

(19)



(11)

EP 4 071 296 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
12.10.2022 Patentblatt 2022/41

(51) Internationale Patentklassifikation (IPC):
D06N 3/06 ^(2006.01) **D06M 11/73** ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **21166996.5**

(52) Gemeinsame Patentklassifikation (CPC):
D06N 3/06; D06M 11/73; D06N 2203/048;
D06N 2211/28

(22) Anmeldetag: **06.04.2021**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO RS SE SI SK SM TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA ME
Benannte Validierungsstaaten:
KH MA MD TN

(71) Anmelder: **Vinnolit GmbH & Co. KG**
85737 Ismaning (DE)

(72) Erfinder: **Haberl, Georg**
85737 Ismaning (DE)

(74) Vertreter: **Forstmeyer, Dietmar et al**
Boeters & Lieck
Oberanger 32
80331 München (DE)

(54) **KUNSTLEDER AUF BASIS VON VINYLCHLORID-PFROPFCOPOLYMEREN**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein Kunstleder, das ein Vinylchlorid-Pfropfcopolymer und ein Ethylen-Vinylacetat-Copolymer mit einem Vinylacetat-Anteil von mindestens 38 Gew.-%. enthält.

EP 4 071 296 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Kunstleder, das ein Vinylchlorid-Pfropfcopolymer und ein Ethylen-Vinylacetat-Copolymer mit einem Vinylacetat-Anteil von mindestens 38 Gew.-% enthält.

[0002] Kunstleder ist ein Lederimitat, in der Regel ein Verbund aus einem textilen Grundträger (z. B. einem Gewebe) und einer Kunststoffdeckschicht (z. B. PVC-P). Bei Geweben handelt es sich um Naturfaser-, Chemiefaser- oder Mischgewebe, die in vielen Fällen mit Weich-PVC (PVC-P) beschichtet sind. Diese Beschichtung kann je nach Anwendung kompakt oder geschäumt ausgeführt werden. Häufig erhält die Oberfläche eine Narbenprägung, sodass sie auch in der Struktur dem Leder ähnelt.

[0003] Anwendungsbeispiele für Kunstleder sind Jacken, Gürtel, Schuhe, besonders Sportschuhe, Taschen, Bälle (z. B. Fußbälle), Faltdächer und Schaltsäcke, flexible Verkleidungen für Automobile, Sitzbezüge u. a. für Möbel wie Sofas und Sessel. Um eine gewisse Weichheit der Beschichtung zu erhalten, die für den Griff erforderlich ist und dem Material entsprechende Fülle sowie Trage- und Sitzkomfort gibt, wird die Beschichtung mit einer Schaumrückseite und einer kompakten Deckschicht ausgeführt. Eine Schaumstruktur wird beispielsweise bei PVC-P mit chemischen Treibmitteln oder expandierbaren Hohlkugeln (z. B. Expancell) erzeugt.

[0004] Der Einsatz von Kunstleder an Stelle von Echtleder hat verschiedene Gründe. Kunstleder auf Basis von PVC-P sind preislich recht günstig und sehr robust, Polyurethan-Kunstleder sind im Gegensatz zu Leder in der Waschmaschine waschbar und trocknen ohne Verhärtung ab. Daher werden letztere häufig für Sportschuhe verwendet. Da Kunstleder auf den textilen Trägermaterialien als Endlosmaterial anfällt, ist der Zuschnitt wesentlich einfacher als bei Leder. Die Qualität ist immer gleich und der Herstellungsprozess ist erheblich kürzer, da der aufwändige Gerbprozess entfällt. Darüber hinaus sind Kunstleder nicht an die Marktverfügbarkeit bestimmter Tierhäute gebunden.

[0005] Das bisher kommerziell erhältliche Kunstleder stößt jedoch bei bestimmten Anforderungen an seine Grenzen. So enthält PVC-P Monomer- oder Polymerweichmacher, die mit der Zeit an die Oberfläche oder in ein Kontaktmedium migrieren können und so zu einer klebrigen, verschmutzungsanfälligen Oberfläche und in weiterer Folge zu einer Versprödung führen können. Der Kontakt zu Ölen bzw. Fetten kann diesen Vorgang beschleunigen und zur Bildung von Rissen führen. Auch bei PU-Kunstleder wird eine solche Rissbildung bereits nach relativ kurzer Gebrauchsdauer (z. B. bei Möbelkunstleder) beobachtet. Auslöser hierfür ist oft der Kontakt zur menschlichen Haut und eine mangelnde Beständigkeit gegen Fett und Schweiß.

[0006] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein Kunstleder bereitzustellen, welches die Nachteile des Stands der Technik überwindet.

[0007] Es wurde überraschenderweise gefunden, dass die Kombination von Vinylchlorid-Pfropfcopolymeren (z.B. wie sie in der EP 0 647 663 A1 beschrieben sind) mit einem acetatreichen Ethyl-Vinylacetat-Copolymer (z.B. Levamelt® der Firma Arlanxeo) ohne die Verwendung von weiteren Weichmachern zu einem weichen Kunstleder verarbeitet werden kann.

