

---

**Octroiraad**



⑫ A **Terinzagelegging** ⑪ **8801557**

**Nederland**

⑲ **NL**

---

⑤4 **Werkwijze voor de vervaardiging van synthetische huiden.**

⑤1 Int.Cl<sup>o</sup>.: D06N 3/14, B32B 5/24, C08J 9/42.

⑦1 Aanvrager: Lorica S.p.A. te S. Mauro Torinese, Italië.

⑦4 Gem.: Ir. A.D. Baarslag c.s.  
NEDERLANDSCH OCTROOIBUREAU  
Johan de Wittlaan 15  
2517 JR 's-Gravenhage.

---

②1 Aanvraag Nr. 8801557.

②2 Ingediend 17 juni 1988.

③2 Voorrang vanaf 19 juni 1987.

③3 Land van voorrang: Italië (IT).

③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 6753587 .

⑥2 --

---

④3 Ter inzage gelegd 16 januari 1989.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

---

Werkwijze voor de vervaardiging van synthetische huiden.

De uitvinding heeft betrekking op een verbeterde werkwijze voor het vervaardigen van op natuurlijke huiden gelijkende kunstmatige huiden door chemische behandeling van velvormige kunststof en in het bijzonder door behandeling van een door de firma KURARAY CO LTD als ruw  
5 produkt en als afgewerkt produkt onder de naam SOFRINA (ingeschreven merk) in de handel gebrachte grondstof, die een poreuze geëxpandeerde polyurethaanmatrix waarin nylondraden of andere polyamidedraden of niet-geweven draden zijn opgenomen en een deklaag van compact polyurethaan dat in het patroon van de te imiteren natuurlijke huid is gebos-  
10 seleerd omvat. Meer in het bijzonder heeft de uitvinding betrekking op verbeteringen in een soortgelijke werkwijze die is beschreven in de Italiaanse octrooiaanvraag 67585-A/84.

In de genoemde octrooiaanvraag wordt een chemische behandeling beschreven waarmee een kunststof die, doordat deze niet de consistentie  
15 heeft die het als natuurlijk leer doet aanvoelen ("greep"), een slechte imitatie van natuurlijk leer vormt, kan worden omgezet in een volmaakte nabootsing van natuurlijk leer die zelfs voor een deskundige bij aanraking niet van echt te onderscheiden is. Daartoe wordt een flexibele, poreuze, velvormige kunststof waarin bij voorkeur in de matrix draden  
20 vrij zijn ingebed en die aan een van de oppervlakken is voorzien van een compacte laag bewerkte kunststofhars, bijvoorbeeld geperst ter nabootsing van het patroon van het na te bootsen type leer, aan eenzelfde looibehandeling onderworpen als voor natuurlijke huiden gangbaar is en vervolgens op de voor natuurlijk leer gebruikelijke wijze gevuld. Toe-  
25 passing van de looibehandeling die zoals bekend slechts ten doel heeft de natuurlijke collageendraden die aan leer de bekende eigenschappen geven, tegen bederf bestand te maken, en van de daarop volgende vulbe- handeling van een poreuze kunststof die niet kan ontleden en die ook door zijn chemische samenstelling niet in staat is tot een reactie met  
30 de voor het looien gebruikelijke stoffen (meestal metaalzouten zoals sulfaten en chloraten) moet niet alleen voor de looideskundige maar ook voor de organische chemicus onzinnig hebben geleken; er werd verrassenderwijs gevonden dat de zouten van de looioplossing in de poriën van de behandelde kunststof kunnen worden neergeslagen en daar worden vast-  
35 gehouden, alwaar zij er voor zorgen dat de vulstoffen stabiel worden vastgehouden en de oorspronkelijke stof aanzienlijk in gewicht, volume en consistentie toeneemt en de "greep" en het uiterlijk van natuurlijk leer krijgt. Ook kan met de werkwijze volgens de genoemde octrooiaan-

8801557

vrage de flexibiliteit van het uitgangsmateriaal worden verbeterd waarbij zelfs die van de beste leersoorten wordt benaderd, door een extra "pseudo-looi"-behandeling van het materiaal voor het vullen, met een oplossing van een di- of polyaldehyd in water.

