(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
23. April 2009 (23.04.2009)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2009/049728 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:
C14C 11/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2008/007485

(22) Internationales Anmeldedatum:
11. September 2008 (11.09.2008)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

GM 620/2007	12. Oktober 2007 (12.10.2007)	AT
GM 83/2008	12. Februar 2008 (12.02.2008)	AT
A 756/2008	9. Mai 2008 (09.05.2008)	AT
20 2008 007 288.3	30. Mai 2008 (30.05.2008)	DE

(71) Anmelder und
(72) Erfinder: **SCHAEFER, Philipp** [DE/DE]; Tattersall 4, 30175 Hannover (DE).

(74) Anwälte: **WILDHACK, Helmut** usw.; Landstrasse Hauptstrasse 50, A-1030 Wien (AT).

(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: COATED LEATHER

(54) Bezeichnung: BESCHICHTETES LEDER

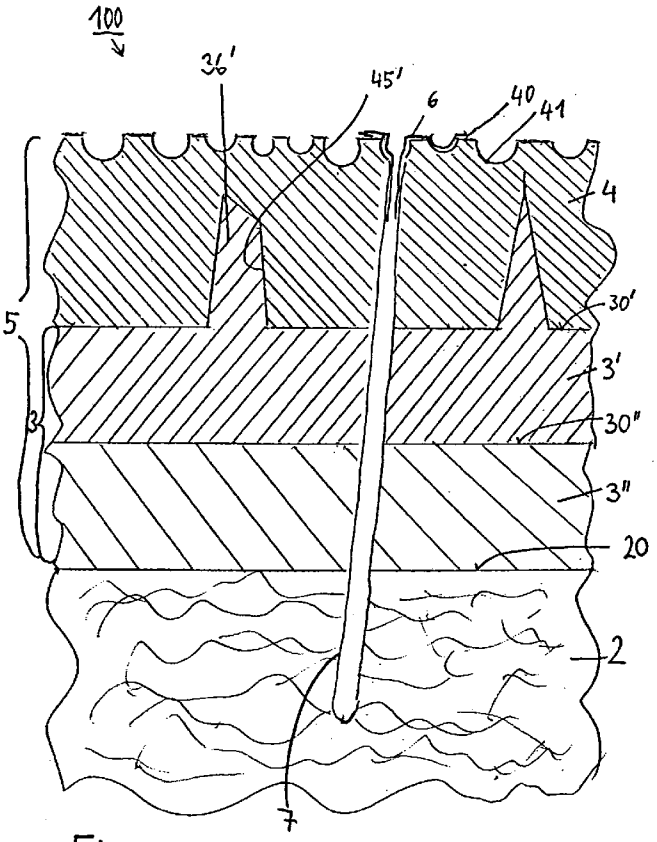


Fig. 8

(57) Abstract: Novel coated leather, in particular cattlehide split leather, having a preferably nubuck-like appearing surface structure, wherein the coating is formed with a surface layer formed with a mechanically and moisture-stable polymer and bonded to the surface of the leather or split leather by means of a polymer-based bonding layer, characterized in that the nubuck-like outer layer (4) which is bonded to the surface of the leather, is notable for inner smoothness and is formed with soft polyurethane includes in the non-embossed region (Bnp) microdepressions (42) which are essentially closed in the direction of the leather (2) but are open towards the outside, have an internal width (Iw) of less than 130 µm and are arranged close-packed to each other in the manner of soapy foam cells, and in that the microdepressions (42) are each separately bounded by thin mutually crosslinked stays (43) which have on the outside a matt or finely fibrous fine-roughness structure surface, and have an essentially semispherical-shaped concave inner surface (42) which faces outward and is smooth, wherein it is preferably provided that the coating (5) includes two or more layers (3, 4) which are riveted to each other by means of pins, or the like, anchored in pores.

(57) Zusammenfassung: Neues beschichtetes Leder, insbesondere Rindspaltleder, mit vorzugsweise nubukartig aussehender Oberflächenstruktur, wobei die Beschichtung mit einer mit einem mechanisch und feuchtigkeits-stabilen Polymer gebildeten Oberflächenschicht gebildet ist, welche mittels einer polymer-basierten Haftschicht an die Oberfläche des Leders oder Spaltleders gebunden ist, dadurch gekennzeichnet,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2009/049728 A2

HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— *ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts*

dass die an die Oberfläche des Leders gebundene nubukartige, sich durch Innenglätte auszeichnende, mit weichem Polyurethan gebildete Außen-Schicht (4), im nicht geprägten Bereich (Bnp) zum Leder (2) hin im wesentlichen geschlossene, jedoch nach außen hin offene, weniger als 130 µm Innenweite (Iw) aufweisende, seifenschaumzellen-artig dicht an dicht aneinandergrenzend angeordnete Mikrovertiefungen (42) aufweist, und dass die Mikrovertiefungen (42) jede für sich durch dünne, nach außen hin eine matte oder feinfaserige Feinraustruktur-Oberfläche aufweisende, miteinander vernetzte Stege (43) gegeneinander begrenzt sind und eine im wesentlichen etwa halbkugelschalenartig geformte, nach außen weisende, glatte, konkave Innen-Oberfläche (421) aufweisen, wobei vorzugsweise vorgesehen ist, dass die Beschichtung (5) mehrere Schichten (3, 4) aufweist, welche mittels in Poren-verankerten Zapfen od. dgl. mit einander vernietet sind.

Beschichtetes Leder

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neuartiges beschichtetes Leder, vorzugsweise Spaltleder, insbesondere Rindspaltleder, gemäß dem Oberbegriff des Anspruches 1, welches die im Kennzeichen dieses Anspruchs genannten Merkmale aufweist.

Sie betrifft ein Leder, das sich durch perfekte(n) Nubukgriff und Nubukoptik auszeichnet, welches sowohl für Schuhe, Sandalen und Spezialschuhe, für Sättel für Motor- und Fahrräder als auch für die Innenausstattung von Booten, für Sanitäts- und Krankenhausausrüstungen und dgl., und weiters für Verkleidungen von Bauelementen der Innenausstattung von Fahrzeugen Anwendung finden soll und welches eine neue nubukledergleiche optische sowie haptische Qualität aufweist.

Sie betrifft insbesondere ein derartiges Leder, welches den speziellen Anforderungen im Fahrzeugbereich im höchsten Maß gerecht wird, und welches weiters auch die hohen Anforderungen von Sicherheitsschuhen der Gruppen 1 und 2 erfüllt.

Vorbild für das neue beschichtete Leder ist echtes Nubukleder: Dasselbe entsteht dadurch, dass die Narboberseite geschliffen wird. Dabei bilden sich feine Fasern und die Oberfläche wird matt und feinfaserig rau. Nubukleder hat im neuen Zustand eine interessante und schöne Optik und verfügt über eine optimale Haptik.

Wesentliche Nachteile von echtem Nubukleder bestehen jedoch darin, dass sich Haptik und Aussehen bei und durch Gebrauch nach kurzer Zeit zum Negativen hin verändern. Die vorher feinfaserige und edel matte Oberfläche wird schnell speckig. Dadurch geht auch der angenehme Griff verloren. Echte Nubukleder verschmutzen an sich sehr schnell, wässerige Verschmutzungen hinterlassen nicht mehr entfernbare Flecken und Ränder. Die Lichtechtheit echter Nubukleder ist ungenügend bis schlecht. Die Farbabriebeigenschaften sind im trockenen, vor allem aber im nassen Zustand schlecht.

Die Abriebfestigkeit ist vor allem bei Sicherheitsschuhen und Sportschuhen nicht ausreichend, weil sich bereits nach kurzem Gebrauch der Schuhe an den beanspruchten Stellen ein Abriebverschleiß, der immer mit einer Farbveränderung verbunden ist, zeigt.

Aus diesen Gründen wird echtes Nubukleder, insbesondere im Fahrzeugsektor, so gut wie nicht eingesetzt und bei Schuhen und anderen Gebrauchsgegenständen werden die Leder mit öligen und wachsartigen Substanzen imprägniert, wodurch zwar die Gebrauchseigenschaften verbessert werden, die Optik und Haptik sich aber erheblich verschlechtern.

Die Aufgabe der Erfindung bestand darin, ein Leder zu schaffen, dessen Oberfläche in Bezug auf Optik und Haptik der Oberfläche eines echten Nubukleders gleichkommt, ohne jedoch dessen, wie oben angeführten, gebrauchseinschränkenden

BESTÄTIGUNGSKOPIE

Nachteile aufzuweisen.

Zu den Zielen der Erfindung hat es weiters gehört, dass das neue Nubukleder nicht verschmutzt und dass es auch unter extremer Beanspruchung nicht glänzend wird und seine Oberflächenstruktur und seiner Farbe nicht verändert.

Es ist an sich bekannt, nubukähnliche Oberflächen auf Leder zu erzeugen, indem man das Leder mit einer Schaumbeschichtung versieht und anschließend schleift. Dieser Prozess ist umständlich und teuer. Es entsteht Schleifstaub und beim Schleifen verändert sich die Oberfläche in ihrer Farbe.

Der Hauptnachteil besteht jedoch darin, dass sich sehr weiche polymere Schaumbeschichtungen auf dem Leder nicht gut schleifen lassen. Die Weichheit eines Polymers ist aber für eine gute Haptik eine wesentliche Voraussetzung.

Es ist weiters bekannt gewesen, im Koagulationsverfahren hergestellte, geschliffene Polyurethanfolien auf Leder zu kaschieren. Diese Folien sind thermoplastisch, also nicht abriebfest. Ihre Zellstruktur ist schwammähnlich offenzellig, sodass Verschmutzungen leicht eindringen können, sich in den Zellen verankern und schlecht bis gar nicht wieder entfernt werden können.

Ferner ist es bekannt, Leder mit einer Mikrohohlkugeln enthaltenden Polyurethanbeschichtung zu versehen und durch Schleifen der Oberfläche eine Art Nubukeffekt zu erzeugen. Diese Oberflächen besitzen jedoch keinen guten Griff, weil sie hart sind, was dadurch bedingt ist, dass die Hüllen der angeschliffenen Mikrohohlkugeln im Polyurethan erhalten bleiben. Außerdem kommt es auch hier beim Schleifen zu Farbveränderungen und der Schleifprozess ist schmutzig und teuer. Der Einsatz von sehr weichen Polymeren ist auch hier unmöglich.

Es ist weiters bekannt, Ledern durch elektrostatisches Beflocken mit textilen Fasern eine nubukartige Oberfläche zu verleihen. Die Fasern sind eher nicht abriebfest und der Nubukeffekt geht rasch verloren.

