Laufzeit im rotierenden Fass betrug 15 Minuten.

#### Vierter Prozessschritt:

**[0086]** Dann wurden 4,5 Gew.-% eines Polymernachgerbstoffes auf Basis einer modifizierten Polyamidcarbonsäure mit weichmachender und füllender Wirkung (wie LEVOTAN L, Lanxess Deutschland GmbH, Leverkusen) zugegeben. Die anschließende Laufzeit im rotierenden Fass betrug 30 Minuten.

### II. Erfindungsgemäßer Verfahrensschritt

#### Schritt a)

**[0087]** Zu dem unter 1. beschriebenen, gegerbtem Leder wird in das Fass 8% eines Produktgemisches, welches aus 50 Gewichtsteilen eines selbstabstumpfenden Chromsulfat-Gerbstoffes mit ca. 17% Chromoxid-Gehalt und 50 Gewichtsteilen unexpandierten Mikrohohlkugeln auf Basis eines Polyvinylidenchlorid-Copolymers (wie Expancel 820 SL 40) besteht, zugegeben. Die Mikrohohlkugeln haben im unexpandierten Zustand einen Durchmesser von 2-30 µm und besitzen eine Starttemperatur für die Expansion von 75-90°C. Die Laufzeit im rotierenden Fasses betrug: 90 Minuten (Heizungseinstellung 40°C / pH-Wert am Ende ca. 4,8).

**[0088]** Danach rotierte das Fass mit einer Rotationsgeschwindigkeit von 15 Umdrehungen pro Minute, jeweils 10 Minuten Rotation und 20 Minuten Standzeit in stetigem Wechsel für 16 Stunden.

**[0089]** Danach erfolgt der zweite Teil der Neutralisation mit dem Einsatz von 1 % TANIGAN PAK-N fl. mit einer Laufzeit von 10 Minuten und einer Zugabe von 0,4- 0,7 Gew.-% Natriumbicarbonat technisch für 30 Minuten (Heizungseinstellung 40°C / pH-Wert am Ende ca. 5,9 bis 6,4 ), gefolgt von den Arbeitsschritten Waschen, Nachgerbung, Färbung, Absäuern, Waschen, Überfärbung, Absäuern und Waschen.

**[0090]** Das Leder wurde auf einem Bock abgelagert.

#### Schritt b)

**[0091]** Am nächsten Tag wurde das Leder ausgereckt, nassgespannt und im Spannrahmentrockner für 2 bis 8 Stunden unter Einleitung von Niederdruckdampf bei 40-70°C getrocknet. Danach erfolgte die Hängetrock-

nung und Klimatisierung über Nacht, ein Stollen auf der Stollmaschine und ein nachträgliches Millen im Millfaß. Das Leder wies eine Lederfeuchte von 18 % auf.

**[0092]** Durch Behandlung mit entspanntem Wasserdampf bei einer Temperatur von 95 °C mittels der Heißdampfvorrichtung, wie sie in DE 20 2006 005 330 U1 beschrieben ist, erfolgte die Expansion der Mikrohohlkugeln und man erhielt ein weiches Leder mit hervorragender Standigkeit, geringer Dichte und verminderter Wasseraufnahme.

**[0093]** Lederdicke: 1,7 mm; Dichte: 0,59 g/cm<sup>3</sup>, Zugfestigkeit: 16 daN. Statische Wasseraufnahme (Kubelka) nach 2 Stunden: 59%, nach 24 Stunden: 68%.

#### 15 Beispiel 2 (Vergleichsversuch)

**[0094]** Als Vergleich dazu wurde der in Beispiel 1 beschriebene Prozessschritt II)a) wie folgt abgeändert:

#### 20 Schritt a)

**[0095]** Zu dem gemäß Beispiel 1 unter Punkt 1. beschriebenen, gegerbtem Leder (das hier als Vergleichsmaterial eingesetzt wird) wird in das Fass 30 % Wasser von 40°C und 4 % eines selbstabstumpfenden Chromgerbstoffes mit ca. 17% Chromoxid-Gehalt gegeben. Die Laufzeit im rotierenden Fasses betrug 60 Minuten (Heizungseinstellung 40°C / pH-Wert am Ende ca. 4,8).

**[0096]** Danach rotierte das Fass mit einer Rotationsgeschwindigkeit von 15 Umdrehungen pro Minute, jeweils 10 Minuten Rotation und 20 Minuten Standzeit in stetigem Wechsel für 16 Stunden.

**[0097]** Danach erfolgt der zweite Teil der Neutralisation mit dem Einsatz von 1% TANIGAN PAK-N fl. mit einer Laufzeit von 10 Minuten und einer Zugabe von 0,4- 0,7 Gew.-% Natriumbicarbonat technisch für 30 Minuten (Heizungseinstellung 40°C / pH-Wert am Ende ca. 5,9 bis 6,4 ), gefolgt von den Arbeitsschritten Waschen, Nachgerbung, Färbung, Absäuern, Waschen, Überfärbung, Absäuern und Waschen.

**[0098]** Das Leder wurde auf einem Bock abgelagert.

#### Schritt b)

**[0099]** Am nächsten Tag wurde das Leder ausgereckt, nassgespannt und im Spannrahmentrockner für 2 bis 8 Stunden unter Einleitung von Niederdruckdampf bei 40-70°C getrocknet. Danach erfolgte die Hängetrocknung und Klimatisierung über Nacht, ein Stollen auf der Stollmaschine und eventuell ein nachträgliches Millen im Millfaß.