5       Natuurlijk leer heeft in werkelijkheid echter, afhankelijk van de diersoort (schaap, rund, paard, enz.) waarvan het afkomstig is, een verschillende flexibiliteit en consistentie waardoor in de praktijk het ene type de voorkeur heeft voor de ene toepassing (bijvoorbeeld de ver-  
vaardiging van schoenzolen) en een ander type voor een andere toepas-  
10       sing (bijvoorbeeld de vervaardiging van bovenleders, kleren, handtassen enz.). Volgens de werkwijze van genoemde octrooiaanvraag is het niet mogelijk deze verschillen in flexibiliteit tussen de verschillende ver-  
kregen kunstleersoorten te verkrijgen. Er worden derhalve met die be-  
kende werkwijze uit dezelfde uitgangsmaterialen waarvan er een bijvoor-  
15       beeld het oppervlak van kalfsleer heeft en een ander het oppervlaktepa-  
troon van bijvoorbeeld paardeleer, uiteindelijk twee kunsthuiden ver-  
kregen die slechts in hun uiterlijk verschillen maar die vrijwel de-  
zelfde flexibiliteit hebben die dus niet overeenkomt met het natuurlijke leer dat zij nabootsen.

20       Doel van de uitvinding is het verschaffen van een verbeterde werkwijze voor het verkrijgen van natuurlijke huiden door een chemische behandeling van velvormige kunststof, die niet de nadelen van de genoemde octrooiaanvraag heeft, volgens welke een verdere behandeling plaats  
heeft waarmee verschillende flexibiliteiten kunnen worden verkregen  
25       terwijl de overige eigenschappen ongewijzigd blijven.

Dit doel wordt volgens de uitvinding bereikt doordat men tussen een eerste stap waarin de poreuze kunststof wordt behandeld met een oplossing van metaalzouten van het bij het looien gebruikelijke type in water en een tweede stap waarin het behandelde materiaal op voor het  
30       vullen van natuurlijk leer gebruikelijke wijze wordt gevuld, het met de looioplossing behandelde materiaal in een tussenstap behandelt met een mengsel van tenminste een kunststofhars met synthetische en/of natuurlijke tanninen dat in de poriën van het materiaal wordt gebracht.

Aanvraagster heeft gevonden dat synthetische produkten die volko-  
35       men op natuurlijke huiden lijken en verschillende flexibiliteiten kunnen hebben, kunnen worden verkregen door toepassing van een werkwijze zoals die is beschreven in de reeds genoemde Italiaanse octrooiaanvraag 67585-A/84, echter met die wijziging dat tussen de eerste "pseudo-  
looi"-stap van die werkwijze waarbij de poreuze flexibele velvormige  
40       kunststof wordt behandeld met een oplossing van de voor het looien ge-