Ferner ist bekannt, einen Nubukeffekt auf Leder dadurch zu erzeugen, dass man im Umkehrverfahren in einer Siliconform eine Folie aus Polyurethan herstellt, aus der feine Härchen, die aus dem gleichen Material bestehen, herausragen und diese Folie mit dem Leder verbindet. Diese Härchen haben eine mikroskopisch raue Oberfläche, einen Durchmesser von maximal 100 µm und neigen aufgrund der Rauhigkeit und ihrer Anordnung auch zur Verschmutzung. Die hier entstehende Haptik ist an sich hochwertig, ebenso, wie die Optik, der Gesamteindruck kommt jedoch einem textilen Veloursmaterial näher als einem Nubukleder. Bei stärkerer Beanspruchung können die feinen Härchen abgerieben werden und die Oberfläche wird unansehnlich und verliert ihren an sich sympathischen Griff.

Es wurde überraschenderweise gefunden, dass bei einem Leder, vorzugsweise bei

einem Spaltleder, alle an dasselbe gestellten Anforderungen und Aufgaben voll erfüllt werden und die Lederoberfläche das Aussehen und die Haptik einer echten Nubukoberfläche aufweist, wenn glatte, in etwa halbkugelartige, dicht an dicht angeordnete Mikro-Vertiefungen, die lediglich von dünnen stegartigen, miteinander verbundenen Umrandungen umgeben sind, in der Außen-Schicht vorhanden sind, wenn weiters diese Außen-Schicht aus einem weichen Polyurethan besteht, und wenn die Vertiefungen mit ihren glatten Oberfläche bzw. die Rahmenoberflächen der dünnen, stegartigen Ummantelung einen Durchmesser von weniger als 130µm aufweisen.

Die optimale Nubukoberfläche ist also ein Hybrid. Obwohl die glatten Oberflächen der Vertiefungen flächenmäßig größer sind als die matten Oberflächen der Ummantelungsstege, besitzt die Oberfläche die gleiche Mattigkeit wie ein Natur-Nubukleder. Vom unbewaffneten Auge werden die glatten Oberflächen der Mikrovertiefungen nicht wahrgenommen, selbst dann nicht, wenn sie, wie besonders bevorzugt, nicht nur glatt, sondern sogar glänzend sind. Das Auge erkennt nur eine gleichmäßig matte Oberfläche mit dem Aussehen von echtem Nubukleder. Auch beim Betasten werden die Mikro-Vertiefungen nicht wahrgenommen. Aufgrund der matten Oberflächen der Umrandungen und ihrer Weichheit fühlt sich die dünne Polymer-Oberfläche wie ein hochwertiges natürliches Nubukleder an.

Bei einer Glanzgraderfassung nach DIN 67530, gemessen, unter einem Lichteinfallwinkel von 60°, besitzen schwarze Nubukleder einen Glanzgrad zwischen 0,1 und 0,4, ebenso das erfindungsgemäße Leder. Das Gleiche trifft bei Messungen in anderen Farben zu.

Neu und überraschend ist, dass durch die Mikro-Vertiefungen und durch die Mattigkeit auf den Stegoberflächen wie bei einem Hybrid, ein perfekter Nubuk-Effekt entsteht.

Es ist gleich an dieser Stelle anzumerken, dass die neuen beschichteten Leder, vorzugsweise Spaltleder, mit Beschichtung, praktisch jede Art von Oberflächenstruktur aufweisen können, und zwar z. B. von fein- bis grobnarbig oder mit technischer Oberflächenstruktur.

Beim erfindungsgemäßen Leder besteht die Oberfläche, insbesondere aus einem weichen vernetzten Polyurethan, vorzugsweise auf Basis bzw. aus einer an sich bekannten verfestigten Polyurethandispersion, sie kann selbstverständlich die in der Lederindustrie üblichen Finishadditive, wie z. B. Pigmente und/oder eine Silicon-Emulsion und/oder -Dispersion enthalten. Die Oberfläche wurde auf einer entfernbaren Unterlage aus Siliconkautschuk gebildet und mit dem Leder mittels einer oder mehrerer Klebehaftschichten bzw. -lagen auf Polyurethanbasis fest verbunden. Die Klebstoffschicht bzw. deren Lagen sind ebenfalls vernetzt. Die Klebstoffschicht bzw. -schichtlagen werden

aus Polyurethandispersionen gebildet, vorzugsweise aus solchen, die eine kristalline Struktur aufweisen.

Der Begriff "Gesamt-Beschichtung" umfasst die Außenschicht sowie die Klebe- oder Haftschicht, welche mehrschichtig sein kann, also z.B. eine Mittel- und eine Verbindungsschicht-Lage aufweist.

Das neue Leder nimmt von der Oberfläche her kein Wasser auf, ferner verfügt es über eine hervorragende Widerstandskraft gegen Farbabrieb sowohl im trockenen als auch im nassen Zustand, es ist mechanisch extrem abriebsfest und die einzelnen Schichten bzw. Schichtlagen trennen sich auch unter extremen Belastungen und bei Einwirkung von Feuchtigkeit nicht voneinander. Ferner bietet es Schutz gegen Nassverschmutzungen der Oberfläche.

Was das neue Leder jedoch besonders auszeichnet, ist neben seinem nubukanalogen Aussehen und Griff seine hervorragende allgemeine Schmutz abweisende Kraft trotz der eine große Zahl an porenartigen Vertiefungen aufweisenden Außenschicht, welche eine Folie mit neuartigen glatten, vorzugsweise glänzenden, konkav-sphärischen Innenflächen der Mikro-Vertiefungen ist.

Die wesentlich verringerte Schmutzaufnahme ergibt sich aus der glatten Oberfläche der Vertiefungen ebenso, wie aus dem geringen Querschnitt von deren Öffnungen. Gröberer Schmutz kann gar nicht erst eindringen. Die weichen, elastischen Stege transportieren bei Bewegung vorhandenen Schmutz aus den halbkugelartigen, hohlen und innen glatten Vertiefungen. Dadurch, dass sich die dünnen Stege endlos miteinander verbinden, das heißt, dadurch, dass kein Steg für sich allein steht, ergibt sich die hohe Abriebfestigkeit.

Zur Schmutzabweisekraft der neuen Leder sei noch folgendes ergänzend ausgeführt: Obwohl die Mikrostruktur der Oberflächen der neuen Leder an sich völlig entgegengesetzt zur bekannten, schmutzabweisenden Lotusstruktur mit feinsten Härchen ist, neigen die neuen Oberflächen nicht zur Verschmutzung und neigen bei Bewegung und/oder Anwesenheit von Wasser zur Selbstbefreiung von Schmutzpartikeln, was völlig überraschend ist.

Die Vertiefungen sind erfindungsgemäß glatt, ihre Innen-Oberfläche ist an sich vorzugsweise glänzend. Die Gesamtoberfläche des neuen Leders bzw. deren optischer Eindruck ist jedoch immer matt, ähnlich wie bei echtem Nubukleder.

Des weiteren ist die Oberfläche des neuen Leders ausgesprochen griffsympathisch und verfügt über eine Haptik, wie sie nur besonders hochwertige, Nubukleder aufweisen.

Bei dem neuen Produkt sind weiters nicht nur die Abrieb- und Farbabriebeigenschaften weiter erheblich verbessert, es verhindert oder reduziert neben der unerwünschten Verschmutzung auch Knarzgeräusche und vor allem aber ist, wie

schon erwähnt, dessen Haptik besonders positiv. Dazu kommt eine neue Hybrid-Optik, welche, offenbar durch die glatten, vorzugsweise glänzenden, lichtreflektierenden konkaven Innenflächen der Mikro-Vertiefungen ebenso bedingt ist, wie durch die matten bis feinfaserigen Stegoberflächen.

Von einem beschichteten Leder, vorzugsweise Spaltleder, werden an sich schon hohe Hafteigenschaften verlangt und diese erfüllt das neue beschichtete Leder bzw. Spaltleder gemäß der Erfindung problemlos. Durch die an sich bekannte Verwendung von Polyurethan-Dispersionen mit einer kristallinen Struktur, die zusätzlich noch einen Vernetzer enthält, für die Klebe- bzw. Haft-Schichten bzw. -Schichtlagen entsteht eine nahezu untrennbare Verbindung untereinander und mit dem Leder vor allem dann, wenn eine der Klebe- bzw. Haft-Schichten beim Zusammenbringen also vor dem Anpressen noch nass ist.

Die komplette Beschichtung weist vorteilhafterweise maximal eine Dicke von nur 0,15 mm auf, sodass das beschichtete Leder als "echtes Leder" bezeichnet werden kann. Die Gesamtbeschichtung kann zwei - oder mehrschichtig sein. Eine vorzugsweise vorgesehene, sehr dünne Siliconauflage bleibt dabei unberücksichtigt.

Zur erfindungsgemäß gelösten Aufgabe gehörte es weiters, ein Spaltleder beispielsweise für Teile der Armaturentafel von Kraftfahrzeugen zu schaffen, das, wenn es hinterschäumt ist, von der Oberfläche her kein Wasser aufnimmt, um die dadurch bei Leder üblicherweise hervorgerufenen Dehnungs- und Schrumpfeffekte hintanzuhalten bzw. auszuschließen. Das solcherart eingesetzte Leder ist selbstverständlich über lange Zeit im Klimawechseltest und bei Heißbelichtung beständig und genügt somit insbesondere den Anforderungen der Fahrzeugindustrie für alle Arten von Fahrzeugen.

Ferner gehört es erfindungsgemäß zur Aufgabe des neuen Leders, dasselbe für Sicherheitsschuhe der Gruppen 1 und 2 einzusetzen. Um eine vorher nicht vorhandene Wasserdampfdurchlässigkeit zu erreichen, können die Leder eine mechanische Lochperforation aufweisen, wie dies später im Detail näher erläutert wird.

Zum Unterschied zwischen einer echten Nubukleder und der neuen Beschichtung ist folgendes näher auszuführen:

Bei einem echten Nubukleder, also bei einem Leder, bei dem die Narbenoberfläche durch Schleifen, meist mit Schleifpapier, mit einer Körnung zwischen 180 und 450 aufgeraut worden ist, ist es notwendig, dass nach dem Schleifen die Leder - jeweils farbabhängig - wieder bzw. nochmals gefärbt werden müssen, weil beim Schleifen der Narbenschicht die vorher farbintensive Narbenoberschicht sich infolge Aufhellens stark verändert.

Dunkelfärbige Nubukleder, wie insbesondere schwarze, müssen immer nach dem Schleifen nochmals gefärbt werden, was umständlich, energieintensiv und teuer ist.

Das neue beschichtete Leder, bei dem dieses Nachfärben nicht nötig ist, zeigt bei einer Glanzgraderfassung, gemessen gemäß DIN 67530 unter 60° Lichteinfallswinkel, die gleichen bzw. sogar bessere Ergebnisse als die echten Nubukleder, wobei man beim neuen Leder in der bevorzugten Ausführung bei direktem Lichteinfall und entsprechender Vergrößerung die glatten, vorzugsweise glänzenden Oberfläche der Vertiefungen erkennt.