[0008] Das erfindungsgemäße Kunstleder weist eine sehr gute Öl- und Fettbeständigkeit auf. Weiterhin besitzt es eine ausgezeichnete Alterungs- und Witterungsstabilität sowie eine hohe Kälteflexibilität. Es ist diffusionsoffen (z. B. gegen Wasserdampf), tiefziehfähig, recyclingfähig, vegan und zeigt nahezu kein Fogging. Weiterhin lässt sich die Härte (Shore A / D) bzw. Flexibilität in einem breiten Bereich einstellen.

[0009] Gegenstand der Erfindung ist ein Kunstleder, welches die folgenden Komponenten (I) und (II) enthält:

- (I) ein Vinylchlorid-Pfropfcopolymer, wie es z.B. in der EP 0 647 663 A1 beschrieben ist; und
- (II) ein Ethylen-Vinylacetat-Copolymer mit einem Vinylacetat-Anteil von mindestens 38 Gew.-%.

[0010] Auf die in der EP 0 647 663 A1 offenbarten Vinylchlorid-Pfropfcopolymere und auf deren Herstellung wird hierin ausdrücklich Bezug genommen.

[0011] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Kunstleder, welches die folgenden Komponenten (I) und (II) enthält:

(I) ein Vinylchlorid-Pfropfcopolymer enthaltend:

A) 35 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Vinylchlorid-Pfropfcopolymers, eines aufgepfropften, vernetzten Copolymers, herstellbar durch Copolymerisation von:

80 bis 99.95 Gew.-% Vinylchlorid,

0.05 bis 3.0 Gew.-% mehrfach ethylenisch ungesättigten Comonomeren sowie

0 bis 19.95 Gew.-% weiteren copolymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Comonomeren, oder

35 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Vinylchlorid-Pfropfcopolymers, eines aufgepfropften (Co)polymers, herstellbar durch (Co)polymerisation von

80 bis 100 Gew.-% Vinylchlorid sowie

0 bis 20 Gew.-% weiteren copolymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Comonomeren, bei einer Polymerisationstemperatur von 30 bis 85°C,

und

B) 40 bis 65 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Vinylchlorid-Pfropfcopolymers, einer vernetzten Pfropfgrundlage enthaltend

ein vernetztes Acrylsäureester-Copolymer mit 0.01 bis 5 Gew.-% mehrfach ethylenisch ungesättigten Comonomer-Einheiten sowie gegebenenfalls weiteren mit Acrylsäureestern copolymerisierbaren Comonomer-Einheiten; und

(II) ein Ethylen-Vinylacetat-Copolymer mit einem Vinylacetat-Anteil von 38 bis 92 Gew.-%.

Komponente (I):

[0012] Vorzugsweise enthält das Vinylchlorid-Pfropfcopolymer (Komponente (I)) 40 bis 55 Gew.-% des aufgepfropften, vernetzten Copolymers A) oder des aufgepfropften, unvernetzten (Co)polymers A) und 45 bis 60 Gew.-% der vernetzten Pfropfgrundlage B).

[0013] Zur Vernetzung des aufgepfropften Vinylchlorid-Copolymers A) geeignete, mehrfach ethylenisch ungesättigte Comonomere sind solche, welche keine konjugierten Doppelbindungen aufweisen, beispielsweise Divinylester von Dicarbonsäuren wie Divinyladipat; Dialylester von Polycarbonsäuren wie Diallylphthalat, Diallylfumarat; Divinylether von mehrwertigen Alkoholen wie Ethylenglykoldivinylether; Divinylaromaten wie Divinylbenzol; Allyl- und Methallylester von ethylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren wie Allylmethacrylat; Di- und Triacrylate von mehrwertigen Alkoholen wie Ethylenglykoldimethacrylat, Propylenglykoldimethacrylat, Diethylenglykoldiacrylat (DEGDA), Diethylenglykoldimethacrylat (DEGDMA), Trimethylenglykoldiacrylat, Butylenglykoldiacrylat, Pentamethylenglykoldiacrylat, Glyceryltriacrylat, Trimethylolpropantriacyrat (TMPTA), Trimethylolpropantrimethacrylat (TMPTMA); Tetraacrylate mehrwertiger Alkohole wie Pentaerythritetraacrylat und Triallylcyanurat.

[0014] Bevorzugt werden Diallylphthalat, Divinyladipat, Triallylcyanurat, Allylmethacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Butylenglykoldiacrylat, Trimethylenglykoldiacrylat und Trimethylolpropantriacyrat oder deren Gemische. Vorzugsweise beträgt die Menge an copolymerisiertem Vernetzer 0,1 bis 1,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des aufgepfropften Copolymers A).

[0015] Neben Vinylchlorid und gegebenenfalls mehrfach ethylenisch ungesättigten Comonomeren kann das aufgepfropfte Copolymer A) noch ein oder mehrere weitere copolymerisierte, ethylenisch ungesättigte Comonomere enthalten. Beispiele hierfür sind Vinylester von gesättigten Carbonsäuren mit 2 bis 12 C-Atomen wie Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylaurat oder Versätsäurevinylester; (Meth)acrylsäureester von Alkoholen mit 1 bis 8 C-Atomen, wie Methacrylat, Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, t-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat; Glycidylmethacrylat; ethylenisch ungesättigte Mono- und Dicarbonsäuren wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure; Mono- und Diester von ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren wie Diisopropylfumarat; Vinylaromaten wie Styrol; sowie Olefine wie Ethylen.