bruikelijke metaalzouten in water en een tweede stap van deze werkwijze waarbij het met de looioplossing behandelde materiaal aan een voor natuurlijk leer gangbare vulbehandeling wordt onderworpen, een tussenstap wordt ingevoegd waarin de poriën van het met de looioplossing behandelde poreuze materiaal worden gevuld met een mengsel van tenminste een kunststofhars van elk type, maar bij voorkeur een acrylhars, met kunstmatige en/of natuurlijke tanninen. Onder "tannine" wordt de groep stoffen verstaan zowel van natuurlijke herkomst (bijvoorbeeld in eikelolie, druivestelen e.d.) als van synthetische herkomst, die zijn afgeleid van tanninezuur dat, zoals bekend, geen stof met wel omschreven formule is maar een mengsel van stoffen zoals esters van alcoholen en aromatische zuren en glucose zoals pyrocatechol, isocatechol, penta-digalluszuur-glucose e.d. Tanninen worden normaal gebruikt voor het plantaardig looien van natuurlijk leer in plaats van (of in combinatie met) looibewerkingen met metaalzouten zoals chroomlooien, waarbij zij de organische structuur van de collageendraden kunnen modificeren en aldus tegen bederf kunnen beschermen. Het gebruik daarvan voor niet bederfelijke waar, grotendeels in combinatie met een vulstof zoals een kunststofhars, en vervolgens met een looioplossing van metaalzouten, ligt daarom voor de looideskundige en voor de organische chemicus in het geheel niet voor de hand, omdat de tanninen niet kunnen reageren met polymeren met een stabiele structuur zoals polyurethanen en polyesteren of met de in de velvormige kunststof aanwezige polyamidedraden, welke materialen volgens de uitvinding aan de chemische behandeling worden onderworpen. Onverwacht is echter gebleken dat de behandeling van een poreuze velvormige kunststof met tanninen gemengd met harsen die zich in de poriën van het behandelde materiaal kunnen afzetten, het mogelijk maakt afhankelijk van de omstandigheden en in het bijzonder van de samenstelling van het tannine-harsmengsel, hetzelfde uitgangsmateriaal een verschillende stijfheid te geven met als gevolg dat naar gelang van het te imiteren natuurlijke materiaal het kunstmatige materiaal een verschillende flexibiliteit kan krijgen en, wat belangrijker is, een flexibiliteit die volledig lijkt op die van het te imiteren materiaal. Indien men bijvoorbeeld een paardeleer wil nabootsen dat stugger is en gebruikt wordt voor het vervaardigen van schoenzolen, kan men door toepassing van de werkwijze volgens de uitvinding en uitgaande van een poreuze kunststof die voorzien is van een oppervlaktelaag met het patroon van paardeleer, een eindprodukt met hoge stijfheid verkrijgen. Anderzijds kan een uitgangsmateriaal dat zodanig bewerkt is dat het op geiteler lijkt volgens de uitvinding worden bewerkt tot een produkt met

maximale zachtheid, enzovoort.

De tussenstap, die het belangrijkste kenmerk vormt van de verbeterde werkwijze volgens de uitvinding, behelst het behandelen van het poreuze materiaal met een oplossing van 4-16 gew.% ten opzichte van het gewicht van het ruwe materiaal, aan tannine en geëmulgeerde kunst-  
5 hars. Het uitgangsmateriaal dat gewoonlijk in stroken met een lengte van ongeveer tien meter wordt aangeleverd kan in balen worden gebonden en in draaiende kuipen van het type dat voor het looien van natuurlijk leer wordt gebruikt, worden behandeld zoals in de genoemde octrooiaan-  
10 vrage 67585-A/84 en elders beschreven, of in een voorkeursuitvoeringsvorm van de uitvinding zodanig worden gewikkeld dat tenminste een lus wordt verkregen en vervolgens door omloop in een volinrichting van hetzelfde type als textielmachines met stralen zoals gebruikt voor het verven van koordtextiel, worden behandeld, met andere woorden door toe-  
15 passing van textielapparatuur voor een looiproces. De behandeling met aldehyd geschiedt in een oplossing van 5-10 gew.%, berekend op het gewicht van de uitgangsstof, aan aldehyd in water, en deze aldehyden worden bij voorkeur gekozen uit aspartaldehyd, glutaaraldehyd, pyruvaldehyd, crotonaldehyd en  $\alpha$ -ethyl-butyraldehyd.

20 In principe komt elke velvormige kunststof die poreus is en voorzien is van een op een dierehuid gelijkende compacte oppervlakte, in aanmerking om te worden gebruikt in de werkwijze volgens de uitvinding, omdat de chemische aard van de kunststof, zolang deze geen problemen geeft met die van de chemische behandelingsoplossingen, niet essentieel  
25 is. Het materiaal waarmee de beste resultaten worden verkregen omvat echter een poreuze matrix van gestold, geëxpandeerd polyurethaan waarin een draadverstering van niet-geweven draden en/of polyester-, polyamide- of polyethyleendraden is ingebed en een deklaag aan een zijde van de matrix van compact polyurethaan die zodanig is gebosseleerd  
30 dat deze het uiterlijk heeft van dat van de na te bootsen natuurlijke huid. In de eerste pseudo-looistap wordt de poreuze stof behandeld met een oplossing van 15-45 gew.% calciumsulfaat en/of chroom-, ijzer-, aluminium-, magnesium- en/of titaan-sulfaat en/of -chloraat in water. In de tweede vulstap wordt de poreuze stof behandeld met een emulsie in  
35 water van minerale olie, gezwavelde walvistraan en/of esters van al of niet gesubstitueerde vetzuren met 12-24 koolstofatomen. Na de vulstap wordt het velvormige poreuze materiaal geleverd met een mengsel van tenminste een metaalcomplex voor het verven van polyurethaan met tenminste een gepremetalliseerde kleurstof voor polyamidedraden, in het bijzonder  
40 als het uitgangsmateriaal wordt gevormd door de ruwe kunstleer van