Resultate der Glanzgradmessung: echtes Nubukleder, schwarz: Ergebnis: 0,1 bis 0,4; erfindungsgemäßes Leder, schwarz, Ergebnis: 0,1 bis 0,4

Die mit der neuartigen nubuk-ähnlichen Oberflächenschicht ausgestatteten Leder erfüllen alle Forderungen bzw. Parameter der Fahrzeug- und der Sicherheitschuhindustrie. Sie sind dauerbiegefest, weich und dabei noch extrem abriebfest. Geprüft nach DIN EN ISO 14327 mit dem Reibrad H22 weist die Oberfläche z.B. nach 30.000 Zyklen noch keine Beschädigung auf.

Bei Nubukleder sind hingegen bereits nach 1.000 Zyklen Beschädigungen mit Farbveränderungen sichtbar. Auch geprüft nach der DIN EN ISO 12947-1 nach 50.000 Zyklen, im trockenen Zustand hat sich dieser Befund bestätigt, im Gegensatz zu Nubuk-Leder, das sich bereits nach 1000 Zyklen verändert.

Selbst im nassen Zustand konnte nach 12.000 bis 15.000 Zyklen keine Beschädigung der Oberfläche festgestellt werden.

Bei einer weiteren Prüfung in Anlehnung an die DIN EN ISO 12947-1 zur Ermittlung des Abriebwiderstandes unter dem Einfluss erhöhter Temperatur, konkret bei 80°C, konnte nach 10.000 Zyklen keine Beschädigung erkannt werden und es wurde daher diese Prüfung dann abgebrochen.

Die Haftung nach einer Wasserlagerung von 24 h in Anlehnung an ISO 11644 wird mit 10 N leicht erfüllt. Der Wert liegt hier etwa um das Dreifache höher als bei herkömmlichen Autoledern. Da durch die Beschichtungs-Oberfläche kein Wasser in das Leder eindringen kann, ist es auch für Motorradsättel sowie für Reit- und Fahrradsättel voll geeignet.

Die erfindungsgemäße Beschichtung verändert ihre Eigenschaften auch nicht beim Klimawechseltest, die Beschichtung wirkt gewissermaßen als Versiegelung und verhindert den Zutritt von Feuchtigkeit zum Leder, die, wenn sie Zugang hätte, die Dehn- und Schrumpfeigenschaften des Leders negativ beeinflussen würde.

Die neuen beschichteten Leder, vorzugsweise Spaltleder, sind optimal geeignet für hinterschäumte Bauteile und für Teile, die mit der menschlichen Haut in Berührung kommen, wie insbesondere für Lenkräder, Mittelkonsolen, Schalthebelknäufe, Armauflagen und dgl., weiters aber auch für Bootsausstattungen, Krankenhaus- und Sanitärartikel u. dgl. sowie weiters für Kleidung, Schuhe und Handschuhe und vor allem für Sicherheitsschuhe.

Obwohl die Dicke der neuartigen Gesamtbeschichtung des neuen Leders mit maximal 0,15 mm gering ist, weist dieselbe nicht nur hervorragende mechanische und physikalische Eigenschaften auf, sondern sie ist weiters sehr weich, anschmiegsam und griffsympathisch und gegen jede Art von Verschmutzung praktisch immun.

Die neue Oberflächen- bzw. Außen-Schicht, kann, wie schon erwähnt, jede beliebige, insbesondere aufgeprägte, Oberflächenstruktur zeigen.

Es sei an dieser Stelle gesondert betont, dass das erfindungsgemäße Leder, insbesondere Spaltleder, optimal nicht nur für Automobil-, sondern auch für LKW- sowie Autobus-Sitzbezüge vor allem in Kombination mit Textilien sowie weiters insbesondere für Sicherheits-, Arbeits- und Sport-Schuhe, Motorrad-, Fahrrad- und Reitsättel u. dgl. einsetzbar ist.

Eine im Rahmen der vorliegenden Erfindung besonders bevorzugte Ausführungsform, welche eine besonders gute, praktisch untrennbare Haftung der Außenschicht auf der für die Bindung an das Leder verantwortliche Klebe- bzw. Haftschicht gewährleistet, offenbart der Anspruch 2.

Bevor auf die Vorteile dieser Variante des nubuk-artigen neuen Leders eingegangen wird, sei hier kurz auf den Stand der Technik auf diesem Sektor eingegangen:

So beschreibt die DE 3720776 A ein Leder, bei dem die Beschichtung aus drei Schichten besteht, wobei als Mittelschicht und als Verbindungsschicht eine Ausgleichsschicht vorgesehen ist. Die dort beschriebenen Leder weisen bei höheren Temperaturen schlechte Hafteigenschaften der Beschichtung zum Leder hin auf. Außerdem erfüllen sie nicht die Haptik- und Griffeigenschaften, wie sie insbesondere für die Automobilindustrie gefordert sind. Ferner ist dort vorgeschrieben, in der Außenschicht Nitrocellulose zu verwenden, was in Kombination mit Polyurethanschäumen zu Verfärbungen führt.

Die dort vorgesehene Außenschicht enthält keine Siliconadditive und weist keine Kapillaren oder sonstigen Poren bzw. Öffnungen auf.

Die US 6,177,198 B1 beschreibt ein Narbenleder, bei dem die Beschichtung aus drei Schichten besteht. Die dort vorgesehene Außenschicht weist Poren auf, die von der dünnen Mittelschicht nur teilweise ausgekleidet sind. Die Mittelschicht und die Verbindungsschicht zusammen haben eine Stärke bzw. Dicke von weniger als 0,03mm. Die Außenschicht enthält nur etwa 1% eines Siliconadditives. Die dort vorgesehene Mittel- und die Verbindungsschicht sind für Spaltleder ungeeignet und sind nicht imstande, die genannten Kapillaren und Vertiefungen in der Außenschicht tatsächlich zu verschließen. Weiters nehmen diese Leder gemäß dieser US 6,177,198 B1 über ihre Oberfläche Wasser auf, was absolut ungünstig ist.

Die US 4,751,116 A beschreibt ein Spaltleder, dessen Außenschicht auf einer strukturierten Siliconunterlage gebildet worden ist. Die dort beschriebene Beschichtung ist allerdings dick, verfügt keineswegs über die von der Automobilindustrie geforderten Eigenschaften und enthält keine Siliconadditive und insbesondere auch keine Vertiefungen, Kapillaren oder dgl. in der Außenschicht.

Ein wesentlicher Aspekt der vorliegenden Erfindung liegt darin, dass die Außenschicht in an sich bekannter Weise auf einer warmen Silicon- bzw. Polysiloxanunterlage bzw. -Matrize mit - den Poren, Röhren, Gängen u. dgl. entsprechenden - aus der Grundfläche aufragenden Stiften, Zapfen, Erhebungen gebildet wird und dass die Oberfläche der Außenschicht, neben der jeweiligen Oberflächenstruktur auch eine Mattigkeit zu einem bestimmten Grad erhalten hat, die dauerhaft ist und sich auch bei hoher Beanspruchung beim Reiben unter Druck nicht verändert.

Entgegen der bisherigen Vorgangsweise beim Erstellen der Siliconmatrize ist dieselbe ganz gezielt nicht unter Einsatz von Zinn bzw. zinnorganischen Verbindungen vernetzt, womit ein Einwandern von Zinn in die Finishschicht absolut nicht eintreten kann und somit die durch Zinn bzw. Spuren von Zinn verursachten bzw. verursachbaren Probleme der Haut der Benutzer nicht auftreten können.

Besonders bevorzugt ist es, eine Matrize für die Bildung der Finishschicht einzusetzen, bei welcher die Vernetzung mit Platin als Vernetzungskatalysator erfolgt ist.

Bevorzugterweise enthält die Außenschicht zwischen 2,5 und 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Außenschicht, vorzugsweise zwischen 6 und 12 Gew.-%, Polysiloxan.

Vorteilhafterweise ist das Polysiloxan in der überwiegend mit Polyurethan gebildeten Außenschicht in Form von kleinsten, festen Partikeln bzw. von festen Mikropartikeln eingebettet. Neben diesen festen Kleinst-Partikeln, welche bevorzugter Weise Eigenschaften wie ein sehr weicher Siliconkautschuk aufweisen, können auch höhermolekulare Silicone, die über eine Dispersion oder Emulsion eingebracht worden sind, enthalten sein.

Unter kleinen festen Partikeln aus Polysiloxan sind auch Partikel aus Polysiloxanharz zu verstehen, die in die Außenschicht einbebracht sind.

Bevorzugter Weise bestehen die Hauptbestandteile der Außenschicht aus einem mittelharten verzweigten Polyurethan, das durch eine letztlich verfestigte Dispersion gebildet ist.

Die erfindungsgemäß voll ausgefüllten Hohlräume und Kapillaren, bzw. besser gesagt, die dieselben wandungsverbunden bzw. -verankert füllenden Form-Füllkörper in der Außenschicht sind mit der Mittelschicht-Lage einstückige Bestandteile der Mittelschicht-Lage der Haftschicht.

Die Mittelschicht-Lage selbst besteht günstiger Weise ebenfalls aus einer letztlich verfestigten, an sich bekannten Polyurethandispersion, die vor dem Vernetzen thermoplastische Eigenschaften aufgewiesen hat.

Im Gegensatz zur Außenschicht, bei der vorteilhafter Weise bereits vor dem Vernetzen eine zumindest teil-verzweigte Struktur besteht, weist die Mittelschicht-Lage günstiger Weise eine gewissermaßen unverzweigte, bzw. lineare Struktur auf und verfügt über hervorragende Klebeeigenschaften. Durch eine dann erfolgende Vernetzung werden deren mechanische Eigenschaften wesentlich verbessert und die vorher bestandenen thermoplastischen Eigenschaften aufgehoben.

Erfindungsgemäß ist vorgesehen und wesentlich, dass Material der Mittelschicht-Lage in die in der Außenschicht ursprünglich vorhandenen Kapillaren, Öffnungen, Höhlungen, Hohlräume, Poren, Hohlröhren oder dgl., dieselben voll ausfüllend eindringt und sich mit deren Wandungen verbindet bzw. sich dort verankert, wobei durch die zusätzlich eintretende mechanische Verankerung eine besonders hohe Haftung der beiden genannten Schichten bzw. Lagen aneinander erreicht wird.

Eine besonders gute Haftung wird erreicht, wenn die Außenschicht zu der mit ihr verbundenen, vorzugsweise als homogene Klebeschicht ausgebildeten, Mittelschicht-Lage hin pro cm^2 zwischen 20 und 3, insbesondere zwischen 18 und 5, Kapillaren, Rohre, Poren oder dgl. oder Rückseitenvertiefungen od. dgl. aufweist.

