

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

**0 285 898
A2**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 88104538.9

(51) Int. Cl. 4: **C14C 11/00 , D06M 15/00**

(22) Anmeldetag: 22.03.88

(30) Priorität: 04.04.87 DE 3711415

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
12.10.88 Patentblatt 88/41

(84) Benannte Vertragsstaaten:
CH DE ES FR GB IT LI

(71) Anmelder: **BAYER AG**
Konzernverwaltung RP Patentabteilung
D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

(72) Erfinder: **Tork, Leo, Dr.**
Karl-Krekeler-Strasse 11
D-5090 Leverkusen 1(DE)
Erfinder: **Rottmaier, Ludwig**
Bergstrasse 85
D-5068 Odenthal-Glöbusch(DE)
Erfinder: **Höhne, Wolfgang**
Grosser Busch 81
D-5060 Bergisch-Gladbach(DE)

(54) **Zubereitungen und Verfahren zum Zurichten von Leder und zur Textilbeschichtung.**

(57) Zum Zurichten von vollnarbigen, geschliffenen oder gespaltenen Ledern eignen sich wäßrige Zubereitungen, die als Bindemittel ein Copolymerisat aus monoolefinisch ungesättigten Monomeren mit einer Säurezahl von 5 bis 150 mg KOH/g Substanz und/oder ein Polyurethan mit einer Säurezahl von 5 bis 150 mg KOH/g Substanz und als Vernetzer ein Triglycidylisocyanurat mit einem Epoxidwert von 0,5 bis 1,01 enthalten.

EP 0 285 898 A2

Zubereitungen und Verfahren zum Zurichten von Leder und zur Textilbeschichtung

Bei der Zurichtung von vollnarbigen, geschliffenen oder gespaltenen Ledern werden auf deren Oberfläche Zurichtmittel aus Pigmenten, Bindemitteln und weiteren Hilfsmitteln aufgetragen, so daß die Poren des Leders oberflächlich verschlossen werden. Als Bindemittel werden im allgemeinen alkalisch aufgeschlossene Kaseinlösungen und wäßrige Copolymerisat-Dispersionen eingesetzt. Diese Copolymerisat-Dispersionen sind Polyacrylat-Dispersionen, Dispersionen von Copolymerisaten aus Vinylacetat mit Acrylestern bzw. Ethylen, Synthetikgummi-Dispersionen oder Polyurethan-Dispersionen. Als Pigmente werden anorganische und organische verwendet, beispielsweise Eisenoxid, Titandioxid, Azopigmente und Phthalocyanine. Die wäßrigen Zurichtflotten müssen alkalisch eingestellt sein, weil die Farbansätze in der Regel wäßrig alkalische Kaseinlösungen in mehr oder weniger großen Anteilen enthalten.

Von der lederverarbeitenden Industrie werden Zurichtungen mit immer höheren Echtheiten gefordert. Insbesondere werden an die Trocken- und Naßknickfestigkeiten, Durchreibfestigkeit sowie Quellfestigkeit gegen Wasser und Lösungsmittel immer höhere Forderungen gestellt. Zur Verbesserung der physikalischen Echtheiten werden seit einiger Zeit mit Erfolg Reaktivzurichtungen durchgeführt, indem man Polymerisatdispersionen mit reaktiven Gruppen als Bindemittel verwendet und diese mit Hilfe geeigneter polyfunktioneller Verbindungen auf dem Leder zur Vernetzung bringt. Wegen der geringen thermischen Belastbarkeit des Leders sind herkömmliche Vernetzungssysteme, wie sie beispielsweise im Textildruck-, Vlies- und Beschichtungssektor Anwendung finden (z.B. mit Melaminharzen) nicht geeignet. Vielmehr müssen die Vernetzungssysteme, die für die Lederzurichtung geeignet sind, im alkalischen Milieu bei Raumtemperatur oder wenig darüber reagieren.

Selbstvernetzende Polymerisat-Dispersionen, die zwei miteinander reagierende Gruppen enthalten - z.B. Vernetzungskomponente A: (Meth)acrylsäure, Vernetzungskomponente B: Acrolein, Glycidylmethacrylat oder Dichlortriazinylaminoethylmethacrylat - haben sich infolge mangelnder Lagerstabilität der Polymerisat-Dispersionen nicht bewährt.

Bewährt hat sich dagegen das Verfahren zum Zurichten von Leder durch Behandlung mit einem nicht auspolymerisierten synthetischen Kautschuklatex, der bei der Zurichtung mit Oxiden und/oder Hydroxiden zweiwertiger Metalle umgesetzt wird (vgl. EP-B-29 170). Dieses Verfahren ist jedoch auf dickschichtige Zurichtungen von stark saugenden Ledern mit rauher Oberfläche, wie Spaltleder und stark geschliffenen, nicht imprägnierten Schleifbox-Ledern beschränkt. Auf Vollnarben-Leder und mit Acrylat-Dispersionen imprägnierten Schleifbox-Ledern ist die Haftung der Zurichtschicht zum Leder sowie die Haftung zwischen den einzelnen Zurichtschichten unzureichend, weil nach diesem Vernetzungsmechanismus (Salzbildung) die Filmbildung zu schnell erfolgt. Außerdem sind die Trocken- und Naßknickfestigkeiten für die Verwendung als Schuhoberleder unzureichend, weil Vollnarben-Leder sowie imprägnierte Schleifbox-Leder mit weniger Polymerisatbinder wesentlich dünner beschichtet werden und diese Echtheiten mit abnehmender Binder- menge und Schichtstärke geringer werden. Darüber hinaus sind Leder, die nach EP-B 29 170 zurichtet werden, bei 160°C nicht vergilbungsbeständig. Diese Forderung muß aber von Oberleder - insbesondere von weißen und pastellfarbenen Ledern - erfüllt werden, weil diese Temperatur beim Anspritzen von Schuhsohlenmaterial aus PVC oder Polyurethan (PUR) auftritt.

Als weitere wäßrige Reaktivzurichtung für die Lederzurichtung wird die Vernetzung von carboxylierten wäßrigen Dispersionen von Polyacrylaten, Polybutadienen, Polyurethanen und Kaseinlösungen mit polyfunktionellen Aziridin-Verbindungen durchgeführt. Nach diesem Verfahren werden die physikalischen Echtheiten zwar deutlich verbessert, jedoch müssen wegen der hohen Reaktivität der Aziridin-Derivate die Verarbeitungsbedingungen bereits bei Raumtemperatur außerordentlich sorgfältig eingehalten werden, eine Forderung, die sich in der Praxis nur schwer durchführen läßt.