. 880 1557

KURARAY CO LTD dat in de handel ook in afgewerkte vorm (d.w.z. geverfd en afgewerkt) onder de naam SOFRINA verkrijgbaar is en dat blijkt te bestaan uit een polyurethaanmatrix met nylondraden of andere polyamide-draden daarin ingebed.

5 Volgens de uitvinding behandelt men in de tussenstap de poreuze stof met een emulsie van 2-7 gew.% ten opzichte van de uitgangsstof, aan een acrylhars of een styreen-maleïne-hars gemengd met 2-10 gew.% aan looi- of voorlooi-stoffen op basis van ruwe tannine. Indien men een materiaal van middelmatige stijfheid wenst, behandelt men het poreuze  
10 velvormige materiaal met een mengsel van een oplossing van 2 gew.% van een in de handel verkrijgbare looi-stof op basis van dicyaandiamide-formaldehyd, een emulsie van 4% van een acrylhars en een oplossing van 3 gew.% in de handel verkrijgbaar synthetisch tannine, totdat deze vrijwel alle poriën van het materiaal hebben doordrongen; vervolgens  
15 wordt aan het mengsel zoutzuur toegevoegd tot de pH van de oplossing tussen 4 en 4,5 ligt, zodat de acrylhars in de poriën van het poreuze velvormige materiaal neerslaat. Wil men daarentegen stijve eindprodukten hebben, dan behandelt men het poreuze velvormige materiaal in de tussenstap met een mengsel van een oplossing van 10 gew.% van een in de  
20 handel verkrijgbaar looimengsel van synthetische tanninen en chromoxide, een emulsie van 2% van een acrylhars en een oplossing van 3 gew.% synthetisch looimengsel in fenol (synthetisch tannine op basis van fenol) en onderwerpt men het vervolgens aan een droogbehandeling.

Samengevat betekent dit dat men door een geschikte keuze van de  
25 samenstelling van de vuloplossing, vooral wat betreft tanninen en hars, een andere stijfheid van het eindprodukt kan verkrijgen zodat voor de verschillende typen eindprodukten door experimenteren met verschillende mengsels van looi-stoffen van de gewoonlijk verkrijgbare tannine en vulharsen, de gewenste stugheid tot stand kan brengen.

### 30 Voorbeeld I

Vierentwintig stroken van ongeveer tien meter lengte, van een door KURARAY LTD vervaardigde poreuze flexibele kunststof, gevormd door een geëxpandeerde polyurethaanmatrix met daarin ingebed polyamidedraden, en een deklaag van compact polyurethaan dat is gebosseleerd in het  
35 patroon van een dierehuid, worden onderverdeeld in twee partijen van elk twaalf stroken. De eerste twaalf stroken worden gevouwen en in ballen van 250 x 120 x 120 cm gebonden en in een draaiende looi-kuip van ongeveer 5,6 m<sup>3</sup> gebracht. De andere twaalf stroken worden tot een lus genaaid en in een textielverfmachine van het straal-type gebracht. Der-  
40 gelijke machines worden gebruikt voor het wassen en verven van textiel