Die Mittelschicht-Lage und die Verbindungsschicht-Lage weisen vorteilhafter Weise zusammen eine höhere Schichtdicke auf als die Außenschicht.

Sie besitzen vorzugsweise beide den nahezu gleichen chemischen Aufbau, der jedoch gezielt abweichend ist zu dem chemischen Aufbau der Außenschicht.

Keinesfalls unerwünscht ist es, wenn Material der zusammenhängenden wasserdichten Verbindungsschicht-Lage mit in die Hohlräume, Öffnungen, Ausnehmungen, Poren, Gänge, Rohre oder dgl. der Außenschicht hineinragt.

Die Außenschicht mit ihrem erfindungsgemäß relativ hohen Siliconanteil verfügt durch den hohen Anteil an Polysiloxanen über die gewünschte weiche Haptik sowie über eine hohe Abrieb- und Farbabriebsfestigkeit.

Trotz des hohen Siliconanteils in der Außenschicht, der bekanntlich an sich einen Trenneffekt hat, entsteht eine untrennbare Verbindung der Schichten und Schichtlagen der Beschichtung dadurch, dass die Mittelschicht-Lage und gegebenenfalls eben auch die Verbindungsschicht-Lage in die Kapillaren und Öffnungen der Außenschicht eindringen und sich dort verankern, wie dies im Anspruch 3 geoffenbart ist.

Durch diesen gewissermaßen zusätzlichen "Vernietungseffekt" entsteht eine tatsächlich untrennbare Verbindung der Schichten und Schichtlagen miteinander, und dies, wie sich zeigte, im Wesentlichen unabhängig von der Art und Menge des Siliconanteils in der

Außenschicht. Diese untrennbare Verbindung bleibt auch unter dem Einfluss von Feuchtigkeit und Nässe voll bestehen.

Die mit der verfestigten Polyurethandispersion gebildete Verbindungsschicht-Lage der Haftschicht stellt sicher, dass die gesamte Beschichtung auch fest mit den geschliffenen (bekannt) und/oder aber gemillten und/oder gestollten Spaltleder verbunden ist. Durch den gewissermaßen ineinander dringenden bzw. verschachtelten Aufbau der Beschichtung wird nicht nur eine untrennbare Haftung der Schichten und Schichtlagen aneinander erzielt, sondern es sind auch alle Poren, Kapillaren, Öffnungen oder dgl. der Außenschicht selbst voll und wasserdicht verschlossen.

Obwohl die Gesamtstärke der Beschichtung maximal 0,15mm beträgt, besser jedoch dünner ist als 0,15mm, und vorzugsweise weniger als 0,12mm beträgt, ist sie von der Oberseite her wasserabweisend bzw. wasserdicht. Wasser perlt ab bzw. dringt nicht ins Leder.

Die Dicke der Außenschicht beträgt vorteilhaft zwischen 30 und 45% und jene der Mittelschicht- und der Verbindungsschicht-Lage gemeinsam zwischen 70 und 55% des Gesamtaufbaus der neuen Beschichtung.

Die erfindungsgemäßen beschichteten Spaltleder erfüllen alle Parameter der Fahrzeugindustrie. Sie sind dauerbiegefest, weich und extrem abriebfest. Die Abriebfestigkeit derselben liegt etwa zehn Mal so hoch wie bei herkömmlichen Narbenledern für Fahrzeuge.

Die Haftung nach einer Wasserlagerung von 24 h in Anlehnung an ISO 11644 wird mit 10 N leicht erfüllt. Der Wert liegt hier um das Dreifache höher als bei herkömmlichen Autoledern

Die erfindungsgemäße Beschichtung verändert ihre Eigenschaften auch nicht beim Klimawechseltest, die Beschichtung wirkt gewissermaßen als Versiegelung und verhütet den Zutritt von Feuchtigkeit von außen, die, wenn sie Zugang hätte, die Dehn- und Schrumpfeigenschaften des Leders negativ beeinflussen würde.

Die beschichteten Spaltleder sind optimal geeignet für hinterschäumte Bauteile und für Teile, die mit der menschlichen Haut in Berührung kommen, wie z.B. Lenkräder, Mittelkonsolen, Schalthebelknäufe, Armauflagen und dgl., außerdem für Bootsausstattungen, Krankenhaus- und Sanitärartikel usw..

Ferner sind sie besonders geeignet für Arbeitsschuhe, die im Nassbereich getragen werden und für Winter-Straßenschuhe, bei denen keine Salzränder mehr auftreten.

Weder die Mittel- noch die Verbindungsschicht enthalten Silicone.

Obwohl die Gesamtbeschichtung der neuen Leder dünner ist als 0,15 mm ist, weist sie nicht nur hervorragende mechanische und physikalische Eigenschaften auf, sie ist in Folge

des hohen Siliconanteils ihrer Außenschicht sehr weich und griffsympathisch und gegen wässrige Verschmutzungen praktisch immun. Die ist besonders wichtig bei nubuk-artigen Oberflächen.

Die Haptik-Eigenschaften können noch verbessert werden, wenn die Mittel- und/oder Verbindungsschicht-Lage an sich bekannte Mikrohohlkugeln mit einem Volumenanteil von weniger als 10% enthält bzw. enthalten.

Die erfindungsgemäßen Leder sind weich, wenn sie vor dem Beschichten nicht nur in bekannter Weise geschliffen, sondern auch, wie erfindungsgemäß vorgesehen sein kann, einem Mill- und/oder Stollvorgang unterzogen worden sind. Dadurch wird auch die Haftung noch verbessert, weil Schleifstaub und lose Fasern von der Lederoberfläche entfernt bzw. dort zumindest reduziert werden.

Obwohl die Außenschicht höchstens, insbesondere weniger als, 45%, der Gesamtstärke der dünnen Gesamtzurichtung ausmacht, kann sie jede beliebige Oberflächenstruktur zeigen.

Gemäß der Erfindung bzw. ihrer bevorzugten Ausführungsformen besitzt die Außenschicht das Aussehen und den angenehmen Griff eines Nubuk-Leders. Erfindungsgemäß kommt das dadurch zustande, indem die Siliconmatrize für die Außenfläche der Außenschicht eine im Negativ nubuk-artige, raue Oberfläche mit Erhöhungen und Vertiefungen im Bereich zwischen 0,0005 und 0,008mm aufweist, was auch eine Folge des hohen Siliconanteils in der Außenschicht ist.

Beim Schleifen eines geschäumten Kunststoffkörpers mit vorzugsweise einer runden Zellenstruktur werden auf dessen Oberfläche runde Zellen mehr oder weniger weit geöffnet und es entstehen auf dem Kunststoffkörper geöffnete Zellen. Diese Struktur wird über eine warme Siliconmatrize auf die Oberfläche der Außenschicht übertragen.

Diese - wie bei einem Nubukleder aussehende - Oberfläche kann auch noch z. B. zusätzlich eine Prägestruktur aufweisen.

Auch eine solche Oberfläche erfüllt die Anforderungen der Fahrzeug- und Schuhindustrie voll. Dadurch dass die, wie beim Nubuk-Effekt wirkenden, "offenen Zellen" ja nur in der Oberfläche der Außenschicht angeordnet sind, nimmt die Schicht kein Wasser auf und lässt selbstverständlich auch kein Wasser hindurch.

Erfindungsgemäß kann weiteres vorgesehen sein, dass die Außenschicht eine weniger als 0,005mm Dicke aufweisende Auflage aus einem Siliconkautschuk, gebildet aus einer wässrigen Siliconemulsion mit einer Partikelgröße im Nanometer-Bereich, aufweist. Dadurch wird die Vermeidung von Nassverschmutzung noch weiter verbessert, ebenso das Knarzverhalten. Diese extrem dünne Schicht verbessert nicht zuletzt auch das Brandhemmverhalten des neuen beschichteten Spaltleders.

Das erfindungsgemäße Spaltleder gemäß Anspruch 2 und Anspruch 3

kann optimal für LKW-Sitzbezüge sowie für Autobus-Sitzbezüge vor allem in Kombination mit Textilien eingesetzt werden.

Die oben beschriebenen und verschiedenen Ausführungsformen und Variationen der erfindungsgemäßen bzw. erfindungsgemäß erhaltenen Spaltleder, sowie insbesondere auch von deren Beschichtungen und deren Ausbildungsformen, insbesondere, was die gegenseitige Vernietung der Schichten und Schichtlagen betrifft, bildet die Gegenstände der Ansprüche 4 bis 7.

Bezüglich der verschiedenen vorteilhaften Ausführungsformen der Oberfläche und des Materials der Außenschicht der neuen mit Beschichtung versehenen Leder geben die Ansprüche 8 bis 19 näher Auskunft

Was das Material der Haftschicht bzw. der dieselbe bildenden Schichtlagen betrifft, soll auf die Ansprüche 20 und 21 verwiesen sein.

Ein weiteres wesentliches Ziel der Erfindung ist eine weitere Verbesserung der wesentlichen neuen Eigenschaften des erfindungsgemäßen Leders durch Aufbringen einer Finishschicht auf dessen Außenschicht. Diese Finishschicht besteht bisher meistens auf einer Polymer- bzw. Polyurethanschicht und wird aus Umweltgründen aus wässrigen Polyurethandispersionen gebildet. Dieser Finish ist relativ dick, in der Regel sogar mehr als 0,01 mm. Solche Polyurethan-Finishschichten sind in der Regel hart und verfügen über keine guten Hydrolyseeigenschaften.

Zur Verbesserung der Haptik und der Farb- und Abriebseigenschaften insbesondere für Fahrzeug- und Schuhleder, enthalten die außen auf die Außenschichten aufgebrachten Finishschichten dann Leder-Siliconemulsionen und / oder –Dispersionen bzw. sind mit diesen aufgebaut. Diese Siliconemulsionen werden z.B. aus nieder- bis mittelmolekularen Ölen unter Mitverwendung von Emulgatoren hergestellt. Die Emulgatoren und die Öle emigrieren mit der Zeit auf die Oberfläche und werden im Gebrauch abgetragen.

Es ist weiters bekannt, saugfähige Materialien, wie z.B. Gewebe oder Leder mit Siliconemulsionen zu imprägnieren.

Ein Nachteil der herkömmlichen Polyurethan enthaltenden Finishschichten besteht darin, dass sie auf Grund ihrer relativ hohen Dicke von etwa 0,01 mm die in den darunter liegenden Schichten vorhandenen Poren verschließen, was zur Reduzierung einer vorher vorhandenen Luft- und Wasserdampfdurchlässigkeit führt. Im frischen Zustand, also solange die Siliconemulsionen noch als solche vorhanden sind, sind diese Finishschichten auch leicht hydrophob. Bei perforiertem Leder dringen wässrige Flüssigkeiten ungehindert durch die komplette Zurichtung hindurch in das Leder und führen dort zu Pilzwachstum und schlechten Gerüchen. Wässrige Produkte wie etwa Kaffee, Rotwein oder Ketchup hinterlassen nicht entfernbare Verschmutzungen, vor allem, wenn die Siliconemulsion

ganz oder teilweise emigriert ist.