Wenn z.B. Leder zwischen zwei Farbaufrägen auf Durchlaufbügelmaschinen bei höheren Temperaturen zwischengebügelt werden, was für Nappaleder üblich ist, oder die Leder erst nach mehrtägigem Lagern (z.B. übers Wochenende) den nachfolgenden Farbaufrag erhalten, dann haftet die obere Farbschicht nicht mehr auf der unteren.

Auch zwischen der Polymerisatgrundierung und Appretur treten Haftschwierigkeiten auf, wenn nämlich die üblicherweise eingesetzten Appreturen auf Collodium- oder Acetobutyratbasis oder auch nichtreaktive PUR-Lacke nicht unmittelbar nach dem letzten Grundierauftrag appliziert werden.

Besonders schwierig lassen sich nach diesem Vernetzungssystem geprägte Leder herstellen, weil die Prägbareit der Leder mit dem Vernetzungsgrad sehr schnell stark abnimmt. Die Leder müssen, um überhaupt noch geprägt werden zu können, unmittelbar nach dem Farbaufrag immer im gleichen Stadium

der Vernetzung geprägt werden. Da diese Forderungen in einer Lederfabrik nur schwer zu erfüllen sind, ist die Reproduzierbarkeit des Prägeeffektes praktisch nicht gegeben.

Ein weiteres in der Lederzurichtung praktiziertes Reaktivverfahren beruht auf der Vernetzung von carboxyl-gruppen-haltigen Polyacrylat-Dispersionen mit Epoxiden vom Typ "Dian" [Glycidylether von 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan].

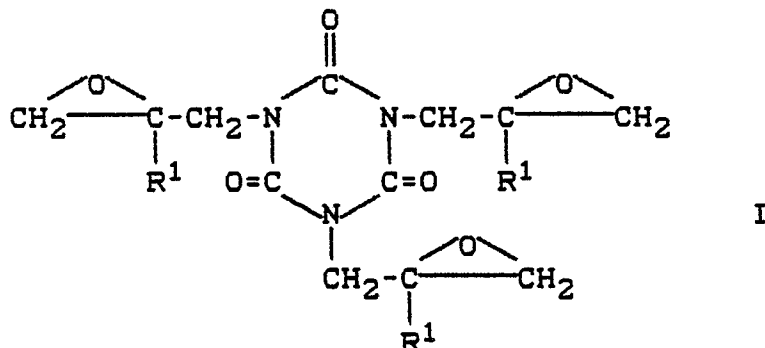
Die Vernetzung dauert dabei allerdings länger als drei Wochen. Daher werden viele Echtheiten, die für die Schuhherstellung von Bedeutung sind, zu spät erreicht, z.B. die Heißwasserquellfestigkeit für das Thermosetting-Verfahren, die Beständigkeit gegenüber den Lösungsmitteln der Kleber sowie die Einscherfestigkeit.

Es wurde nun gefunden, daß Deckschichten auf Leder mit besonders guten, für die Lederzurichtung wichtigen Eigenschaften wie Abschluß und Deckung, Narbenwurf und Zügigkeit, Kälteflexibilität, Trocken- und Naßreibechtheiten, Lichtehtheit und Hitzebeständigkeit, insbesondere jedoch sehr guten Trocken- und Naßknickfestigkeiten, sehr guter Haftung zum Leder und Haftung zwischen den einzelnen Farbschichten erhalten werden, wenn man die Behandlung des Leders mit wäßrigen Zubereitungen durchführt, die als Bindemittel wenigstens ein carboxylgruppenhaltiges Polymer und gegebenenfalls Kasein und als Vernetzer eine spezielle 1,2-Polyepoxidverbindung sowie Pigmente und weitere Hilfsmittel und Zusatzstoffe enthalten.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit wäßrige Zubereitung zum Zurichten von Leder und zur Textilbeschichtung auf der Basis eines carboxylgruppenhaltigen Polymeren als Bindemittel und einer 1,2-Polyepoxidverbindung als Vernetzer, die gegebenenfalls übliche Hilfsmittel und Zusatzstoffe enthalten, 20 dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel ein Copolymerisat aus monoolefinisch ungesättigten Monomeren mit einer Säurezahl von 5-150 mg KOH/g Substanz und/oder einem Polyurethan mit einer Säurezahl von 5-150 mg KOH/g Substanz und daß die 1,2-Polyepoxidverbindung Triglycidylisocyanurat mit einem Epoxidwert von 0,5 bis 1,01 ist.

Die wäßrige Zubereitung enthält zusätzlich gegebenenfalls basisch aufgeschlossenes Kasein. Die Carboxylgruppen können als freie Säure oder als Carboxylatgruppen vorliegen. Enthält die Zubereitung basisch aufgeschlossenes Kasein, so enthält das Polymer Carboxylatgruppen.

Das in den erfindungsgemäßen wäßrigen Zubereitungen enthaltene Triglycidylisocyanurat entspricht der Formel (I)



worin

R¹ Wasserstoff oder Methyl, vorzugsweise Wasserstoff bedeuten.

Das in den erfindungsgemäßen Zubereitungen enthaltene Triglycidylisocyanurat der allgemeinen Formel (I) ist bekannt und kann erhalten werden, indem man Cyanursäure mit überschüssigem Epichlorhydrin oder β -Methylepichlorhydrin in Gegenwart eines geeigneten Katalysators, z.B. Triethylamin, in an sich bekannter Weise bei 20-200°C zum Trichlorhydrinisocyanurat umsetzt und anschließend mit Chlorwasserstoff abspaltenden Mitteln wie wäßriger Natronlauge bei 20-120°C behandelt.

50 Die Herstellung dieses Triglycidylisocyanurats ist z.B. in US-PS 3 337 509 näher beschrieben. Wenn die drei Reste R¹ gleich sind, fallen zwei Substanzen an, die zueinander diastereomer sind. Man bezeichnet diese Verbindungen dann als α -oder β -Triglycidylisocyanurat [vgl. Angew. Chemie (1968) S. 851/2].