[0016] Die bei der vorliegenden Erfindung verwendete Pfropfgrundlage enthält ein vernetztes Acrylsäureester-Copolymer mit 0.01 bis 5 Gew.-% mehrfach ethylenisch ungesättigten Comonomer-Einheiten sowie gegebenenfalls weiteren copolymerisierbaren Comonomer-Einheiten oder Gemische solcher Copolymere.

[0017] Geeignete Acrylsäureester-Copolymere sind solche aus einem oder mehreren Acrylsäureestern von Alkoholen mit 1 bis 12 C-Atomen, wie beispielsweise Methacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, n-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat.

[0018] Der Ausdruck "mehrfach ethylenisch ungesättigte Comonomer-Einheiten" bezieht sich vorzugsweise auf Struktureinheiten, die durch Umsetzung von den entsprechenden mehrfach ethylenisch ungesättigten Comonomeren erhalten werden. Der Ausdruck "mit Acrylsäureestern copolymerisierbare Comonomer-Einheiten" bezieht sich vorzugsweise auf Struktureinheiten, die durch Umsetzung von den entsprechenden mit Acrylsäureestern copolymerisierbaren Comonomeren erhalten werden.

[0019] Geeignete, mehrfach ethylenisch ungesättigte Comonomer-Einheiten können auf den bereits weiter oben genannten Comonomeren basieren bzw. aus diesen hergestellt werden. Vorzugsweise enthält die vernetzte Acrylat-Pfropfgrundlage 0.05 bis 0.5 Gew%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Pfropfgrundlage, copolymerisiertes Diallylphthalat, Divinyladipat, Triallylcyanurat, Allylmethacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Butylenglykoldiacrylat, Trimethylenglykoldiacrylat, Trimethylolpropantriacyrat oder deren Gemische.

[0020] Beispiele für weitere copolymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Comonomere sind Vinylester von gesättigten Carbonsäuren mit 2 bis 12 C-Atomen wie Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylaurat oder Versätsäurevinylester; Methacrylsäureester von Alkoholen mit 1 bis 8 C-Atomen, wie Methylmethacrylat, n-Butylmethacrylat; ethylenisch ungesättigte Mono- und Dicarbonsäuren wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure; Mono- und Diester von

ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren wie Diisopropylfumarat; Vinylaromaten wie Styrol; Olefine wie Ethylen; Sulfonate wie Vinylsulfonat, 2-Acrylamido-2-methylpropan-sulfonat.

[0021] Bevorzugt sind vernetzte Acrylsäureester-Copolymere aus n-Butylacrylat und/oder 2-Ethylhexylacrylat. Als Pfpfgrundlage B) bevorzugt sind auch vernetzte Acrylsäureester-Ethylen-Vinylester-Copolymere mit einem Acrylsäureester-Gehalt von 35 bis 70 Gew.-%, einem Ethylen-Gehalt von 10 bis 30 Gew.-% und Vinylester-Gehalt von 20 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Copolymers B), insbesondere vernetzte Copolymere enthaltend n-Butylacrylat-, Ethylen- und Vinylacetat-Einheiten. Gegebenenfalls können auch Gemische der genannten Acrylsäureester-Copolymere enthalten sein.

[0022] Besonders bevorzugt werden gemäß der vorliegenden Erfindung Vinylchlorid-Pfpfocopolymere als Komponente (I) verwendet, enthaltend:

A) 40 bis 55 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Pfpfocopolymers, eines aufgepfropften, vernetzten Copolymers aus

98.5 bis 99.9 Gew.-% Vinylchlorid sowie

0.1 bis 1.5 Gew.-% eines oder mehrerer mehrfach ethylenisch ungesättigter Comonomere aus der Gruppe Diallylphthalat, Allylmethacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Butylenglykoldiacrylat, Trimethylenglykoldiacrylat, Trimethylolpropantriacyrat,

oder

40 bis 55 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Vinylchlorid-Pfpfocopolymers, eines aufgepfropften VC-Polymers, herstellbar durch Pfpfpolymerisation von Vinylchlorid bei einer Polymerisationstemperatur von 30 bis 85°C, und

B) 45 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Pfpfocopolymers, einer vernetzten Pfpfgrundlage bestehend aus einem vernetzten Copolymer von n-Butylacrylat und/oder 2-Ethylhexylacrylat, oder aus einem vernetzten Acrylsäureester-Ethylen-Vinylacetat-Copolymer mit einem Acrylat-Gehalt von 35 bis 70 Gew.-% oder Gemischen der genannten Copolymere, wobei die Copolymere mit 0.05 bis 0.5 Gew.-% eines oder mehrerer copolymerisierten, mehrfach ethylenisch ungesättigten Comonomeren aus der Gruppe Diallylphthalat, Allylmethacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Butylenglykoldiacrylat, Trimethylenglykoldiacrylat, Trimethylolpropantriacyrat vernetzt sind.