en heten ook "volmachines" en bevatten in hoofdzaak een gesloten vat voorzien van een laag bad en met verschillende ringvormige bakken waarin de textiellussen omlopen, welke bakken met het bad zijn verbonden en van spuitstukken zijn voorzien voor de toevoer van water, lucht en wasoplossingen die in het bad kunnen worden opgevangen en daaruit weer kunnen worden rondgepompt. De twaalf stroken worden daarin door middel van geschikte rollers gecirculeerd. Nadat de stroken materiaal in de twee machines zijn gebracht, wordt daarmee hetzelfde wasproces uitgevoerd door toevoeging van dezelfde stoffen in dezelfde hoeveelheid en gedurende dezelfde tijd. Eerst worden de stroken ongeveer 20 minuten behandeld met 650 liter van een oplossing van een oppervlakte-actieve stof in water van 60°C; vervolgens worden de stroken 40 minuten behandeld met 650 liter van een looioplossing van 39 gew.% chroomsulfaat bij 60°C en met een pH van ongeveer 3,2; na 40 minuten wordt de pH van de looioplossing door toevoeging van 10N NaOH verhoogd tot een waarde van 7,1 waarbij chromhydroxide neerslaat. Na wassen met water ter verwijdering van de overmaat aan op het oppervlak van de stroken uitgevlokt hydroxide, worden deze behandeld met 650 liter van een emulsie in water die, berekend op het gewicht van de uitgangskunststof, 7% APRITAN PQ (ingeschreven merk), een bekende styreen-maleïne-veulhars die gebruikt wordt voor het looien van natuurlijke huiden, 3% TANIGAN PAK (ingeschreven merk) en 2% BASITAN MN (ingeschreven merk), allemaal harsvormige looistoffen die bij het looien worden gebruikt en mengsels van synthetische tanninen en styreenmaleïne-harsen bevatten, behandeld. De behandeling geschiedt bij 50°C en duurt tenminste 60 minuten. Daarna worden de stroken behandeld met 650 liter van een oplossing van glutaaraldehyd in een hoeveelheid van 6 gew.% op basis van de uitgangsstof (het gewicht van de stroken) in water gedurende 42 minuten en vervolgens worden zij gevuld door behandeling bij 65°C met 650 liter van een emulsie van ricinusolie (20 gew.%) in water gedurende 45 minuten en tenslotte geleverd met een mengsel van 3 gew.% BASACRIL (ingeschreven merk), een bekende kleurstof voor polyurethanen en 3 gew.% ISOLAN (ingeschreven merk), een bekende kleurstof voor polyamidedraden in water. Vervolgens worden de stroken gedurende 30 minuten behandeld met een oplossing van 60 gew.% PIROFLAM (ingeschreven merk), een bekend brandvertragend middel, in water en vervolgens 15 minuten met een oplossing van 30 gew.% PIROFLAM en 20 gew.% TRIANOL SP (ingeschreven merk), een bekend zacht makend middel op basis van lauraten, in water, in beide gevallen 255 liter en tenslotte gedroogd met warme lucht van 60°C. Uiteindelijk hebben de bewerkte stroken een gewicht en een dikte die gro-

. 8801557

ter zijn dan die van het uitgangsmateriaal, een uiterlijk en een greep die dezelfde zijn als die van natuurlijk leer en een aanzienlijke zachtheid en flexibiliteit. Twintig monsters van 20 x 20 cm uit elke partij stroken behandeld materiaal worden vergeleken met twintig soortgelijke monsters van gelooid natuurlijk leer. De resultaten zijn vermeld in tabel A, waaruit kan worden afgeleid dat de behandeling in looikuipen of in straalverfmachines voor textiel en dergelijke vrijwel identieke resultaten geeft en verder dat het eindprodukt volledig gelijkwaardig is aan natuurlijk leer.

10

	<u>Tabel A</u>		
	Natuurlijk leer	Ruw Kuraray kuip-behandeling	straal-behandeling
15 Trekweerstand	G	E	E
Schuurweerstand	G	G	G
Vouwweerstand	G	G	G

(E = uitstekend; G = goed; S = slecht)

20

#### Voorbeeld II

Onder toepassing van de werkwijze volgens voorbeeld I wordt de behandeling tussen de behandeling met looioplossing en de behandeling met glutaaraldehyd gevarieerd met verschillende mengsels van vulkunst-  
 25 harsen en verschillende tanninen. Eerst wordt een emulsie in water (gewichtpercentages op basis van het gewicht van het te behandelen materiaal) van 2% RETIGAN R4B, een bekende looistof op basis van dicyaandiamide-formaldehyd, 4% RETIGAN R7, een bekende vulstof voor het looien op basis van acrylhars en 3% TANIGAN CK, een bekende voorlooistof op  
 30 basis van synthetisch tannine, alle drie ingeschreven merken, gebruikt. 250 liter van deze emulsie van 30°C wordt in het ene geval in de kuip gebracht en in het andere geval in de straalverfmachine, waarna door toevoeging van 1N zoutzuur de pH van de emulsie wordt verlaagd tot 4,1  
 35 waardoor de hars neerslaat; het neerslag vormt zich ook in de poriën van het materiaal waardoor uiteindelijk een flexibele stof, die echter stijver is dan die volgens voorbeeld I wordt verkregen.