Aus dem Rohprodukt können die beiden Isomeren durch fraktionierte Kristallisation aus geeignete Lösungsmitteln, beispielsweise Methanol oder Dichlormethan, gewonnen werden. Für die technische Verwendung des Triglycidylisocyanurats als Vernetzer kann im allgemeinen das bei der Herstellung anfallende Rohprodukt eingesetzt werden.

Dieses Rohprodukt kann durchaus oligomere Anteile an Polyepoxiden enthalten. Ein Teil der Epoxidgruppen kann hydrolysiert sein, so daß eine bessere Löslichkeit erzielt wird. Allerdings sollte das Rohpro-

dukt nicht weniger als zwei Epoxidgruppen im Molekül enthalten, da sonst keine ausreichende Vernetzung erzielt wird. Die Rohprodukte besitzen in der Regel Epoxidwerte von 0,5 bis 1,01, vorzugsweise von 0,8 bis 1,01.

Unter dem Epoxidwert wird die Anzahl an 1,2-Epoxidgruppen verstanden, die in 100 g Substanz enthalten ist. Das Epoxidäquivalent ist definiert als die Menge Substanz in Gramm, in der ein Äquivalent 1,2-Epoxidgruppen enthalten ist. Die Bestimmung erfolgt durch Titration mit Salzsäure, wobei ein Mol 1,2-Epoxidgruppen einem Mol Halogenwasserstoff äquivalent ist.

Die in den erfindungsgemäßen wäßrigen Zubereitungen enthaltenen Polyglycidylverbindungen können sowohl ohne Lösungsmittel wie auch als Lösung und/oder Dispersion eingesetzt werden. Vorzugsweise werden die Polyepoxide abhängig von ihrer Löslichkeit in dem jeweils verwendeten Medium als Lösung oder Dispersion eingesetzt.

Als Lösungsmittel eignen sich hierzu Wasser und mit Wasser mischbare organische Lösungsmittel. Beispielhaft seien genannt:

Amide wie Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon, Alkohole wie Methanol, Ethanol, Isopropanol, Ethylenglykolmonomethylether oder -ethylether, Ketone wie Aceton, Diacetonalkohol, Ester wie Glykolacetat oder Glycerinacetat. Bevorzugt werden Dimethylformamid, N-Methylpyrrolidon und Diacetonalkohol verwendet.

Selbstverständlich können auch Mischungen von Triglycidylisocyanurat mit anderen Polyglycidylverbindungen, z.B. Glycidylether aus Bisphenolen, Glycidylester aus Di- oder Polycarbonsäuren, basische Glycidylverbindungen wie N,N-Diglycidylcyclohexylamin oder N,N-Diglycidylbenzylamin oder heterocyclische Epoxide wie Glycidylhydantoine oder Polyglycidyltriazolidin-3,5-dione verwendet werden.

Die in den erfindungsgemäßen wäßrigen Zubereitungen enthaltenen carboxylgruppenhaltigen Polymere haben eine Säurezahl von 5-150 mg KOH/g Substanz, wobei die mittlere Molmasse 1.000 bis 25.000 beträgt. Die OH-Zahlen liegen vorzugsweise unter 20 insbesondere unter 10.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden carboxylgruppenhaltigen Polymere können Copolymerisate, deren eine Monomerkomponente eine α,β -ethylenisch ungesättigte Carbonsäure ist, oder carboxylgruppenhaltige Polyurethane sein.

Diese carboxylgruppenhaltigen Copolymerisate sollen aus 1-25 Gew.-% mindestens einer copolymerisierbaren α,β -ethylenisch ungesättigten Carbonsäure mit 3 bis 5 C-Atomen und 75-99 Gew.-% mindestens eines weiteren copolymerisierbaren Monomeren bestehen. Die α,β -ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren können Monocarbonsäuren oder Dicarbonsäuren oder Halbestere der Dicarbonsäuren mit 1 bis 12 C-Atomen in der Alkoholkomponente sein.

Als copolymerisierbare Monomere seien beispielhaft genannt:

I) Ester der Acryl- oder Methacrylsäure mit aliphatischen C_1 - C_{12} -, cycloaliphatischen C_5 - C_6 -, araliphatischen C_7 - C_8 -Monoalkoholen, beispielsweise Methacrylat, Ethylacrylat, n-Propylacrylat, Isopropylacrylat, n-Butylacrylat, tert.-Butylacrylat, 2-Methylhexylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Dodecylacrylat und die entsprechenden Methacrylsäureester und Maleinsäurediester; Cyclopentylacrylat, Cyclohexylacrylat oder die entsprechenden Methacrylsäureester und Maleinsäurediester; Benzylacrylat, β -Phenylethylacrylat, entsprechende Methacrylsäureester und Maleinsäurediester;

II) Aromatische Vinylverbindungen, beispielsweise Styrol, α -Methylstyrol, α -Methyl-p-isopropylstyrol, α -Methyl-m-isopropylstyrol, o-, p-Chlorstyrol, o-, p-Bromstyrol, kernsubstituierte Methylstyrole, p-tert.-Butylstyrol oder Mischungen daraus;

III) Vinylester organischer Monocarbonsäuren, wobei die Säurekomponente 2 bis 4 C-Atome enthält, wie beispielsweise Vinylacetat und Vinylpropionat;

IV) Monoolefinisch ungesättigte Halogenkohlenwasserstoffe, wie Vinylchlorid oder Vinylidenchlorid, vorzugsweise Vinylchlorid;

V) Acrylnitril, Methacrylnitril, Acrylamid, Methacrylamid, Methylolacrylamid, Methylolmethacrylamid, Alkoximethylacrylamid und -methacrylamid mit 1 bis 4 C-Atomen in der Alkoxigruppe;

VI) Butadien, Isopren;

VII) Vinylalkylether mit 1 bis 4 C-Atomen in der Alkylgruppe, wie Vinylmethylether, Vinylethylether, Vinylpropylether.

VIII) N-Vinyl-Verbindungen, wie N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylphthalimid.