**[0100]** Das Leder veränderte sich auch nach der Dampfbehandlung nicht wie in Beispiel 1, sondern blieb dünn. Außerdem wird es durch die Dampfbehandlung teilweise hart und besitzt eine raue Oberfläche.

**[0101]** Lederdicke: 1,0 mm, Zugfestigkeit: 11 daN. Statische Wasseraufnahme (Kubelka) nach 2 Stunden: 140%, nach 24 Stunden: 180%.

**Beispiel 3 (erfindungsgemäß)**Schritt a)

**[0102]** Zu dem in Beispiel 1 unter Punkt 1. beschriebenen, gegerbtem Leder wird in das Fass 4 % von unexpandierten Mikrohohlkugeln auf Basis eines Polyvinylidenchlorid-Copolymers wie Expancel® 820 SL 40 zugegeben. Die Mikrohohlkugeln haben im unexpandierten Zustand einen Durchmesser von 2-30 µm und besitzen eine Starttemperatur für die Expansion von 75-90°C. Die Laufzeit im rotierenden Fasses betrug: 90 Minuten (Heizungseinstellung 40°C / pH-Wert am Ende ca. 4,8).

**[0103]** Danach rotierte das Fass mit einer Rotationsgeschwindigkeit von 15 Umdrehungen pro Minute, jeweils 10 Minuten Rotation und 20 Minuten Standzeit in stetigem Wechsel für 16 Stunden.

**[0104]** Danach erfolgt der zweite Teil der Neutralisation: Es wurde 1% TANIGAN® PAK-N fl, zugegeben und eine Laufzeit von 10 Minuten eingestellt; dann erfolgte Zugabe von 0,4- 0,7 Gew.-% Natriumbicarbonat (techn.) und es wurde Laufzeit von 30 Minuten (Heizungseinstellung 40°C / pH-Wert am Ende ca. 5,9 bis 6,4) eingestellt. Danach folgten die Arbeitsschritte Waschen, Nachgerbung, Färbung, Absäuern, Waschen, Überfärbung, Absäuern und Waschen.

**[0105]** Das Leder wurde auf einem Bock abgelagert.

Schritt b)

**[0106]** Am nächsten Tag wurde das Leder ausgereckt, nassgespannt und im Spannrahmentrockner für 2-8 Stunden unter Einleitung von Niederdruckdampf bei 40-70°C getrocknet. Danach erfolgte die Hängetrocknung und Klimatisierung über Nacht, ein Stollen auf der Stollmaschine und ein nachträgliches Millen im Millfaß.

**[0107]** Durch Behandlung mit entspanntem Heißdampf wie in Beispiel 1 erfolgte die Expansion der Mikrohohlkugeln und man erhielt ein weiches Leder mit geringer Dichte (0,39 g/cm<sup>3</sup>) und gegenüber einem Leder ohne eingelagerte Mikrohohlkugeln deutlich erminderter statischer Wasseraufnahme (Kubelka: nach 2 Stunden: 54%, nach 24 Stunden: 67%) .

**[0108]** Die Volumenzunahme des Leders ist gegenüber dem Leder aus Beispiel 1 noch etwas stärker ausgeprägt. Das Leder unterscheidet sich gegenüber Beispiel 1 hinsichtlich des Griffs.

**Beispiel 4 (erfindungsgemäß)**

Es wurde wie in Beispiel 3 gearbeitet, jedoch mit folgender Änderung: in Schritt b)

Schritt b)

**[0109]** Am nächsten Tag wurde das Leder ausgereckt, nassgespannt und im Spannrahmentrockner für 2-8 Stunden unter Einleitung von Niederdruckdampf bei

40-70°C getrocknet. Danach erfolgte die Hängetrocknung und Klimatisierung über Nacht, ein Stollen auf der Stollmaschine und ohne ein nachträgliches Millen.

**[0110]** Durch Behandlung mit entspanntem Heißdampf wie in Beispiel 1 erfolgte die Expansion der Mikrohohlkugeln und man erhielt ein weiches Leder mit geringer Dichte (0,39 g/cm<sup>3</sup>) und gegenüber einem Leder ohne eingelagerte Mikrohohlkugeln deutlich erminderter statischer Wasseraufnahme (Kubelka: nach 2 Stunden: 54%, nach 24 Stunden: 67%) .

**[0111]** Die Volumenzunahme des Leders ist gegenüber dem Leder aus Beispiel 3 unverändert. Das Leder unterscheidet sich gegenüber Beispiel 3 durch ein etwas weniger ausgeprägtes Narbenkorn bei nahezu gleichem angenehmem Griff.

**Patentansprüche**

1. Mischung, enthaltend

c) Mikrohohlkugeln, die eine Flüssigkeit mit einem Siedepunkt bei Normaldruck von kleiner 60°C enthalten, und

d) einen weichmachenden Nachgerbstoff auf Basis von Polyamidcarbonsäuren oder auf Basis von Estern von Polycarbonsäuren und linearen oder verzweigten Polyetherpolyolen.

2. Verwendung der Mischung nach Anspruch 1 zum Nachgerben von Ledern.

**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 202006005330 U1 [0003] [0054] [0092]
- DE 10218076 B4 [0004]
- US 5368609 A [0005]
- EP 1279746 A [0006] [0007]