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es demnach, ein Natur-Leder mit einer Beschichtung bzw. Zurichtung zu schaffen, bei dem die außenliegende Finishschicht diese Nachteile nicht aufweist, also selbst hydrolysefest ist und die darunter liegende, aus einer verfestigtes, Polyurethan enthaltenden Dispersion gebildete Außenschicht schützt. Außerdem soll die Finishschicht dünn sein, damit sie vorhandene oder eingebrachte Poren nicht verschließt.

Sie sollte weiters weich sein und zu einer besonders guten Haptik führen, sie sollte keine Emulgatoren enthalten, weil dadurch die Nasseigenschaften verschlechtert werden, weiterhin sollte sie licht-, kratz- und abriebfest, dauerhaft wasserabweisend, transparent bis farbig transparent, frei von VOC, hitzefest und schmutzabweisend sein.

Die Finishschicht soll weiters nicht aufpolierbar sein und die damit ausgerüsteten Produkte wie z.B. Autositze, Lenkräder, Möbelbezüge oder Schuhe sollen ihren Glanzgrad im Laufe der Zeit nicht verändern.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung besteht darin, dafür Sorge zu tragen, dass durchgehende Perforationen im Leder und gegebenenfalls in der Zurichtung bzw. Beschichtung vorgesehene Kapillaren und/oder Poren zur Verbesserung der Wasserdampf- und Luftdurchlässigkeit offen sind bzw. bleiben und dass weiters auch die Möglichkeit besteht, die Dochtwirkung von Nähfäden zu eliminieren bzw. einen Wassertransport, z.B. bei Schuhen, von außen nach innen, zu verhindern, was z.B. bei sogenannten Semianilinleder noch ein großes Problem darstellt.

Schließlich soll die aufgebrachte Finishschicht die darunter liegende mit Polyurethan gebildete Außenschicht und somit auch die Lederoberfläche mechanisch, physikalisch bzw. chemisch schützen.

Diese Aufgaben werden bei einem Leder der eingangs genannten Art mit den im Kennzeichen des Anspruches 22 angeführten Merkmalen gelöst.

Erfindungsgemäß ist also vorgesehen, dass eine emulgatorfreie, extrem feinteilige, nahezu wasserklare, transparente wässrige Siliconemulsion mit Teilchengrößen im Nanometerbereich und mit einem Feststoffanteil von weniger als 5%, vorzugsweise von weniger als 2,5%, und einer Viskosität ähnlich wie Wasser auf die Polyurethanschicht aufgetragen und mit dieser fest verbunden ist. Auf der Polyurethan-Außenschicht wird eine hydrophobe Finishschicht ausgebildet, die im verfestigten Zustand dünner als 0,009 mm, vorzugsweise dünner als 0,007 mm, ist.

Diese Finishschicht ist vorteilhafterweise farblos transparent und dringt auch in Kapillaren, Haarporen, sowie in Perforationen und Poren in der Polyurethan-Beschichtung des Leders ein, insbesondere in deren außenliegenden Öffnungsbereich und verhindert

selbst bei perforiertem Leder, dass ein Wassertropfen unter statischen Bedingungen durch die Perforationen usw. nicht in das Leder eindringt, selbst dann, wenn die Perforationen od. dgl. einen Durchmesser von 0,5 mm besitzen. Die Oberflächenspannung des Wassers auf dieser Finishschicht ist so groß, dass ein Tropfen auf der hydrophoben Oberfläche stehen bleibt und nicht in eine Perforierung bzw. Kapillare eindringen kann.

Eine vorher vorhandene Luft- und Wasserdampfdurchlässigkeit des Naturleders wird durch die aufgebrachte Finishschicht nicht oder jedenfalls nicht nennenswert verändert. Die Finishschicht ist so dünn, dass z.B. 1m² Leder mit der Finishschicht nur ca. 4 Gramm mehr wiegt als das Leder ohne die Schicht.

Es wurde festgestellt, dass das Hydrolyse-Verhalten der Polyurethan-Außenschicht durch das Aufbringen der beschriebenen Finishschicht wesentlich verbessert wurde, weil letztere hydrolysefest ist und den Zutritt von Wasser zur Außenschicht erschwert, was insbesondere für Fahrzeugsitze in feucht-warmem Klima von besonderer Wichtigkeit ist.

Des weiteren wurde überraschenderweise festgestellt, dass das erfindungsgemäße mit der Silicon-Finishschicht versehene Leder nicht nur wasserabweisend ist, sondern auch bezüglich seines Knarzverhaltens hervorragende Eigenschaften aufweist.

Kommt eine wie bisher beschriebene wasserfeste Polyurethan-Außenschicht ohne Silicon-Finishschicht mit Wasser in Kontakt, wo wird sie benetzt und das Wasser bleibt auf ihr stehen, ohne einzudringen, liegt jedoch eine Finishschicht vor, so perlt das Wasser von derselben ab.

Letztlich wird durch die Finishschicht das Eindringen von Wasser, von wässrigem Schmutz und anderen wasserhältigen Flüssigkeiten, wie z.B. Milch, Rotwein, z.B. in perforierte Lederautositze, verhindert bzw. dauerhaft erschwert. Regenschauer hinterlassen auf den Sitzen eines Cabriolets keine Schäden, insbesondere auch deshalb nicht, weil mittels des Materials der Finishschicht im Bereich der Nahtstellen die Dochtwirkung der Nahtfäden eliminiert werden kann.

Durch die Finishschicht, welche vorteilhafterweise eine Dichte von kleiner als 1 aufweist, erhalten die Leder eine besonders angenehme Haptik und einen „seidigen" Griff, der auch im langen Gebrauch seine Eigenschaften nicht verändert. Die dünne, transparente "seidenglänzende" Finishschicht gibt die Farbtiefe der pigmentierten darunter liegenden Polyurethan-Außenschicht gut wieder.

Das erfindungsgemäße, mit der Finishschicht versehene Leder verfügt über ein besonders gutes Dauerbiegeverhalten. Vor allem bei tiefen Temperaturen ist es einem Leder mit herkömmlichen Zurichtungen weit überlegen. So werden bei Temperaturen von -20°C 50.000 Flexe erreicht, während bei herkömmlichen Ledern bereits bei 5.000 Flexen die Oberfläche Beschädigungen aufweist.

Siliconemulsionen in der Polyurethan-Außenschicht, die sonst zum Emigrieren neigen und auf Grund ihrer Trennwirkung verklebungserschwerend wirken, wirken hier sogar positiv, weil eine Affinität zu den Silicon-Nanoteilchen besteht, was zu einer guten Verbindung zwischen der verfestigten, Polyurethan enthaltenden wässrigen Dispersions-Außenschicht und der Finishschicht führt. Die Finishschicht verhindert sogar weitestgehend das Emigrieren von den öligen Bestandteilen einer in der Polyurethanschicht-Beschichtung bzw. in deren Außenschicht vorliegenden Siliconemulsion.

Nähere Einzelheiten zu vorteilhaften Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Leder mit der neuen Finishschicht sind den Ansprüchen 23 bis 32 zu entnehmen.

Die Ansprüche 33 bis 38 betreffen nähere Einzelheiten der Haftschicht, bzw. von deren Mittelschicht-Lage und Verbindungsschicht-Lage der erfindungsgemäßen Leder.

Die Ansprüche 39 bis 42 beschäftigen sich mit dem in den Ledern in den verschiedenen bisher beschriebenen Ausführungsformen z.B. herstellungstechnisch vorhandenen und insbesondere in deren Beschichtungen eingebrachten Porenkanälen und Perforationen.

Wenn für bestimmte Anwendungen, insbesondere im Schuh- oder Fahrzeugsektor zusätzlich eine gewisse Wasserdampfdurchlässigkeit der neuen Leder gefordert wird, kann erfindungsgemäß die Beschichtung des Leders mechanisch oder physikalisch perforiert werden, vorzugsweise so, dass nur die Beschichtung in ihrer gesamten Stärke - also durch die Beschichtung durchgehend - perforiert ist, und die Perforationen von der Oberseite bzw. Oberfläche der Außenschicht her nur teilweise in das Leder eingedrungen ist, z.B. bis zu ca. 50 % oder 60%.

Unter Perforieren wird z.B. das Einstechen mit stumpfen Nadeln mit einem Durchmesser unter 0,3 und 1,6 mm verstanden.

Vorzugsweise werden dabei zwischen 4 und beispielsweise 72 feine Kanäle pro cm^2 angeordnet. Nach dem Perforieren erfolgt die dünne Beschichtung mit den die Finishschicht bildenden Silicon-Nanoteilchen-Dispersion in einer Dicke wie offenbart, aber so, dass die Wände der Perforationen auch mit ausgekleidet sind, die Perforationen aber dadurch nicht verstopft sind und somit nach außen hin wasserdampfdurchlässig sind.

Erfindungsgemäß kann das mechanische oder physikalische Perforieren am ganzen Spaltlederstück oder an einem Formatteil, z.B. eines Schuhs oder Sattels erfolgen. Die dünne Silicon-Nanoteilchen-Beschichtung kann erfindungsgemäß auch auf den fertigen Schuh oder den fertigen Teil eines Fahrzeugsitzes aufgetragen werden.

Es ist hier weiters ergänzend auf folgendes hinzuweisen:

Vor allem bei der nubuk-artigen Beschichtung entstehen produktionsbedingt sehr

wenige, sehr feine Kapillaren, welche die gesamte Beschichtung durchdringen. Diese Kapillare sind aber so klein bzw. eng, nämlich im Mittel weniger als 0,03 mm, dass sie optisch nicht wahrgenommen werden können und im Verhältnis zu den Halbkugelvertiefungen an der Außenseite, die nach innen hin geschlossen sind beträgt zum Oberflächenanteil in diesen geschlossenen Halbkugelvertiefungen zwischen 1 und maximal 10 %.

Für bestimmte Anwendungen, wie z.B. für Sicherheitsschuhe der Gruppe 2, kann es möglich sein, dass die vorgesehene Wasserdampfdruckflüssigkeit und die geforderte Wasserdampfzahl dennoch nicht erreicht werden.

In diesem Falle kann die Beschichtung zusätzlich noch mechanisch perforiert werden. Die Silicon-Nano-Beschichtung verbessert nicht nur das Anschmutzverhalten, sie verhindert in diesem Falle zusätzlich, dass Wasser von außen her bis zum bzw. in das Leder eindringt.