Bevorzugte carboxylgruppenhaltige Copolymerisate bestehen aus polymerisierten Einheiten von

a) 0-70 Gew.-% Butadien, Isopren oder deren Mischungen, vorzugsweise Butadien

b) 0-40 Gew.-% Acrylnitril, Methacrylnitril, Acrylamid, Methacrylamid, Methylolacrylamid, Methylolmethacrylamid oder deren Mischungen, vorzugsweise Acrylnitril und/oder Acrylamid.

c) 0-60 Gew.-% Styrol, α -Methylstyrol, o-, p-Chlorstyrol, o-, p-Bromstyrol, p-tert.-Butylstyrol oder deren Mischungen, vorzugsweise Styrol

d) 0-99 Gew.-% Acrylsäureester mit aliphatischen C₁-C₈-Alkoholresten oder Methacrylsäureester mit aliphatischen C₁-C₈-Alkoholresten oder deren Mischungen, wovon bis zu 7,5 Gew.-% durch mindestens ein Hydroxylgruppen enthaltendes, olefinisches, copolymerisierbares Monomer, wie Hydroxyalkylester der Acryl-, Methacryl-, Malein-, Fumar- oder Itaconsäure mit 2 bis 4 C-Atomen im Alkylrest ersetzt sein können;

5 e) 0-20 Gew.-% Vinylacetat

f) 1-25 Gew.-% Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure-, Maleinsäure- und Fumarsäurehalbester mit 1 bis 8 C-Atomen in der Alkoholkomponente oder deren Mischungen, vorzugsweise Acrylsäure und/oder Methacrylsäure und/oder Itaconsäure; wobei die Summe der Prozentgehalte von a) bis f) 100 beträgt.

10 Unter Copolymerisaten werden nicht nur Copolymerisate mit statistischer Verteilung der einpolymerisierten Monomeren oder Blockcopolymerisate verstanden, sondern auch Pfropfcopolymerisate, bei denen auf ein vorgebildetes Homo- oder Copolymerisate Monomere aufgepfropft worden sind. Statistische Copolymerisate sind bevorzugt.

Die Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden carboxylgruppenhaltigen Copolymerisate erfolgt 15 nach bekannten Verfahren der Substanz-, Lösungs- oder Dispersionspolymerisation, vorzugsweise durch Dispersionspolymerisation. Die bei der Substanz- oder Lösungspolymerisation hergestellten Copolymerisate müssen in einem 2. Schritt in eine Dispersion überführt werden. Zur Herstellung solcher stabiler Dispersionen können anionische, kationische oder nicht-ionische Emulgier- und Dispergiermittel in einer Menge von 0,1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf Monomere, verwendet werden. Derartige Verfahren sind beispielsweise in 20 "Methoden der organischen Chemie", Houben-Weyl, 4. Auflage, Band 14/1, Seiten 24-556 (1961) und in DE-OS 29 46 435 beschrieben worden.

Die Polymerisationen können bei Temperaturen von 0°C bis etwa 100°C durchgeführt werden.

Als Initiatoren können beispielsweise Percarbonate, Perester wie tert.-Butylperpivalat, -Peroctoat, Benzoylperoxid, o-Methoxybenzoylperoxid, Dichlorbenzoylperoxid, Azodiisobuttersäuredinitril in Mengen von 0,5 25 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die Monomermenge eingesetzt werden.

Weiterhin können übliche Molekulargewichtsregler wie Thioglykol, Thioglycerin oder tert.-Dodecylmercaptan mitverwendet werden.

Carboxylgruppenhaltige Polyurethane sind ebenfalls bekannt. Die Herstellung dieser Polyurethane bzw. ihrer wäßrigen Dispersionen kann z.B. in der Weise erfolgen, daß man Präpolymere in organischen 30 Lösungsmitteln, wie z.B. Aceton, löst und nach Zugabe und Umsetzung mit carboxylgruppenhaltigen Kettenverlängerungsmitteln in Wasser dispergiert. Da es sich um selbstemulgierende Systeme handelt, werden keine Emulgatoren und nur schwache Scherkräfte benötigt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels bleiben die Polyurethandispersionen zurück.

Als carboxylgruppenhaltige Kettenverlängerungsmittel werden vorzugsweise Hydroxycarbonsäuren und/oder Aminocarbonsäuren verwendet. Dabei muß, insbesondere bei Hydroxycarbonsäuren, darauf geachtet 35 werden, daß keine nennenswerte Reaktion zwischen den Carbonsäuren und dem Isocyanat stattfindet. Dies kann insbesondere durch Verwendung von sterisch gehinderten Hydroxycarbonsäuren, wie z.B. von 2,2-Di(hydroximethyl)-propionsäure, erreicht werden. Als Kettenverlängerungsmittel geeignet sind z.B. noch Glykolsäure, Milchsäure, Weinsäure, Zitronensäure, Glycin, α - bzw. β -Alanin, Sarkosin, Methionin, 4-Aminobuttersäure, 6-Aminocaprinsäure, Glutaminsäure. 40

Zur Herstellung der Präpolymere werden Isocyanate mit hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen wie hydroxylgruppenhaltigen Polyestern, Polyethern oder Polycarbonaten umgesetzt.

Die zur Herstellung der Präpolymere verwendeten Isocyanate sind vorzugsweise die technisch leicht zugänglichen, beispielsweise die aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen Diisocyanate oder deren 45 Gemische wie z.B. Toluylen-2,4-diisocyanat, Toluylen-2,6-diisocyanat, Phenylendiisocyanat, Methylen-bis(4-phenylisocyanat); Hexamethylen-diisocyanat, Cyclohexylen-1,4-diisocyanat, Methylen-bis(4-cyclohexyl)-isocyanat, Isophorondiisocyanat.

Die zur Herstellung der Präpolymeren verwendeten hydroxylgruppenhaltigen Polyester können endständig oder an der Hauptkette durch Hydroxylgruppen substituiert sein. Beispiele für solche Polyester 50 sind solche, die durch Umsetzung von Säuren, Estern, Anhydriden oder Säurechloriden mit Glykolen, Polyglykolen und gegebenenfalls geringen Mengen Triolen dargestellt werden. Geeignete Glykole und Polyglykole sind Ethylenglykol, Di- und Triethylenglykol, Propylenglykol, 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol. Als Triole sind besonders Glycerin, Trimethylolpropan oder Trimethyloläthan geeignet. Diese Polyole werden umgesetzt mit aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäuren oder deren Derivaten 55 wie Phthal-, Malein-, Bernstein-, Adipin-, Kork-, Sebacin- und Hexahydrophthalsäure.