[0023] Die Herstellung der als Komponente (I) zu verwendenden Vinylchlorid-Pfpfocopolymere ist in der EP 0 647 663 A1 ausführlich beschrieben.

Komponente (II):

[0024] Bei der Komponente (II) handelt es sich um ein Ethylen-Vinylacetat-Copolymer mit einem Vinylacetat-Gehalt von mindestens 38 Gew.-%. Die als Komponente (II) eingesetzten Ethylen-Vinylacetat-Copolymere weisen bevorzugt einen Vinylacetat-Gehalt von 38 bis 92 Gew.-%, besonders bevorzugt von 43 bis 75 Gew.-%; insbesondere bevorzugt von 48 bis 72 Gew.-% auf. Dabei bezieht sich die Angabe des Vinylacetat-Gehalts in der vorliegenden Anmeldung immer auf die Gesamtmenge aus Ethylen-Einheiten und Vinylacetat-Einheiten in dem Ethylen-Vinylacetat-Copolymer, die 100 Gew.-% beträgt.

[0025] Geeignete Herstellungsverfahren für die als Komponente (II) eingesetzten Ethylen-Vinylacetat-Copolymere sind z. B. in EP 0 341 499 A2, EP 0 510 478 A1, DE 37 31 054 A1 und DE 38 25 450 A1 genannt.

[0026] Als Komponente (II) geeignete Ethylen-Vinylacetat-Copolymere sind z. B. unter dem Handelsnamen Levamelt® der Firma ARLANXEO kommerziell erhältlich. Dabei handelt es sich bevorzugt um Ethylen-Vinylacetat-Copolymere wie Levamelt® 400, Levamelt® 450, Levamelt® 452, Levamelt® 456, Levamelt® 500, Levamelt® 600, Levamelt® 686, Levamelt® 700, Levamelt® 800 oder Levamelt® 900.

[0027] Das erfindungsgemäße Kunstleder enthält Komponente (I) und Komponente (II) vorzugsweise im Gewichtsverhältnis von Komponente (I) zu Komponente (II) von 98:2 bis 70:30; besonders bevorzugt von 95:5 bis 75:25.

[0028] Das Kunstleder der vorliegenden Erfindung kann gegebenenfalls weiterhin Additive umfassen.

[0029] Als Additive können z.B. Füllstoffe (z. B. Kreide, Talkum), Stabilisatoren (z. B. Ca/Zn bzw. - Ba/Zn - Seifen, organische Stabilisatoren), Costabilisatoren (z. B. epoxidiertes Sojabohnenöl), Antistatika, Flammenschutzmittel (z. B. Aluminiumhydroxyd), Gleitmittel (z. B. Innen- und Außengleitmittel), Pigmente (z. B. organische und anorganische Pigmente, TiO₂, Ruß), Treibmittel, antibakterielle Mittel und Mischungen hiervon enthalten sein.

[0030] Die Menge der Additive beträgt dabei bevorzugt 0,1 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Vinylchlorid-Pfpfocopolymers, besonders bevorzugt 2 bis 20 %.

[0031] Das erfindungsgemäße Kunstleder kann gegebenenfalls weiterhin Weichmacher (z.B. Monomer- oder Polymerweichmacher) enthalten. Vorzugsweise enthält das erfindungsgemäße Kunstleder jedoch keine weiteren Weichmacher.

[0032] Das Kunstleder der vorliegenden Erfindung kann z.B. wie folgt hergestellt werden:

Zur Herstellung des erfindungsgemäßen Kunstleders können die Komponenten (I) und (II) sowie gegebenenfalls die zusätzlichen Additive z.B. in einem Mischer (z. B. Fa. Henschel), gemischt und homogenisiert werden.

[0033] Danach kann die erhaltene Mischung z.B. auf einem Mischwalzwerk oder im Extruder plastifiziert werden.

[0034] Anschließend kann die Mischung z.B. mit einem Kalandrierwerk zu einer Folie kalandriert oder extrudiert werden.

[0035] Die erhaltene Folie kann gegebenenfalls in einem weiteren Schritt mit einer Prägung auf einer oder beiden Oberfläche(n) versehen werden.

[0036] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird das erfindungsgemäße Kunstleder als Folie mit einer Dicke von 100 µm bis 2000 µm hergestellt.

[0037] Im Gegensatz zu herkömmlichem Kunstleder, ist bei dem Kunstleder der vorliegenden Erfindung keine textile Anordnung (z.B. kein textiler Grundträger) erforderlich. Durch den homogenen Aufbau wird die Rezyklierbarkeit erleichtert. Weiterhin ist das erfindungsgemäße Kunstleder ohne eine textile Anordnung tiefziehfähig.

[0038] Das erfindungsgemäße Kunstleder kann jedoch gegebenenfalls eine textile Anordnung umfassen.

[0039] Diese textile Anordnung kann grundsätzlich wählbar ausgestaltet und dabei bevorzugt an das gewünschte Anwendungsgebiet angepasst werden.