Es wurde gefunden, siehe Anspruch 43, dass durch den Zuschlag von feinteiligem Keramik(Ceramic)-Pulver mit einer Teilchengröße von max. 60 µm, insbesondere in einer Menge zwischen 0,3 und 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtbeschichtung, die Temperatur rascher an das chromgegerbte Substrat-(Spalt-) Leder abgeführt wird. An Stelle von Keramik-Pulvern können auch andere anorganische Pulver, wie z.B. Quarz-Pulver, verwendet werden. Dies ist für Sicherheitsschuhe, die in warmer Umgebung getragen werden, sehr vorteilhaft.

Bei Sicherheitsschuhen für die Verwendung in Industrie und Gewerbe, bei welchen scharfe bzw. scharfrandige Objekte zu manipulieren sind, und wo Schnittfestigkeit wichtig ist, wie z.B. insbesondere auf dem Gebiet der Glasherstellung und -bearbeitung, haben sich erfindungsgemäße Leder gemäß Anspruch 44 bewährt, bei welchen zwischen der mit Mikro-Vertiefungen versehenen Polyurethan-Außenschicht und dem Substrat-Leder, also z.B. in der Haftschicht, ein Gewebe oder Gewirke aus einem hoch widerstandsfesten Garnmaterial, insbesondere auf Basis von Polyaramid-Fasern bzw. -Filamenten, vorzugsweise mit einem Flächengewicht von 40 bis 85 g/m^2, angeordnet ist. An sich soll die Gesamtbeschichtung ohne Gewebeeinlage maximal 0,15 mm betragen. Bei Einbettung eines Gewebes oder Gewirkes insbesondere aus Polyaramidfasern wird die Beschichtung etwa um die Dicke des Gewebes oder Gewirkes zunehmen, womit die Dicke der Gesamtbeschichtung auf etwa mindestens 0,30 mm zunimmt.

Zum Ermitteln der Gesamtbeschichtungsstärke wird die Polymerbeschichtung vom Leder getrennt von Lederfasern gesäubert und mit einem Stärkenmesser bei einem Anpressdruck von 1000 g pro 1 cm^2 ermittelt. Ohne Gewebeeinlage beträgt die Stärke zwischen 0,09 und 0,15 mm.

Wenn bei Sicherheitsschuhen zusätzlich auch die Leder-Rückseite mit der Silicon-

Nano-Dispersion imprägniert wird, wie gemäß Anspruch 45 vorgesehen, kann sich Wasser, welches z.B. durch eine beschädigte Beschichtung zum Leder vordringt, auf der Lederrückseite nicht ausbreiten und diese der Haut des Trägers nahe Schicht bleibt trocken und somit komfortabel.

Die dünne Monoschicht auf der Oberfläche und die Nano-Imprägnierung auf der Leder-Rückseite beeinflussen die Wasserdampfdurchlässigkeit aber praktisch nicht. Die Leder sind und bleiben also von außen her wasserdicht, sie sind aber von innen her wasserdampf-durchlässig.

Diese rückseitige Imprägnierung mit der Nano-Silicondispersion bzw. -emulsion verhindert nicht nur bzw. reduziert nicht nur die Wasseraufnahme von der Rückseite des Leders her, sie wirkt sich auch sehr positiv auf das Brandverhalten der erfindungsgemäßen Leder aus. Vor allem auch dann, wenn diese dünne Nanoschicht sich auf der Oberseite der Zurichtung und auf der Rückseite des Leders und als Imprägnierung, die etwa 0,2 mm ins Leder eingedrungen ist, vorliegt.

Selbst bei strengsten Brandprüfungstests brennt das Leder nicht oder verlöscht innerhalb kürzester Zeit. Es werden mit derartigen Ledern sogar die strengen Prüfungen hinsichtlich Brandverhalten für die Flugzeugindustrie erfüllt.

Der Anspruch 46 bezieht sich auf einen Sicherheitsschuh, der zumindest teilweise mit einem erfindungsgemäßen Leder gefertigt ist.

Weiters bilden die Verfahren zur Herstellung der neuen Leder wesentliche Gegenstände der Erfindung, wobei die Ansprüche 47 und 48 insbesondere die Ausbildung der nubuk-artigen Oberfläche der Leder-Beschichtung, bzw. von deren Außenschicht betreffen, während die Ansprüche 49 bis 61 sich auf verschiedene bevorzugte Ausführungsformen der mit Silicon-Nanopartikeln gebildeten Finishschicht beziehen.

Schließlich sind noch die Verwendung der Silicon-Nanopartikel-Emulsion gemäß Anspruch 66 und die typischen Produkte aus dem neuen Leder gemäß Anspruch 67 wichtige Erfindungsgegenstände.

Anhand der Zeichnung wird die Erfindung näher erläutert:

Es zeigen die Fig. 1 die Ansicht eines Schnittes durch das neue Leder, wie es grundsätzlich dem Anspruch 1 entspricht, die Fig. 2 eine Detail-Schnittansicht der Oberflächenschicht dieses neuen Leders und die Fig. 3 und 4 REM-Aufnahmen der Oberflächen dieses Leder mit unterschiedlichen Vergrößerungen.

Die Fig. 5 bis 8 zeigen schematische Ansichten der Querschnitte durch den oberflächennahen Bereich der neuen, mit Beschichtung versehenen erfindungsgemäßen Leder bzw. Spaltleder und die Fig. 9 und 10 vergrößerte Aufnahmen der Außen-Oberfläche der Finishschicht, deren Struktur hier unter Einsatz eines geschäumten

Polymers gebildet worden ist.

Die Fig. 11 und Fig. 12 zeigen schließlich vergrößerte schematische Schnitte durch den Oberflächenaufbau eines mit einer schon wie vorerwähnten Finishschicht versehenen neuen Leders.

Die Fig. 1 zeigt, wie an die beispielsweise geschliffene, Oberfläche 20 des das Substrat bildenden Spaltleders 2 eine Beschichtung 5 mit - hier einlagiger Haftschicht 3, beispielsweise auf Basis von Polyurethan flächig gebunden ist, an welche ihrerseits bzw. an ihre Oberfläche 30 die neuartige, Nubuk-Charakter aufweisende Außenschicht 4 flächig gebunden ist.

Die genannte, eine Dicke do aufweisende Außenschicht 4 weist in den nicht mit Prägung 41 versehenen Bereichen Bnp an Ihrer Oberfläche eine Vielzahl von in sie eingetieften, eng aneinanderliegenden, zur Oberfläche hin offenen, etwa halbkugelschalen-artig konkaven Mikro-Vertiefungen 42 mit Innenweiten lw, vorzugsweise im Bereich von 20 bis 80 µm, auf.

Die Innen-Oberflächen 421 der kugelschalen- bzw. kalotten-artigen Mikro-Vertiefungen 42 sind zumindest mikroskopisch glatt und haben daher ein hohes Licht-Reflexions-Vermögen, sie glänzen also, was allerdings dem unbewaffneten Auge verborgen bleibt, bei Betrachtung mit dem Mikroskop jedoch durchaus sichtbar ist.

Hingegen sind die Oberflächen 431 der die Mikro-Vertiefungen 42 jeweils rundum begrenzenden, miteinander vernetzten Stege 43 wesentlich rauer, sie sind matt bis feinst-faserig, welche Oberflächenbeschaffenheit z.B. von den geschliffenen Oberflächen der für die Herstellung der Mikro-Vertiefungen 42 herangezogenen Negative herrührt.

Die Stärke bzw. Breite ds der Stege 43 beträgt einen Bruchteil der Innenweite lw der etwa halbkugelschalen-artig konkaven Mikro-Vertiefungen 42. Dieselben sind zur Haftschicht 3 hin unterseitig alle geschlossen und garantieren neben der vollen Nässeresistenz des neuen beschichteten Leders 100, insbesondere dessen hohes Schmutzabweisevermögen.

Die Tiefe tv der Mikrovertiefungen 42 hängt selbstverständlich mit deren Innenweite lw zusammen und beträgt beispielsweise 5 bis 60 µm.

Die schmalen Oberflächen 431 der Umrandungen bzw. Stege 43 sind matt bis extrem feinfaserig weich und flexibel und vermitteln den typischen Nubukgriff und das nubukartige Aussehen in Kombination mit den schmutzabweisend glatten Mikro-Vertiefungen 42.

Beim Betasten der durch die schmalen Stege 43 gebildeten Oberfläche des neuen Leders 100 fühlt man nur die weiche, matte, ein perfektes Nubukfeeling vermittelnde, Oberflächenbeschaffenheit, wobei die Mikro-Vertiefungen 42 als solche nicht wahrgenommen werden können.

Die Mikro-Vertiefungen 42 besitzen, wie schon erwähnt, eine sehr glatte, homogene, also an sich glänzende, lichtreflektierende Konkav-Oberfläche 421, welche unter einem Lichtmikroskop bei z.B. 50-facher Vergrößerung gut sichtbar ist. Die genannten Mikro-Vertiefungen 42 bzw. deren Oberflächen 421 sind nach allen Seiten hin glatt, homogen und flüssigkeitsdicht.

Die oft sogar besser als Nubukleder aussehende, sich auch so anfühlende neuartige Oberfläche, besteht in allen Teilen einstückig aus einem weichen vernetzten Polyurethan.

Das Polyurethan hat eine Härte von jedenfalls weniger als 75 Shore A. Die Außenschicht 4 kann selbstverständlich auch Pigmente und andere an und für sich in Finish-Schichten bekannte Additive, wie insbesondere Griffmittel, Gleitmittel od. dgl. enthalten. Der schmutzabweisende Effekt wird auch noch dadurch verbessert, indem die Außenschicht 4 an sich bekannte Siliconteilchen enthält, welche der Polyurethan-Dispersion vor ihrer Verfestigung als Silicon-Dispersion oder Silicon-Emulsion zugeschlagen werden.

Die Shore-Härte wird ermittelt nach Verfestigung der Polyurethan-Dispersionsmischung zu einer Folie mit einer Stärke von 5mm.

Die neuartige nubuk-ähnliche bzw. -artige Ober- bzw. Außenschicht ist vorzugsweise durch Wasserverdampfung aus einer auf einer eine Vielzahl von positiven Kugelkalotten an der Oberfläche aufweisenden Negativ-Unterlage aus Siliconkautschuk aufgebrachten Polyurethan-Dispersion gebildet.

In der Fig. 1 ist weiters gezeigt, dass z.B. für Leder für Sicherheitsschuhe in die Beschichtung 5 Perforationen 7 eingebracht sein können, die bis in das Leder 2 hinein reichen. In diesem Fall ist es günstig, wenn auf die Außenschicht 4 eine Silicon-Finishschicht 6 aufgebracht ist, welche letztlich auch die Wände der Perforationen 7 bedeckt und gegebenenfalls das Leder 2 imprägniert. Der Beginn der Perforation 7 ist in der Fig. 2 näher gezeigt.