Die zur Herstellung der Präpolymere verwendeten hydroxylgruppenhaltigen Polyether sind vorzugsweise solche, die durch Umsetzung von aliphatischen Di- oder Triolen, wie beispielsweise Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin oder Trimethylolpropan, oder durch Umsetzung von Bisphenolen, wie beispiels-

weise Bisphenol A oder Hydrochinon mit Ethylenoxid oder Propylenoxid hergestellt werden.

Die Herstellung dieser Polyurethane bzw. ihrer wäßrigen Dispersionen ist unter anderem in folgenden Druckschriften beschrieben: DAS 1 237 306, US-P 3 479 310, GB 1 076 688.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden carboxylgruppenhaltigen Polymeren haben vorzugsweise eine
5 Säurezahl von 10-100 mg KOH/g Substanz, insbesondere von 10 bis 50 mg KOH/g Substanz.

Geringe Säurezahlen innerhalb des angegebenen Bereiches ergeben eine verringerte Reaktivität, was eine durchaus erwünschte Verlangsamung der Vernetzungsreaktion zur Folge haben kann und umgekehrt.

Zur Herstellung der erfindungsgemäß Zubereitungen werden die in Wasser dispergierbaren Polymere vorzugsweise in Form ihrer wäßrigen Dispersionen eingesetzt, wobei die Carboxylgruppen vorteilhafterweise
10 mit Aminen wie Triethylamin, Triethanolamin, Dimethylethanolamin oder mit Ammoniak neutralisiert sein sollen.

Unter dem zur Herstellung der erfindungsgemäßen Zubereitungen gegebenenfalls zu verwendenden Kasein ist das handelsübliche, basisch aufgeschlossene, d.h. wasser löslich gemachte Kasein zu verstehen. Die Herstellung des aufgeschlossenen Kaseins ist z.B. in "W. Graßmann, Handbuch der Gerbereichemie
15 und Lederfabrikation I/1. Teil", 2. Auflage (1961), S. 724 ff., beschrieben. Bei der Verwendung von basisch aufgeschlossenem Kasein ist zu beachten, daß die Carboxylgruppen enthaltenden Polymere mit Aminen neutralisiert sind. Die Kaseinlösungen können die üblichen Kasein-Weichmacher wie Glykole, Polyole, Polyetherglykole enthalten.

Die carboxylgruppenhaltigen Polymere und das Triglycidylisocyanurat werden in solchen Mengen-
20 verhältnissen eingesetzt, daß auf eine Carboxylgruppe 0,5 bis 1,5, vorzugsweise 0,9 bis 1,1 Epoxidgruppen entfallen.

Die erforderliche Härtermenge ist stark von der Art der Polymerdispersion abhängig. Ein Butadienbin-
der benötigt beispielsweise deutlich mehr Vernetzer als ein Acrylatbinder, ein stark saurer Binder (z.B. Itaconsäure) mit höherem Gehalt an Carbonsäuregruppen weniger als ein schwach saurer Binder (z.B.
25 Methacrylsäure) mit geringerem Gehalt an Carbonsäuregruppen.

In den erfindungsgemäßen Zubereitungen können zur Beschleunigung der Vernetzungsreaktion Kataly-
satoren, wie sie aus der Reaktion von Epoxiden mit Carbonsäuren bekannt sind, verwendet werden. Geeignete Katalysatoren sind tertiäre Amine, z.B. Triethylamin, quaternäre Ammoniumsalze, z.B. Tetraethyl-
30 ammoniumchlorid, Sulfide bzw. Sulfoniumsalze. Da jedoch in der Regel die Carboxylgruppen mit Aminen neutralisiert sind, kann zur Vernetzungsreaktion auf einen zusätzlichen Katalysator verzichtet werden, so daß die Vernetzung auf der Lederoberfläche oder auf der Textiloberfläche vorzugsweise nicht katalysiert wird.

Den erfindungsgemäßen Zubereitungen können anorganische oder organische Pigmente in ihren
gewöhnlich wirksamen Anteilen bis zu 150 Gew.-%, bezogen auf Bindemittel, zugesetzt werden. An
35 Pigmenten seien beispielhaft genannt: Titandioxid, Eisenoxide, Ruß, Chromoxid, Phthalocyanin- und Azopig-
mente.

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen können weitere Hilfsmittel und Zusatzstoffe wie Verdickungsmit-
tel enthalten, z.B. solche auf Cellulosebasis wie Carboxymethylcellulose, Polyvinylalkohol oder Poly-N-
vinylpyrrolidon.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist sowohl für Ledergrundierungen und -appreturen als auch für die
40 Textilbeschichtung geeignet. Bei den Grundierungsaufträgen werden zusätzlich handelsübliche Deckfarben-
pasten verwendet.

Die Verarbeitung kann auf vollnarbigen, geschliffenen und auf Spaltledern oder Lederfasermaterialien
jeder Art erfolgen. Die Zurichtungen werden unter Verwendung der erfindungsgemäßen Copolymerisate,
des Vernetzers, des Kaseins, Pigmentzubereitungen der obengenannten Art sowie weiteren Zusätzen in an
45 sich bekannter Weise auf die Leder aufgebracht. Das Aufbringen der Zurichtungen kann durch Gieß-,
Druck-, Raket-, Streich-, Spritz-, Bürst- oder Plüschprozesse vorgenommen werden. Der Mengenbedarf
hängt von der Art und Vorbehandlung der Leder ab und läßt sich durch Vorversuche leicht ermitteln.

Die Grundierung wird in einem oder mehreren Aufträgen durchgeführt. Durch Zwischenbügeln oder
Narbenprägen bei 70 bis 110°C wird ein gutes Verschmelzen und dadurch ein guter Abschluß der
50 Grundierung erreicht. Anschließend können weitere Deckfarbenaufträge erfolgen.

Die Viskosität der Farbflotten kann beliebig eingestellt werden, je nach Lederart und Auftragstechnik.
Vollnarbige Leder, die nur dünn beschichtet werden sollen, werden mittels Luftpistolen mit niedrigviskosen
Flotten grundiert, während für stark geschliffene Leder und Spaltleder die Viskosität der Farbansätze wegen
der besseren Füllwirkung mit Verdickungsmitteln angehoben wird. Der Farbauftrag für diese Leder erfolgt
55 mittels Airless-Pistolen, Druck- oder Gießmaschinen.