[0040] Zum Beispiel kann die textile Anordnung eine textile Schicht aufweisen, die ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus einem Gewebe, einem Gewirke, einem Gestricke, einem Vliesstoff oder auch einem 3-D-Abstandsgewirke. Dabei können die vorstehend beschriebenen textilen Materialien nicht nur isoliert, sondern auch als geeignete Mischung verwendet werden.

[0041] Darüber hinaus kann es vorgesehen sein, dass die textile Anordnung beziehungsweise eine hierin enthaltene textile Schicht auf Basis von Naturfasern oder auch auf Basis von künstlichen beziehungsweise synthetischen Fasern ausgestaltet ist. Die spezifische Auswahl der Fasern für die textile Schicht kann wiederum in für den Fachmann ohne weiteres verständlicher Weise getroffen werden, basierend auf der konkreten gewünschten Anwendung.

[0042] Der Vorteil einer textilen Anordnung kann beispielsweise sein, dass diese Schicht dem gesamten Kunstleder eine höhere mechanische Stabilität verleiht.

[0043] Ein weiterer Vorteil einer textilen Anordnung (insbesondere als Trägerschicht in einem Schichtaufbau des Kunstleders) kann ferner sein, dass durch das Vorsehen einer textilen Schicht ein textiler Griff des Kunstleders erreicht werden kann, was die Akzeptanz des Kunstleders deutlich verbessern kann.

[0044] Das erfindungsgemäße Kunstleder kann mit allen gängigen Verfahren bedruckt werden. Eine Lackierung als Oberflächenschutz ist ebenfalls möglich.

Beispiele

[0045] In Tabelle 1 sind verschiedene Kunstlederzusammensetzungen gezeigt. Dabei enthalten die Kunstleder der Vergleichsbeispiele 1 und 2 ein S-PVC in Kombination mit einem DOTP Weichmacher. Die erfindungsgemäßen Kunstleder (Beispiele 1 bis 4) enthalten ein Vinylchlorid-Pfropfcopolymer in Kombination mit einem Ethylen-Vinylacetat-Copolymer (EVA).

[0046] Die jeweiligen Inhaltsstoffe wurden zunächst in einem Collette Mischer für 10 Minuten bei Raumtemperatur homogenisiert. Danach wurde die Mischung in einem Mischwalzwerk für 5 Minuten bei 165°C plastifiziert. Die anschließende Verarbeitung zu einer Folie mit einer Dicke von 400 µm erfolgte auf einem 4 Walzen Versuchs-Kalandrierwerk bei 180°C und einer Geschwindigkeit von 2 m/min.

Tabelle 1

Inhaltsstoff* (Handels name)	Vergleichsbsp. 1	Vergleichsbsp. 2	Bsp. 1	Bsp. 2	Bsp. 3	Bsp. 4
S 4170 Standard	100	100				
K 707 E Standard			92,0	85,0	90	80
Baerostab NT580A	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Baerostab ASM711	3	3	3	3	3	3
Eastman 168	67	83				
Paraloid K120N	1	1	1	1	1	1
Loxiol G70	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Kronos 2220	1	1	1	1	1	1
Printex V	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05

EP 4 071 296 A1

(fortgesetzt)

Inhaltsstoff* (Handels name)	Vergleichsbsp. 1	Vergleichsbsp. 2	Bsp. 1	Bsp. 2	Bsp. 3	Bsp. 4
Levamelt 600			8	15	10	20
K221 Standard					10	10
Alfrimal 446					15	15
* S 4170 Standard: S-PVC K-Wert 70; K 707 E Standard: Vinylchlorid-Pfropfcopolymer; Baerostab NT580A: Ca/Zn - Stabilisator; Baerostab ASM711: Booster; Eastman 168: DOTP Weichmacher; Paraloid K120N: Verarbeitungshilfe; Loxiol G70: Gleitmittel; Kronos 2220: TiO ₂ Pigment; Printex V: Ruß; Levamelt 600: EVA; K221 Standard: Antiblock/Strukturierungsmittel; Alfrimal 446: Flammenschutzmittel.						

[0047] Die erhaltenen Kunstleder wurden auf verschiedene Eigenschaften hin untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 gezeigt.

Tabelle 2

Shore Härte A DIN 53505	Vergleichsbsp. 1	Vergleichsbsp. 2	Bsp. 1	Bsp. 2	Bsp. 3	Bsp. 4
vor Lagerung	80,0	70,8	85,2	73,9	83,7	72,3
nach Lagerung 8 Tage in Paraffinöl bei 70 °C	88,0	84,0	85,6	74,4	82,6	73,1
nach Lagerung 8 Tage in IRM	90,8	89,8	72,0	58,0	69,9	56,0
nach Lagerung 32 Tage in IRM 903	96,8	96,4	67,0	53,0	65,0	48,6
nach Lagerung 32 Tage in Mixöl (Jojobaöl, Babassuöl, Squalen 1:1:1) bei 40 °C	95,5	83,0	78,6	67,2	77,2	65,7
Kältebruchtemperatur in °C In Anlehnung an ISO 8570						
vor Lagerung	-45,0	-41,0	-45,0	-43,0	-35,0	-32,0
nach Lagerung 8 Tage in IRM bei 90 °C	20,0	20,0	-49,0	-50,0	-31,0	-30,0
nach Lagerung 32 Tage in Paraffinöl bei 70 °C	20,0	20,0	-48,0	-48,0	-20,0	-29,0
nach Lagerung 32 Tage in Mixöl bei 40 °C	20,0	20,0	-54,0	-52,0	-35,0	-39,0
Fogging nach DIN 75201 Verfahren B in mg	2,41	2,75	0,00	0,05	0,05	0,00
Ofenstabilität bei 200°C im Mathis - Ofen Keine Verfärbung nach	70 min	70 min	70 min	70 min	70 min	70 min
Wasserdampfdurchlässigkeit in g/m² Tag DIN 53122	4,24	5,58	8,23	8,15	6,90	7,30