Aus der Fig. 1 ist noch ersichtlich, wie die Mikro-Vertiefungen 42 nur in den nicht geprägten Bereichen Bnp der Finish-Schicht 4 angeordnet sind, und die Prägung 41 in dem geprägten Bereich Bp.

Die Fig. 2 veranschaulicht - bei sonst gleichbleibenden Bezugszeichenbedeutungen - die beschriebenen Verhältnisse in der neuartigen Außenschicht 4. Es ist dort der Unterschied zwischen der matten bis feinfaserigen Außen-Oberfläche 431 der die Mikro-Vertiefungen 42 umrundenden Stege 43 und der lichtreflektierend glatten, konkaven Innen-Oberfläche 421 der etwa halbkugelschalen-artigen Mikro-Vertiefungen 42 deutlich gemacht.

Bei sonst gleichbleibenden Bezugszeichenbedeutungen zeigen die beiden Fig. 3

und 4 rasterelektronenmikroskopische REM-Aufnahmen mit 50- und 100-facher Vergrößerung der Oberfläche 40 der neuartigen Außenschicht 4 des neuen beschichteten Leders 100 mit der hohen Anzahl von - hier dunklen - dicht an dicht aneinandergrenzenden Mikro-Vertiefungen 42 mit ihren nach außen hin offenen, im wesentlichen halbkugelschalen-artigen glatten Innenflächen 421 und den - hier hellen - Stegen 43 mit relativ rauer bzw. matter Oberfläche 431 in jenen Bereichen Bnp, wo keine Prägung 41 vorgenommen worden ist.

Es ist aus den Fig. 3 und 4 weiters ersichtlich, dass die jeweils in sich geschlossene Umrandungen aufweisenden Mikro-Vertiefungen 42 nicht ganz regelmäßig sind, und es soll nicht unerwähnt bleiben, dass sie in Extremfällen, z.B. auch etwa polyedrische, insbesondere hexaedrische, Gestalt bzw. Querschnittsgestalt aufweisen können.

Die Fig. 5 zeigt wieder das die Grundlage bildende Spaltleder 2, dessen Oberfläche 20 von seiner Narbenschicht befreit ist. An diese Oberfläche 20 schließt satt die an dieselbe flächig gebundene, aus einer verfestigten, überwiegend Polyurethan enthaltenden Dispersion gebildete Verbindungsschicht-Lage 3" der Haftschicht 3 an, deren oberseitige Außenfläche 30" an eine vorzugsweise ähnlich zusammengesetzte und mit derselben, gegebenenfalls sogar teilweise chemisch, verbundene Mittelschicht-Lage 3' der Haftschicht 3 grenzt.

Diese Mittelschicht-Lage 3' ist über ihre Oberfläche 30' mit der silicon- bzw. polysiloxanhältigen, an ihrer Oberfläche 40 eine z.B. etwa hügelartigen Struktur 41 aufweisenden Außenschicht 4 verbunden.

Insgesamt bilden die drei eben näher beschriebenen Schichten bzw. Schichtlagen 3 bzw. 3", 3' und 4 die db dicke Beschichtung 5 des erfindungsgemäß beschichteten Leders 100, wobei die gemeinsame Dicke dvm der Schicht-Lagen 3' und 3" höher ist, als die Dicke df der Außenschicht 4.

Wesentlich ist nun, dass sich in der z. B. auf einer heißen Matrize hergestellten Außenschicht 4 dort mittels Erhebungen der Matrize gebildete, von ihrer unteren Grenzfläche 40' der Außenschicht 4 entweder bis zu deren Oberfläche 40 hin voll durchgehende Röhren, Gänge, Poren, Hohlräume 45 od. dgl. erstrecken und/oder sich Ausnehmungen, "Vertiefungen" 45' od. dgl. in die Außenschicht zumindest dort hineinziehen, jedoch noch innerhalb der Außenschicht 4 enden.

In diese anfänglich vorhandenen Röhren, Gänge 45 od. dgl. und/oder Ausnehmungen, "Vertiefungen" 45' od. dgl. ragen -mit dem Polymermaterial der Mittelschicht-Lage 3 gebildete und mit demselben einstückige, hier schematisch als etwa zylindrische Zapfen 36' gezeigte, die genannten Röhren, Gänge 45 od. dgl. und die Ausnehmungen, Vertiefungen 45' od. dgl. immer voll erfüllende und an deren Seitenwände

schlüssig gebundene Form-Füllkörper bzw. –Füllausstülpungen 36' bzw. 360, welche bei durchgehenden Poren 45 od. dgl. dort bis an die Oberfläche 40 der Außenschicht 4 reichen.

Die Form-Füllkörper 36', 360 sind aus einer vor der Verfestigung hohe Klebrigkeit besitzenden Polymer-Dispersion gebildet, die letztlich in gleicher Weise wie die die übrige Mittelschicht-Lage 3' z. B. durch Vernetzung, zur Mittelschicht-Lage 3' verfestigt worden ist.

Pro cm^2 Finishschicht-Oberfläche 40 sind z.B. durchschnittlich etwa 5 bis 10 die Außenschicht 4 voll und/oder nicht voll durchsetzende Poren oder Ausnehmungen 45, 45' vorhanden.

Auch in dieser Fig. 5 ist schematisch eine der in die Beschichtung 5 eingebrachten Loch-Perforationen 7 gezeigt, sowie eine an die Außenfläche 40 gebundene Nano-Silicon-Finishschicht 6, welche auch die Wandung der Perforation 7 bedeckt und das Leder 2 an ihrem Grund zumindest gering imprägniert.

Bei sonst gleichbleibenden Bezugszeichenbedeutungen ist aus der Fig. 6 zu ersehen, dass die hier gezeigten, voll bis nach außen durchgehenden Gänge, Röhren 45 od. dgl. etwa mit kegelstumpfförmigen Ausstülpungen 36' der Mittelschicht-Lage 3' ausgefüllt sind, die bis zur Außen-Oberfläche 40 der Außenschicht 4 hindurch reichen.

Innerhalb einer dieser Ausstülpungen 36' ist von der Mittelschicht-Lage 3' her eine hier auch etwa kegelförmige Ausnehmung 35' ausgebildet, welche ihrerseits mit einem in dieselbe eingedrungenen, etwa kegelförmigen Form-Füllkörper 36" aus dem Polymermaterial der Verbindungsschicht-Lage 3" gefüllt ist.

Selbstverständlich können auch in diese Beschichtung 5 Perforationen 7 analog zu Fig. 5 eingebracht sein.

Weiters zeigt die Fig. 7 – bei sonst gleichbleibenden Bezugszeichenbedeutungen- eine weitere Ausführungsform des erfindungsgemäßen Leders 100 mit einer kegelstumpfförmigen, bis zur Außen-Oberfläche 40 der Außenschicht 4 durchreichenden Pore 45 od. dgl., welche mit einem durchgehenden Zapfen 36' od. dgl. aus dem Polymermaterial der Mittelschicht 3' voll erfüllt ist.

Hier weist der Zapfen 36' od. dgl. selbst ebenfalls eine voll bis zur Oberfläche 40 der Außenschicht 4 durchreichende Pore 35' auf, welche ihrerseits mit einem inneren Zapfen 36" od. dgl. aus dem Polymermaterial der Verbindungsschicht-Lage 3" voll ausgefüllt ist, der ebenfalls erst an der Außenschicht-Oberfläche 40, dort freiliegend, endet. Bei dieser Ausführungsform der Leder-Beschichtung 5 ist eine besonders hohe Haftung zwischen der Außenschicht 4 und den Schicht-Lager 3' und 3" gesichert.

Die Fig. 8 zeigt - bei sonst gleichbleibenden Bezugszeichenbedeutungen - einen Schnitt durch ein erfindungsgemäßes beschichtetes Spaltleder 100, wobei dort die

Verankerungsporen 45' od. dgl. in der Außenschicht 4 nicht bis zur Außen-Oberfläche 40 durchgehen und somit auch nicht die dieselben füllenden Schichtverankerungszapfen 36' od. dgl. aus dem Polymermaterial der Mittelschicht-Lage 3'.

Bei der Fig. 8 ist gut zu erkennen, wie die Außenoberfläche 40 der Außenschicht 4 durch die "vielkugelige" Oberfläche, z.B. eines kugelig geschäumten Polymers, mit einer Hohl-Halbkugelstruktur 41 ausgebildet ist und ein nubuk-artiges Aussehen hat.

Die Fig. 9 und 10 zeigen - bei sonst gleichbleibenden Bezugszeichenbedeutungen - in 100facher Vergrößerung - jeweils eine Draufsicht auf die soeben erwähnte, viele etwa halbkugelige Vertiefungen aufweisende, Außenoberfläche 40 der Außenschicht 4 des in der Fig. 8 gezeigten beschichteten Spaltleders 100.

In der Finishschicht sind insgesamt 1,5 bis 20 Gew.-% Polysiloxane enthalten. Bei Narbenleder oder Leder mit technischer Oberfläche beträgt dieser Gehalt an Polysiloxanen vorzugsweise 4 bis 12 Gew.-%, bei Leder mit nubukähnlicher Oberfläche vorzugsweise 10 bis 18 Gew.-%.

In der Fig. 11, welche die Finishbeschichtung des Leders näher erläutert, ist ein vergrößerter Schnitt durch ein Leder 100, d.h. durch ein Naturleder dargestellt. Auf den Lederkörper 2 kann eine Zurichtung 5 hier mit nur einer Außenschicht 4, die gegebenenfalls mit einer Haftschicht 3 an das Leder 2 gebunden ist und in Form von zumindest zwei, mit wässrigen Kunststoffdispersionen, insbesondere Polyurethandispersion, gebildeten Polymerschicht-Lagen 4', 4" aufgebracht werden. Zweckmäßig werden zumindest zwei Polyurethanschichten 4, 4" als Zurichtung bzw. Beschichtung 5 auf das Leder 2 aufgebracht. Die innenliegende(n) Polyurethanschicht(en) 4' kann bzw. können dabei etwas weicher ausgebildet sein, insbesondere, um die Haftfestigkeit am Leder 2 verbessern. Die außenliegend(en) Außenschicht 4' auf Polyurethanbasis kann etwas härter ausgebildet sein. In zumindest einer dieser Polymerschichten können Mikrohohlkugeln angeordnet bzw. enthalten sein.

Mit 6 ist eine auf die Polyurethanschicht bzw. auf die äußerste Polyurethanschicht, also Außenschicht 4, aufgebrachte Finishschicht bezeichnet. Diese Finishschicht 6 ist eine dünne emulgatorfreie, feinteilige Silicon-Abschlussschicht, die Siliconteilchen im Nanometer-Bereich, insbesondere im Bereich von 1 bis 25 nm, vorzugsweise 8 bis 16 nm, umfasst.