Als Schlußappretur auf die erfindungsgemäß zugerichteten Leder eignen sich Polyurethanein- und
-zweikomponentenlacke, Acetobutyratlacke, Collodiumlacke bzw. Collodiumlackemulsionen vom Öl-in-
Wasser- und Wasser-in-Öl-Typ.

Als Schlußappretur können auch erfindungsgemäße wäßrige Polyacrylat-oder Polyurethan-Dispersionen, gegebenenfalls zusammen mit Kaseinlösungen und erfindungsgemäßen Vernetzern durch Spritz-, Druck- und Gießprozesse aufgetragen werden.

Die Vorteile des erfindungsgemäßen Zurichtverfahrens lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- 5 Die Vernetzungsreaktion verläuft langsamer als die Vernetzung carboxylierter Polymere mit zweiwertigen Metalloxiden, z.B. Zinkoxid, sowie mit Aziridinderivaten, aber deutlich schneller als die Reaktion mit Epoxiden von Typ "Dian". Die Vernetzung ist, je nach Polymertyp, Menge und Art der einpolymerisierten Säuren und eingesetzter Vernetzermenge, nach 5 bis 15 Tagen abgeschlossen. Durch diese günstige Vernetzungsdauer wird im Gegensatz zu dem im EP-B-29 170 beschriebenen Verfahren eine gute Haftung
10 der Zurichtschicht nicht nur auf Spalt- und geschliffenen Ledern erreicht, sondern auch auf vollnarbigen und mit Acrylatbindern imprägnierten Schleifboxledern.

- Ebenfalls resultiert eine ausgezeichnete Schichtenhaftung auch nach heißem Zwischenbügeln und/oder Lagern der Leder über mehrere Tage. Auch zwischen Grundierung und Appretur treten im Gegensatz zur Vernetzung mit Aziridinverbindungen keine Haftschwierigkeiten auf, wenn als Appreturen Lacke auf
15 Collodium-oder Acetobutyratbasis oder nichtreaktive PUR-Lacke appliziert werden.

Anwendungstechnisch ist ferner wichtig, daß die Gefahr einer Übervernetzung wie bei der Vernetzung mit Aziridinderivaten durch fehlerhafte Dosierung des Vernetzers weit weniger gegeben ist und daß, wenn die Vernetzungsreaktion abgeschlossen ist, kein Nachhärten, kein Vergrößern des Narbenwurfs und keine Filmversprödung auftreten.

- 20 Die Kältefestigkeit der Zurichtung, die Lichtehtigkeit und die Filmtransparenz werden durch die Vernetzung nicht negativ beeinflußt. Die Trocken- und Naßknickfestigkeit, die Trocken-, Naß- und Durchreibfestigkeit sowie die Lösungsmittelbeständigkeit erreichen sehr gute Werte, wie sie nach anderen Verfahren aus wäßrigen Systemen nicht erreichbar sind. Bemerkenswert ist auch, daß die bekannte unerwünschte Hydrophilie von Acrylatbindern durch die Vernetzung deutlich verringert wird.

- 25 Da sehr unterschiedliche carboxylgruppenhaltige Polymere - Polybutadiene, Polyacrylate, PUR-Dispersionen - allein oder in Mischungen miteinander oder mit Kasein als Bindemittel für das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzt werden können, ist die Anwendung des Verfahrens außerordentlich vielseitig. Mit diesem Verfahren lassen sich die verschiedensten Lederarten mit den höchsten Ansprüchen hinsichtlich Aspekt und Echtheiten zurichten.

- 30 So wählt man für die Zurichtung von farbigen und schwarzen Spaltledern zweckmäßig stark füllende synthetische Kautschuklatices, die vollständig oder nur teilweise auspolymerisiert sein können, für weiße und pastellfarbene Spaltleder, die für Schuhoberleder gedacht sind, Acrylat- und/oder PUR-Dispersionen, die lichtecht und noch bei 160°C vergilbungsbeständig sind. Da im Vergleich zu dem im EP-B-29 170 beschriebenen Verfahren deutlich bessere Trocken- und Naßknickfestigkeiten resultieren, können zur Verbesserung der Prägbarkeit und zur Trockenstellung der Zurichtschicht - um ein Kleben der Leder beim Bügeln
35 und im Stapel zu verhindern - sowie zur Griffverbesserung Kasein und preiswerte Füllstoffe wie Talkum, Kaolin, Kreide, Kieselerde, in höheren Anteilen zugesetzt werden. Die Prägbarkeit der beschichteten Leder ist auch nach mehrtägiger Lagerung der Leder nach dem letzten Farbauftrag noch unverändert gut. Feine Prägungen drücken sich, wenn die Leder heiß gestapelt werden, im Gegensatz zu dem in EP-B-29 170 beschriebenen Verfahren nicht wieder heraus.
40

- Einen besonderen Vorteil bietet das erfindungsgemäße Verfahren für die Zurichtung von vollnarbigen und schwach geschliffenen Ledern, die nicht beschichtet erscheinen sollen, z.B. Möbel- und Bekleidungs-
nappa. Die erfindungsgemäße Vernetzung bewirkt, daß der Binderfilm für größere Anteile an Pigment, Mattierungs- und Griffmittel ohne einschneidende Verluste in den Echtheiten "trägfähig" wird. Das bedeutet,
45 daß mit pigmentreichen, binderarmen Farbsätzen Fehler mit dünneren Deck schichten abgedeckt werden können, wodurch der elegante Narbenwurf der dünner beschichteten Lederoberfläche erhalten bleibt und auch die Zurichtung nicht plastikartig wirkt. Mit wenigeren Arbeitsgängen wie üblich können Leder zugerichtet werden, die trotz starker Deckung sehr natürlich und nicht beschichtet erscheinen.

- Die folgenden Beispiele erläutern das erfindungsgemäße Verfahren. Die angegebenen Teile und
50 Prozentwerte beziehen sich stets auf das Gewicht.