EP 4 071 296 A1

(fortgesetzt)

5	Kältebruchtemperatur in °C In Anlehnung an ISO 8570					
	Zugeigenschaften DIN EN ISO 527 1-3					
	vor Lagerung (Reißfestigkeit in MPa)	18,3	16,0	17,4	15,6	12,8
10	vor Lagerung (Reißdehnung in %)	349,0	378,1	246,7	268,6	221,2
	nach Lagerung 8 Tage in Mixöl bei 40 °C (Reißfestigkeit in MPa)	23,2	20,3	13,2	10,1	9,7
15	nach Lagerung 8 Tage in Mixöl bei 40 °C (Reißdehnung in %)	4,2	52,8	236,4	248,8	224,6
20	nach Lagerung 8 Tage in IRM 903 Öl bei 90°C (Reißfestigkeit in MPa)	29,3	27,9	8,25	6,08	6,51
	nach Lagerung 8 Tage in IRM 903 Öl bei 90°C (Reißdehnung in %)	3,8	3,7	187,0	200,3	181,7
25	nach Lagerung 32 Tage in IRM 903 Öl bei 90°C (Reißfestigkeit in MPa)	36,8	36,2	7,94	6,29	6,22
	nach Lagerung 32 Tage in IRM 903 Öl bei 90°C (Reißdehnung in %)	2,4	2,9	173,0	194,2	173,4
30	nach Lagerung 32 Tage in Mixöl (Jojobaöl, Babassuöl, Squalen 1:1:1) bei 40 °C (Reißfestigkeit in MPa)	25,7	23,3	11,3	8,51	7,83
	nach Lagerung 32 Tage in Mixöl (Jojobaöl, Babassuöl, Squalen 1:1:1) bei 40 °C (Reißdehnung in %)	4,4	4,5	226,8	237,2	205,1
35	nach Lagerung 14 Tage bei 120 °C im Wärmeschränk (Reißfestigkeit in MPa)	28,5	21,7	16,6	13,1	12,1
40	nach Lagerung 14 Tage bei 120 °C im Wärmeschränk (Reißdehnung in %)	327,75	378,4	242,9	259,6	229,3
	Nach Lagerung 14 Tage bei 140 °C im Wärmeschränk (Reißfestigkeit in MPa)	34,2	35,7	18,4	17,4	16,3
45	Nach Lagerung 14 Tage bei 140 °C im Wärmeschränk (Reißdehnung in %)	32,7	19,8	77,5	91,2	50,1
50	Bestimmung des Verhaltens gegen flüssige Chemikalien In Anlehnung an DIN EN ISO 175 (Masseänderung in %)					
	in Mixöl (Jojobaöl, Babassuöl, Squalen 1:1:1) bei 40 °C nach 2 Tagen	-14,30	-19,70	3,16	3,78	2,69
55	in Mixöl (Jojobaöl, Babassuöl, Squalen 1:1:1) bei 40 °C nach 4 Tagen	-15,60	-19,40	4,79	5,78	4,10

(fortgesetzt)

5	Bestimmung des Verhaltens gegen flüssige Chemikalien in Anlehnung an DIN EN ISO 175 (Masseänderung in %)						
	in Mixöl (Jojobaöl, Babassuöl, Squalen 1:1:1) bei 40 °C nach 8 Tagen	-15,20	-19,20	7,04	8,51	6,03	8,39
10	in Mixöl (Jojobaöl, Babassuöl, Squalen 1:1:1) bei 40 °C nach 16 Tagen	-15,00	-19,30	9,75	11,68	8,49	11,53
15	in Mixöl (Jojobaöl, Babassuöl, Squalen 1:1:1) bei 40 °C nach 32 Tagen	-15,60	-19,80	12,28	14,50	11,02	14,28
	in Paraffinöl bei 70 °C nach 2 Tagen	-11,10	-17,5	0,99	1,08	0,92	1,19
20	in Paraffinöl bei 70 °C nach 4 Tagen	-14,20	-21,30	1,31	1,45	1,21	1,52
	in Paraffinöl bei 70 °C nach 8 Tagen	-17,40	-24,80	1,62	1,83	1,52	1,87
	in Paraffinöl bei 70 °C nach 16 Tagen	-20,00	-27,20	1,82	2,09	1,70	2,07
	in Paraffinöl bei 70 °C nach 32 Tagen	-22,20	-28,20	1,85	2,13	1,74	2,10
25							
	in IRM 903 bei 90 °C nach 2 Tagen	-14,90	-20,10	25,75	28,07	23,44	26,64
	in IRM 903 bei 90 °C nach 4 Tagen	-17,80	-22,70	26,70	29,23	24,69	27,99
30	in IRM 903 bei 90 °C nach 8 Tagen	-20,50	-25,00	27,58	30,23	25,59	29,04
	in IRM 903 bei 90 °C nach 16 Tagen	-22,70	-27,00	29,06	31,75	26,84	30,22
	in IRM 903 bei 90 °C nach 32 Tagen	-24,20	-28,50	30,79	33,72	28,49	31,77