Evenzo wordt een emulsie in water van hars en tanninen met een andere samenstelling te weten slechts 2% RETIGAN R7 en in plaats van de looistof 10% TANIGAN CU (ingeschreven merk), een ander type looistof  
 40 gevormd door een mengsel van synthetisch tannine en chromoxide en 3%

. 8801557

TANIGAN BN, een oplossing van synthetisch tannine op fenolbasis gebruikt. Er wordt een flexibel eindproduct verkregen met hetzelfde uiterlijk als natuurlijk leer van een stugger type echter met een hoge stijfheid, groter dan die van de volgens de eerdere methode behandelde  
5 produkten.

### Voorbeeld III

Onder toepassing van de werkwijze volgens voorbeeld I, echter slechts in kuipen, worden stroken van een andere uitgangsstof behandeld met een verschillende dikte en met een ander draadgehalte of zonder  
10 draden in de polyurethaanmatrix, welke zijn gevormd van op bekende wijze chemisch gecoaguleerd poreus polyurethaan. De typen uitgangsmateriaal zijn aangegeven in tabel B. De gebruikte oliën zijn:

- 1- gezwavelde walvistraan (spermolie)
- 2- ricinusolie
- 15 3- olie B, een mengsel van 50 gew.% oliezuur en 50 gew.% palmitinezuur waaraan 30 gew.% polyethyleenglycol is toegevoegd
- 4- Cr-zeep, een mengsel van met chroomzouten verzeept stearinezuur
- 5- olie D, een mengsel van met glycerol veresterde vetzuren met 12-24 koolstofatomen
- 20 6- minerale olie.

De procesomstandigheden zijn in tabel C aangegeven met A, B en C volgens het type behandeling met tanninen en vulkunstharsen: A komt overeen met de behandeling volgens voorbeeld I, B en C met die volgens voorbeeld II. In alle gevallen leek het eindproduct bijzonder sterk op  
25 natuurlijk leer en had het een verschillende stijfheid afhankelijk van de behandeling met tanninen en hars.

Tabel B

	Materiaal	Beschrijving van het materiaal	Dikte
30	A	als voorbeeld I	0,8 mm
	B	polyurethaanmatrix met niet-geweven draad	1,1 mm
	C	polyurethaan zonder draden	0,5 mm
	D	polyurethaanmatrix plus polyesterdraden	0,9 mm
	E	idem	2 mm
35	F	idem	1,2 mm
	G	polyurethaanmatrix plus polyethyleendraden	0,3 mm
	H	idem	2 mm
	I	idem	1,2 mm

Tabel C

	Materiaal	Looi-oplossing		Oplossing van tanninen	Oplossing van aldehyden		Olie	
		type	%		type	%	type	%
5	A	1	45	A	1	7	1	25
	B	3	20	A	1	5	2	30
	C	2	25	B	2	10	3	27
	D	4	30	C	4	8	5	28
10	E	5	35	B	5	9	4	29
	F	7	40	C	3	6	6	25
	G	8	38	A	5	10	1	30
	H	6	28	B	4	8	3	30
	I	5	30	C	3	5	2	18

15

Looioplossingen: 1: Ca-sulfaat; 2: Al-sulfaat; 3: Mg-sulfaat; 4: Ti-sulfaat; 5: Cr-sulfaat; 6: Al-chloraat; 7: Mg-chloraat; 8: Cr-chloraat

Adehyde-oplossingen: 1: glutaaraldehyd; 2: pyruvaldehyd; 3: crotonaldehyd; 4: aspartaldehyd; 5:  $\alpha$ -ethylbutyraldehyd

### Conclusies

1. Werkwijze voor het verkrijgen van op natuurlijke huiden gelijkende kunsthuiden door chemische behandeling van een poreuze flexibele velvormige kunststof, waarbij men in een eerste stap de poreuze kunststof behandelt met een oplossing van voor het looien gebruikelijke metaalzouten in water en in een tweede stap het met de oplossing behandelde materiaal op de voor natuurlijk leer gebruikelijke wijze vult, met het kenmerk, dat men in een tussenstap tussen de eerste stap en de tweede stap het met de oplossing behandelde poreuze materiaal behandelt met een mengsel van tenminste een kunststofhars met synthetische en/of natuurlijke tanninen dat in de poriën van het materiaal binnendringt.