Beispiel 1

- 55 Für die Zurichtung von vegetabilisch nachgegerbten Spaltledern oder geschliffenen Vachetten werden 100 g einer Farbpaste (wäßrige Dispersion mit 55 Gew.-% Eisenoxidpigment, 5 Gew.-% Bindemittel auf Basis Butylacrylat-, Methylmethacrylat-, N-Vinylpyrrolidon-, Acrylsäure-, Vinylacetat-Copolymer, mit NH₃ auf pH 9-9,5 gestellt) mit 250 g einer handelsüblichen 13,5 %igen wäßrigen ammoniakalischen Kaseinlösung,

100 g Wasser und 25 g einer üblichen 60 %igen wäßrigen Erdnußölemulsion verrührt. Zu diesem Gemisch werden 500 g des nachfolgend beschriebenen Kautschuklatex zugesetzt und anschließend zum Vernetzen 35 g einer 40 gew.-%igen Dispersion von feingepulvertem Triglycidylisocyanurat (®ARALDIT PT 810 der Ciba-Geigy AC) in Diacetonalkohol. Zum Schluß wird die Farbflotte mit einem geeigneten Verdickungsmittel auf eine Viskosität eingestellt, die einer Auslaufzeit von 18-30 sek aus einem Fordbecher mit einer 4-mm-Düse entspricht.

Die zu behandelnden Spaltleder oder geschliffenen Vachetten erhalten 1 bis 2 Aufträge mittels Bürste, Plüschbrett, Airlesspistole, Spritz-, Druck- oder Gießmaschine. Die Auftragsmenge beträgt insgesamt 150 -300 g/m².

Nach dem Trocknen werden die Leder bei 100°C und 300 bar mit 2 bis 5 sek Verzögerung gebügelt oder narbengeprägt. Danach erfolgt der obere Deckfarbenauftrag mit gleicher Flotte (Auftrag ca. 100-200 g/m²). Als Abschluß wird ein üblicher Collodiumlack als Appretur durch Gießauftrag appliziert.

Die erhaltene Zurichtung zeigt hervorragende Werte für die Naß- und Trockenknickfestigkeiten, gute Haftung zum Leder, gute Wasserquellfestigkeit, sowie eine sehr gute Prägbarkeit. Selbst sehr feine Prägungen drücken sich beim Stapeln der heißen Leder nicht wieder heraus.

Der Kautschuklatex wurde folgendermaßen hergestellt: In einem 40-l-Autoklaven aus rostfreiem Stahl mit Kreuzbalkenrührer wird eine Mischung aus 18.000 g Wasser, 5.000 g Butadien-(1,3), 3.000 g Acrylnitril, 1.700 g Styrol, 333 g 90%iger Methacrylsäure und 50 g tert.-Dodecylmercaptan in Gegenwart von 200 g eines Natriumsulfonats eines Gemisches langkettiger Paraffinkohlenwasserstoffe mit einer mittleren Kettenlänge von 15 Kohlenstoffatomen als Emulgator und 5 g 70%igem tert.-Butylhydroperoxid und 2,5 g Natriumformaldehydsulfoxylatdihydrat als Redoxinitiatorsystem bei 35°C polymerisiert, bis eine Feststoffkonzentration von 20% erreicht ist. Anschließend drückt man eine Lösung von 100 g eines Umsetzungsproduktes von Isononylphenol mit 20 Mol Ethylenoxid und 2,5 g Natriumformaldehydsulfoxylatdihydrat in 500 g Wasser zu und polymerisiert bei 35°C weiter. Nach Erreichen einer Feststoffkonzentration von etwa 31 Gew.-% (ca. 86 % Umsatz) wird die Polymerisation mit einer Lösung von 200 g 25 gew.-%igem Diethylhydroxylamin in 200 g Wasser abgestoppt. Der erhaltene Latex wird von restlichen Monomeren befreit und besitzt eine Feststoffkonzentration von 31 %. Die Säurezahl des Binders beträgt 19,5 mg KOH/g Feststoff.

Beispiel 2

Für die Zurichtung von synthetisch nachgegerbten weißen Spaltledern oder geschliffenen Vachetten werden 150 g einer weißen Pigmentpaste (wäßrige Dispersion mit 65 Gew.-% Titandioxidpigment, 5 Gew.-% Bindemittel auf der Basis eines Ethylacrylat-, Methylmethacrylat-, N-Vinylpyrrolidon-, Acrylsäure-, Vinylacetat-Copolymerem, mit NH₃ auf pH 9-9,5 gestellt) mit 250 g Wasser, 10 g 25 %igem Ammoniakwasser und 25 g einer üblichen 60 %igen Erdnußölemulsion verrührt. Zu diesem Gemisch werden 170 g eines 40 gew.-%igen carboxylierten Polyacrylatbinders mit der Filmhärte ° Shore A 25 und der Säurezahl 24,2 (40 Gew.-% Butylacrylat, 43,5 Gew.-% Ethylacrylat, 10 Gew.-% Acrylnitril, 2 Gew.-% Acrylamid, 2 Gew.-% Acrylsäure, 2 Gew.-% Itaconsäure und 0,5 Gew.-% N-Methylolacrylamid) und 330 g einer 40 gew.-%igen carboxylgruppenhaltigen aliphatischen Polyurethanester-Dispersion mit der Filmhärte ° Shore A 60 und der Säurezahl 36,8 (aus einem Polyester aus Hexandiol, Dimethylolpropionsäure und Adipinsäure, umgesetzt mit Dicyclohexylmethandiisocyanat und vernetzt mit Diethylentriamin, enthält 8,8 % Dimethylolpropionsäure bezogen auf Feststoff) und als Gegenion Triethylammonium eingeführt und anschließend zum Vernetzen 42 g einer 33,3 gew.-%igen Lösung von Triglycidylisocyanurat in N,N-Dimethylformamid. Zum Schluß wird die Farbflotte mit einem geeigneten Verdickungsmittel auf eine Viskosität gestellt, die einer Auslaufzeit von 18 bis 30 sek aus einem Fordbecher mit einer 4 mm-Düse entspricht.

Die anwendungstechnischen Eigenschaften der Zurichtung entsprechen den im allgemeinen Teil beschriebenen vorteilhaften Eigenschaften. Die Zurichtung ist lichtecht und auch noch bei 160°C vergilbungsbeständig.