35 **[0048]** Wie aus Tabelle 2 ersichtlich ist, weisen die erfindungsgemäßen Kunstleder eine vergleichbare Flexibilität (Shore Härte A) auf, wie die Kunstleder der Vergleichsbeispiele. Im Gegensatz zu den Vergleichsbeispielen verhärteten die erfindungsgemäßen Kunstleder nicht, wenn sie in Öl gelagert werden. Weiterhin verlieren die erfindungsgemäßen Kunstleder im Gegensatz zu den Vergleichsbeispielen nicht ihre Kälteflexibilität, wenn sie in Öl gelagert werden.

[0049] Die erfindungsgemäßen Kunstleder zeigen im Gegensatz zu den Vergleichsbeispielen praktisch kein Fogging.

40 **[0050]** Die hohe Wasserdampfdurchlässigkeit der erfindungsgemäßen Kunstleder ist vorteilhaft z. B. für Bekleidung und Schuhe.

[0051] Die Untersuchungen zur Bestimmung des Verhaltens gegen flüssige Chemikalien zeigen deutlich, dass bei den Vergleichsbeispielen der Weichmacher durch die Öle herausgelöst wird.

45 **[0052]** Dieses Verhalten wird auch im Zugversuch bestätigt. Durch den Ölkontakt verringert sich der Weichmachergehalt und die Reißfestigkeit steigt an. Die Reißdehnung fällt bedingt durch die einhergehende Versprödung teilweise stark ab.

Patentansprüche

50

1. Kunstleder enthaltend die folgenden Komponenten (I) und (II):

(I) ein Vinylchlorid-Pfropfcopolymer enthaltend:

55 A) 35 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Vinylchlorid-Pfropfcopolymers, eines aufgepfropften, vernetzten Copolymers, herstellbar durch Copolymerisation von:

80 bis 99,95 Gew.-% Vinylchlorid,

0.05 bis 3.0 Gew.-% mehrfach ethylenisch ungesättigten Comonomeren sowie
0 bis 19.95 Gew.-% weiteren copolymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Comonomeren,
oder
35 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Vinylchlorid-Pfropfcopolymers, eines aufge-
pfropften (Co)polymers, herstellbar durch (Co)polymerisation von
80 bis 100 Gew.-% Vinylchlorid sowie
0 bis 20 Gew.-% weiteren copolymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Comonomeren, bei einer
Polymerisationstemperatur von 30 bis 85°C,

und
B) 40 bis 65 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Vinylchlorid-Pfropfcopolymers, einer vernetzten
Pfropfgrundlage enthaltend
ein vernetztes Acrylsäureester-Copolymer mit 0.01 bis 5 Gew.-% mehrfach ethylenisch ungesättigten Co-
monomer-Einheiten sowie gegebenenfalls weiteren mit Acrylsäureestern copolymerisierbaren Comono-
mer-Einheiten; und

(II) ein Ethylen-Vinylacetat-Copolymer mit einem Vinylacetat-Anteil von 38 bis 92 Gew.-%.

2. Kunstleder nach Anspruch 1, wobei die mehrfach ethylenisch ungesättigten Comonomere keine konjugierten Dop-
pelbindungen aufweisen, wie beispielsweise Divinylester von Dicarbonsäuren wie Divinyladipat; Diallylester von
Polycarbonsäuren wie Diallylphthalat, Diallylfumarat; Divinylether von mehrwertigen Alkoholen wie Ethylenglykol-
divinylether; Divinylaromaten wie Divinylbenzol; Allyl- und Methallylester von ethylenisch ungesättigten Monocar-
bonsäuren wie Allylmethacrylat; Di- und Triacrylate von mehrwertigen Alkoholen wie Ethylenglykoldimethacrylat,
Propylenglykoldimethacrylat, Diethylenglykoldiacrylat (DEGDA), Diethylenglykoldimethacrylat (DEGDMA), Trime-
thylenglykoldiacrylat, Butylenglykoldiacrylat, Pentamethylenglykoldiacrylat, Glyceryltriacrylat, Trimethylolpropantri-
acrylat (TMPTA), Trimethylolpropantrimethacrylat (TMPTMA); Tetraacrylate mehrwertiger Alkohole wie Pentaery-
thrittetraacrylat; Triallylcyanurat.

3. Kunstleder nach Anspruch 1, wobei die mehrfach ethylenisch ungesättigten Comonomere ausgewählt werden aus
Diallylphthalat, Divinyladipat, Triallylcyanurat, Allylmethacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Butylenglykoldiacrylat,
Trimethylenglykoldiacrylat und Trimethylolpropantriacrylat oder deren Gemische.