2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat men in de tussenstap het poreuze materiaal behandelt met een oplossing van 4-16 gew.%, op basis van de uitgangskunststof, van tannine en geëmulgeerde kunsthars in water.

3. Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk, dat men de poreuze kunststof in balen bindt en in een voor het looien van natuurlijk leer gebruikelijke draaiende kuip behandelt.

4. Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk, dat men de poreuze kunststof zodanig wikkelt dat een gesloten lus wordt verkregen en deze behandelt door rondleiden in een volmachine zoals een textielstraalmachine die gebruikt wordt voor het verven van koordtextiel.

5. Werkwijze volgens een der conclusies 1-4, met het kenmerk, dat men de met het kunstharsmengsel behandelde poreuze kunststof voorafgaande aan de tweede stap behandelt met een oplossing van 5-10 gew.% op basis van de uitgangskunststof, van een aldehyd in water.

6. Werkwijze volgens conclusie 5, met het kenmerk, dat het aldehyd aspartaldehyd, glutaaraldehyd, pyruvaldehyd, crotonaldehyd of  $\alpha$ -ethylbutyraldehyd is.

7. Werkwijze volgens een der conclusies 1-6, met het kenmerk, dat de te behandelen kunststof een poreuze matrix van gecoaguleerd, geëxpandeerd polyurethaan en een in het patroon van de na te bootsen natuurlijke huid gebosseleerde deklaag van compact polyurethaan omvat, waarbij in de poreuze matrix een draadversterking van niet-geweven draden en/of polyester-, polyamide- en/of polyethyleendraden is opgenomen.

8. Werkwijze volgens een der conclusies 1-7, met het kenmerk, dat men de poreuze kunststof in de eerste stap behandelt met een oplossing van 15-45 gew.% calciumsulfaat, chroom-, ijzer-, aluminium-, magnesium-

en/of titaan-sulfaat en/of -chloraat in water en in de tweede stap de poreuze kunststof met een emulsie in water van minerale olie, gezwavelde walvistraan, ricinusolie en/of esters van al of niet gesubstitueerde vetzuren met 12-24 koolstofatomen, behandelt.

5 9. Werkwijze volgens een der conclusies 1-8, met het kenmerk, dat men na de tweede stap de poreuze kunststof verft met een mengsel van tenminste een metaalcomplex voor het verven van polyurethaan en tenminste een gepremetalliseerde kleurstof voor polyamidedraden.

10 10. Werkwijze volgens een der conclusies 1-9, met het kenmerk, dat men in de tussenstap de poreuze kunststof behandelt met een mengsel van een emulsie van 2-7 gew.%, op basis van de uitgangskunststof, van een acrylhars of styreen-maleïne-hars, en 2-10 gew.%, op basis van de uitgangskunststof, van op looistoffen of voorlooistoffen gebaseerd tannine.

15 11. Werkwijze volgens conclusie 10, met het kenmerk, dat men in de tussenstap de poreuze kunststof behandelt met een mengsel van een oplossing van 2 gew.% van een op dicyanodiamide-formaldehyd gebaseerde looistof, een emulsie van 4% acrylhars en een oplossing van 3 gew.% synthetisch tannine, en nadat de poriën zijn doordrongen de pH van  
20 het mengsel op 4-4,5 brengt zodat de acrylhars in de poriën van de poreuze kunststof neerslaat.

25 12. Werkwijze volgens conclusie 10, met het kenmerk, dat men in de tussenstap de poreuze kunststof behandelt met een mengsel van een oplossing van 10 gew.% van een looimengsel van synthetische tanninen en chromoxide, een emulsie van 2% acrylhars en een oplossing van 3 gew.% van een mengsel van synthetische tanninen in fenol, en deze vervolgens droogt.

+++++++