Beispiel 3

100 g einer Rußpaste (wäßrige Dispersion mit 16 Gew.-% Ruß und 20 Gew.-% eines Bindemittels auf der Basis eines Isopropylacrylat-, Methylmethacrylat-, N-Vinylpyrrolidon, Acrylsäure-, Vinylacetat-Copolymeren, mit Aminoethanol auf pH 10-10,5 eingestellt) werden mit 60 g einer ammoniakalischen 13,5 gew.-%igen Kaseinlösung und mit 30 g einer Mattierungspaste mit 30 Gew.-% gefällter Kieselsäure und 5 Gew.-%

% des Binders der Farbpaste nach Beispiel 1 intensiv verrührt und dann mit 400 g Wasser verdünnt.

Anschließend werden 250 g einer 40 gew.-%igen, wäßrigen Dispersion eines Copolymerisates auf Acrylatbasis mit der Filmhärte ° Shore A 45 und der Säurezahl 24,2 (71 Gew.-% Butylacrylat, 23 Gew.-% Acrylnitril, 1,5 Gew.-% Acrylamid, 0,5 Gew.-% N-Methylolacrylamid, 2 Gew.-% Acrylsäure und 2 Gew.-% Itaconsäure) und 150 g einer 35 gew.-%igen, wäßrigen Dispersion eines Copolymerisates auf Butadienbasis mit der Filmhärte ° Shore A 63 und der Säurezahl 25,9 (45 Gew.-% Butadien, 16 Gew.-% Styrol, 28 Gew.-% Acrylnitril, 6 Gew.-% Methacrylamid, 2 Gew.-% Methacrylsäure und 3 Gew.-% Itaconsäure) zugesetzt. Zum Schluß werden nur Vernetzung 22 g einer 25 gew.-%igen Lösung von Triglycidylisocyanurat in N-Methylpyrrolidon eingerührt. Nach intensiver Durchmischung erhält man eine stark deckende schwarze Binder-Farbe, die besonders gut für die Zurichtung von geschliffenen Ledern geeignet ist. Erfolgt der Farbauftrag mit der Luftspritzpistole, wird die Farbe in vorliegender Form verwendet; will man durch Pflüschchen die Farbe auftragen, wird die Farbflotte vorher mit Wasser im Verhältnis 2:1 verdünnt, soll der Farbauftrag mit der Gießmaschine oder der Airlesspistole erfolgen, wird die Flotte mit einem geeigneten Verdickungsmittel auf eine Viskosität gestellt, die einer Auslaufzeit von 16 bis 28 sek aus einem Fordbecher mit einer 4 mm-Düse entspricht.

Die erhaltene Zurichtung besitzt neben einem guten Aspekt sehr gute Trocken- und Naßknickfestigkeiten sowie eine gute Schichtenhaftung und Wasserquellfestigkeit.

20 Ansprüche

1. Wäßrige Zubereitungen zum Zurichten von Leder und zur Textilbeschichtung auf der Basis eines carboxylgruppenhaltigen Polymeren als Bindemittel und einer 1,2-Polyepoxidverbindung als Vernetzer, die gegebenenfalls übliche Hilfsmittel und Zusatzstoffe enthält, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel ein Copolymerisat aus monoolefinisch ungesättigten Monomeren mit einer Säurezahl von 5 bis 150 mg KOH/g Substanz und/oder ein Polyurethan mit einer Säurezahl von 5 bis 150 mg KOH/g Substanz und gegebenenfalls basisch aufgeschlossenem Kasein und die 1,2-Polyepoxidverbindung ein Triglycidylisocyanurat mit einem Epoxidwert von 0,5 bis 1,01 ist.

2. Wäßrige Zubereitungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Copolymerisat aus polymerisierten Einheiten von

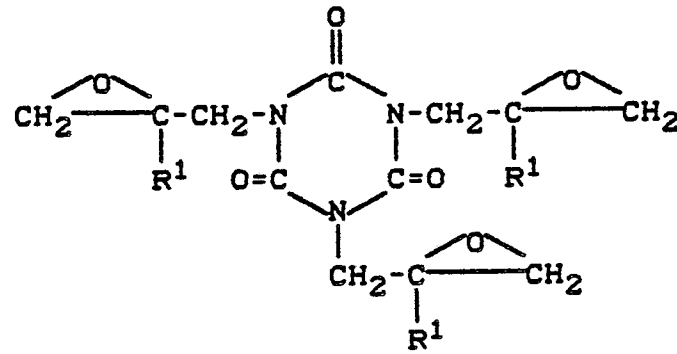
- a) 0-70 Gew.-% Butadien, Isopren oder deren Mischungen,
- b) 0-40 Gew.-% Acrylnitril, Methacrylnitril, Acrylamid, Methacrylamid, Methylolacrylamid, Methylolmethacrylamid oder deren Mischungen,
- c) 0-60 Gew.-% Styrol, α -Methylstyrol, o-, p-Chlorstyrol, o-, p-Bromstyrol, p-tert.-Butylstyrol oder deren Mischungen,
- d) 0-99 Gew.-% Acrylsäureester mit aliphatischen C₁-C₈-Alkoholresten oder Methacrylsäureester mit aliphatischen C₁-C₈-Alkoholresten oder deren Mischungen
- e) 0-20 Gew.-% Vinylacetat
- f) 1-25.-% Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure-, Maleinsäure- und Fumarsäurehalbester mit 1 bis 8 C-Atomen in der Alkoholkomponente oder deren Mischungen, besteht, wobei die Summe der Prozentgehalte von a) bis f) 100 beträgt.

3. Wäßrige Zubereitungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das carboxylgruppenhaltige Polymer aus einer wäßrigen Polyurethan-Dispersion besteht, wobei die Polyurethan-Dispersion in einem organischen Lösungsmittel aus Präpolymeren und Carboxylgruppenhaltigen Kettenverlängerungsmitteln hergestellt und dann in Wasser dispergiert wird.

4. Wäßrige Zubereitungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Vernetzer Triglycidylisocyanurat der allgemeinen Formel (I)

50

55



worin

15 R^1 Wasserstoff oder Methyl bedeuten.

5. Verfahren zum Beschichten von Leder oder Textilien, dadurch gekennzeichnet, daß man wäßrige Zubereitungen gemäß Ansprüchen 1 bis 4 bei Raumtemperatur auf die Substrate aufbringt und bei 25 bis 90°C vernetzt.

20 6. Leder und Textilien, dadurch gekennzeichnet, daß sie nach dem Verfahren gemäß Anspruch 5 beschichtet sind.