4. Kunstleder nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die weiteren copolymerisierbaren, ethylenisch un-
gesättigten Comonomere ausgewählt werden aus: Vinylestern von gesättigten Carbonsäuren mit 2 bis 12 C-Atomen
wie Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylaurat oder Versäurevinylester; (Meth)acrylsäureestern von Alkoholen mit
1 bis 8 C-Atomen, wie Methylacrylat, Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, t-Butylacrylat, 2-Ethyl-
hexylacrylat; Glycidylmethacrylat; ethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren wie Acrylsäure, Methacryl-
säure, Maleinsäure, Fumarsäure; Mono- und Diestern von ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren wie Diisop-
ropylfumarat; Vinylaromaten wie Styrol; und Olefinen wie Ethylen.

5. Kunstleder nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das vernetzte Acrylsäureester-Copolymer aus einem
oder mehreren Acrylsäureestern von Alkoholen mit 1 bis 12 C-Atomen, wie beispielsweise Methylacrylat, Ethyl-
acrylat, Propylacrylat, n-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat hergestellt wurde.

6. Kunstleder nach Anspruch 1, enthaltend als Komponente (I):

A) 40 bis 55 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Pfropfcopolymers, eines aufgepfropften, vernetzten
Copolymers aus

98.5 bis 99.9 Gew.-% Vinylchlorid sowie 0.1 bis 1.5 Gew.-% eines oder mehrerer mehrfach ethylenisch unge-
sättigter Comonomere aus der Gruppe Diallylphthalat, Allylmethacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Butyleng-
lykoldiacrylat, Trimethylenglykoldiacrylat, Trimethylolpropantriacrylat,
oder

40 bis 55 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Vinylchlorid-Pfropfcopolymers, eines aufgepfropften
VC-Polymers, herstellbar durch Pfropfpolymerisation von Vinylchlorid bei einer Polymerisationstemperatur von
30 bis 85°C, und

B) 45 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Pfropfcopolymers, einer vernetzten Pfropfgrundlage
bestehend aus einem vernetzten Copolymer von n-Butylacrylat und/oder 2-Ethylhexylacrylat, oder aus einem
vernetzten Acrylsäureester-Ethylen-Vinylacetat-Copolymer mit einem Acrylat-Gehalt von 35 bis 70 Gew.-%

oder Gemischen der genannten Copolymere, wobei die Copolymere mit 0.05 bis 0.5 Gew.-% eines oder mehrerer copolymerisierten, mehrfach ethylenisch ungesättigten Comonomeren aus der Gruppe Diallylphthalat, Allylmethacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Butylenglykoldiacrylat, Trimethylenglykoldiacrylat, Trimethylolpropantriacyrat vernetzt sind.

- 5
7. Kunstleder nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei Komponente (II) ein Ethylen-Vinylacetat-Copolymer mit einem Vinylacetat-Anteil von 43 bis 75 Gew.-% ist.
- 10
8. Kunstleder nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei Komponente (II) ein Ethylen-Vinylacetat-Copolymer mit einem Vinylacetat-Anteil von 48 bis 72 Gew.-% ist.
9. Kunstleder nach einem der Ansprüche 1 bis 8, das Komponente (I) und Komponente (II) im Gewichtsverhältnis von 98:2 bis 70:30 enthält.
- 15
10. Kunstleder nach einem der Ansprüche 1 bis 8, das Komponente (I) und Komponente (II) im Gewichtsverhältnis von 95:5 bis 75:25 enthält.
- 20
11. Kunstleder nach einem der Ansprüche 1 bis 10, das weiterhin 0,1 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Vinylchlorid-Pfropfcopolymers, Additive enthält.
- 25
12. Kunstleder nach Anspruch 11, wobei die Additive ausgewählt sind aus Füllstoffen, Stabilisatoren, Costabilisatoren, Antistatika, Flammschutzmitteln, Gleitmitteln, Pigmenten, Treibmitteln, antibakteriellen Mitteln und Mischungen davon.
- 30
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 21 16 6996

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	JP S56 20045 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 25. Februar 1981 (1981-02-25) * Anspruch 1 * * WPI Zusammenfassung * * das ganze Dokument *	1-12	INV. D06N3/06 D06M11/73
A	JP 2017 133000 A (SEKISUI CHEMICAL CO LTD) 3. August 2017 (2017-08-03) * das ganze Dokument * * WPI Zusammenfassung *	1-12	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			D06N D06M
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 4. Oktober 2021	Prüfer Rella, Giulia
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

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

EP 21 16 6996

5 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.

04-10-2021

10	Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
	JP S5620045	A	25-02-1981	JP S606372 B2		18-02-1985
				JP S5620045 A		25-02-1981
15	-----					
	JP 2017133000	A	03-08-2017	KEINE		

20						
25						
30						
35						
40						
45						
50						
55						

EPO FORM P0461

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

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

- EP 0647663 A1 [0007] [0009] [0010] [0023]
- EP 0341499 A2 [0025]
- EP 0510478 A1 [0025]
- DE 3731054 A1 [0025]
- DE 3825450 A1 [0025]