Die Dicke der auf der Außenschicht 4 aufgebrachten Finishschicht 6 beträgt etwa 0,0005 bis 0,009 mm, vorzugsweise 0,003 bis 0,007mm.

Im oberflächennahen Innenwandbereich von Kapillaren 7, die im Lederkörper 2 bzw. in der Außen- und in der Haftschicht 4, 3 ausgebildet sind, wird ebenfalls eine Finishschicht 6 ausgebildet und es dringt die Siliconemulsion auch in die Kapillaren 7 ein, verstopft diese jedoch nicht, sondern bildet zumindest im oberen bzw. äußeren Endbereich

der Kapillaren 7, wie aus Fig. 11 ersichtlich ist, an deren Wandung eine flächige Finish- bzw. Schutzschicht 6 aus.

Es zeigt sich, dass ein Wassertropfen 8 auch unter dynamischen Bedingungen nicht oder nur schwer bis zum bzw. in das Leder 2 vor- bzw. eindringen kann, und zwar aufgrund seiner Oberflächenspannung in Bezug auf die aufgebrachte Außenschicht 4, die Finishschcht 6 und die in Fig. 6 am Boden der Kapillaren 7 ausgebildete Imprägnierung des Leders 2, welche die Ausbreitung und das Eindringen von Wasser in das Leder wesentlich erschwert. Da die Finishschicht 6 überall extrem dünn ausgebildet wird, kann sie die Innenflächen der Perforationsöffnungen 5 auskleiden und damit schützen. Gleiches gilt für in der Außen- und Haftschicht 4, 3 vorhandenen Poren und Kapillaren, die an ihren Wandflächen mit der Siliconemulsion der Finishschicht 6 beschichtet werden.

Fig. 12 zeigt ein vollnarbiges Leder, dessen Oberfläche allenfalls mit einem sehr feinkörnigen Schleifpapier (feiner als Körnung 350) vor dem Aufbringen der Polyurethan-Außenschicht 4 geschliffen wurde. Die insbesondere Pigmente, einen Vernetzer und eine Siliconemulsion enthaltende Außenschicht 4 mit einer Dicke von z.B. etwa 0,015 mm wird durch Aufsprühen direkt auf die Narbenoberfläche eines, vorzugsweise gefärbten, Leders 2 appliziert.

Erfindungsgemäß ist vorgesehen, dass in der Finishschicht 6 die Nanoteilchen in einer ersten Form, nämlich Poly[3-((2-aminoethyl)amino)propyl]methyl(dimethyl)siloxan, insbesondere 2-hexyloxyethoxy-terminiert, und/oder in einer zweiten Form, nämlich Poly[3-((2-aminoethyl)amino)propyl]methyl(dimethyl)siloxan, insbesondere methoxy-terminiert, vorliegen.

Unter "vorwiegender Größe" wird verstanden, dass zumindest 50 bis 80%, insbesondere 60 bis 95%, der vorhandenen Nano-Teilchen die im Kennzeichen des Anspruches 23 angegebene Größe besitzen.

Die erfindungsgemäß vorgesehene Finishschicht 6 passt sich der Oberflächenstruktur der Polyurethan enthaltenden Außenschicht 4 perfekt an. Die Außenschicht 4 kann so dünn sein, so dass man die Haarporen eines vollnarbigen Leders sieht. Sie kann auch dicker sein und eine Prägung aufweisen; sie kann eine Phantasie- oder Manmade-Oberfläche besitzen; sie kann indirekt oder direkt auf das Naturleder 2 aufgetragen worden sein. Besonders bevorzugt ist deren Aufbringung auf die neuen Leder mit nubuk-artiger Außenoberfläche.

Die Finishschicht 6 führt im Gegensatz zu herkömmlichen Finishschichten, die Siliconemulsionen mit Emulgatoren enthalten, zu unverfälschten Prüfergebnissen insbesondere bei der Ermittlung von Abriebfestigkeiten, während bisher bekannte abtragbare Siliconemulsionen sich am Prüfkörper ablagern und das Prüfergebnis verfälschen.

Die Finishschicht 6 kann auch geringe Mengen organischer Bestandteile wie z.B. Ethylenglykolmonobutylether enthalten, mit welchen die Nanopartikel untereinander und mit der Polyurethan enthaltenden Außenschicht 2 verbunden werden. Diese vernetzten bzw. Verbindungskomponenten blieben bislang außer Polysiloxan, bei der Aufzählung der Bestandteile der Finishschicht 6 unberücksichtigt.

Erfindungsgemäß kann im Nahtbereich von z.B. Schuhen oder Autositzen die Dochtwirkung des Nähfadens durch eine nachträgliche Applikation der dünnflüssigen, transparenten Nano-Silicondispersion eliminiert werden. Dabei stört eine bereits vorhandene Finishschicht 6 nicht.

Die Polyurethan enthaltende, verfestigte wässrige bzw. als wässrige Dispersion aufgebrachte Außenschicht 4 enthält Pigmente und ist insbesondere mit einem modifizierten Polyisocyannat vernetzt. Vorzugsweise kann sie auch gröbere Siliconteilchen mit Größen zwischen 1 und 100 µm und/oder flüssiges Silicon, welches über eine Emulgatoren enthaltene wässrige Siliconemulsion der Polyurethan-Dispersion zugemischt wird.

Es wurde gefunden, dass selbst bei einem sogenannten Semianilinleder - darunter versteht man vollnarbiges durchgefärbtes Leder mit einer Polymerzurichtung von weniger als 0,03 mm Stärke, wobei diese Zurichtung durchgehende Kapillaren aufweist, - wässrige nicht mehr entfernbare Verschmutzungen weder auf ihrer Oberfläche 3 noch im Leder 1 entstehen, weil, wie in Fig. 11 gezeigt, auch das Leder 2 selbst partiell hydrophob ist und das Festsetzen und Anhaften von Verschmutzungen im Leder selbst verhindert oder erschwert wird. Die Schmutz abweisende Wirkung wird durch eine nubuk-artige Ausbildung der Außenfläche 40 der Außenschicht 4, wie sie in der Fig. 11 angedeutet ist, wesentlich verstärkt.

Die dünne, extrem feinteilige Siliconemulsion durchdringt bei vollnarbigen Leder 2 die feinsten Kapillaren 7 und dringt am Ende der Kapillaren 7 im Bereich 4 partiell in das Leder 2 ein. Dadurch verhalten sich derartig beschichtete Leder 100 ähnlich wasserabweisend wie im Fass voll hydrophob ausgerüstete Leder, jedoch ohne die Nachteile, die diese Leder aufweisen.

Die Außenschicht 4 ebenso wie eventuell in dieser Schicht 4 vorhandene Siliconemulsionen, welche immer auf Grund ihrer Trennmitteleigenschaften das Aufbringen neuer Schichten erschweren, führen hier zu einer verbesserten Verbindung der Schichte-Lagen 4 und 6, offensichtlich dadurch, dass sich die Nanaoteilchen der Schicht 6 mit den Mikroteilchen in der Außenschicht 4 verbinden.

Das bislang als negativ bewertete Merkmal, dass die Zurichtung bzw. Beschichtung 5 keine Nano-Teilchen-Silicone enthält, sondern Silicone, welche mittels Emulgatoren und Wasser in die Zurichtung 5 eingebracht wurden, so wie man bisher die Finishschicht

ausbildete, führt erfindungsgemäß zu einer guten Verbindung der Zurichtung 5 bzw. der Außenschicht 4 mit der Finishschicht 6 und zu in jeder Beziehung verbesserten Eigenschaften.

Vor allem das Zusammenwirken der Schichten 4 und 6, die aus jeweils aus unterschiedlichen Materialien bestehen, ergibt diese wesentlich verbesserten Eigenschaften des Leders 100.

Die extrem feinen Polysiloxan-Nanopartikel der Schicht 6 dringen auch in die mikroskopisch rauen Oberflächenvertiefungen der Polyurethan-Außenschicht 4 ein.

Die mikroskopische Rauhigkeit der Außenschicht 4 ist unvermeidbar, denn sie ergibt sich allein schon dadurch, dass die Partikel der sie bildenden Polyurethandispersion größer als 2 µm und oft größer als 5 µm sind. Damit können sich die Nano-Partikel der Finishschicht 6 in diesen mikroskopisch rauen Vertiefungen ablagern.

Durch diese Anordnung der Schicht 6 auf und gewissermaßen in der Oberfläche der Außenschicht 4 ergeben sich wesentliche Produktverbesserungen vor allem im mechanisch- / physikalischem Bereich, und insbesondere auch in der Haptik der neuen Leder 100, weil die Finishschicht 6 im Gegensatz zu einer wie bisher üblichen Ppolyurethan-Finishschicht keine mikroskopische Rauhigkeit aufweist bzw. nur im viel geringerem Maße.

Ein weiterer Vorteil ergibt sich auch aus der hohen Temperaturbeständigkeit, die im Temperaturbereich zwischen – 30 °C und + 200°C keine Veränderungen zeigt.

Durch das Zusammenwirken, nämlich dass sich die extrem feinen Silicon-Nanopartikel der Finishschicht 6 auch in die mikroskopisch feinen Vertiefungen bzw. in die den Nubuk-Effekt hervorrufenden Mikro-Vertiefungen 41 der Polyurethan-Außenschicht 4 eindringen und aus dieser Position nicht mehr entfernt werden können, führt dazu, dass die Schicht 3 extrem abriebfest und wasserabweisend ist. Ein Versuch, die Nano-Schicht 6 mit einem Schmirgelpapier mit einer Körnung von 220 und einem Druck von 500 g/cm^2 20-mal zu schleifen, zeigte das überraschende Resultat, dass am Ende die hydrophoben Eigenschaften immer noch voll erhalten geblieben sind.

Die Prüfung erfolgte in Anlehnung an VESLIC gemäß DIN 11640.

Nach diesem Test zeigte die Oberfläche auch bei 6-facher Vergrößerung keine Veränderung.

Ganz allgemein wird bemerkt, dass die Außenschicht 4 bzw. die Polyurethanbeschichtung vorteilhafterweise gröbere Siliconteilchen zwischen 1 und 100 µ enthält. Unter diesen festen Teilchen sind Polysiloxanteilchen bzw. Polysiloxanharzteilchen zu verstehen.

Ferner wurde gefunden, dass eine Silicondispersion bzw. -emulsion, die auf die Oberfläche der Außenschicht 4 aufgetragen ist - so wie die Finishschicht 6 - noch

hydrophober wirkt, wenn in dieser nicht nur Nanopartikel, sondern auch Mikropartikel enthalten bzw. eingesetzt werden, d.h. wenn Nanopartikel und Mikropartikel diese Schicht 6 bilden. Zweckmäßig kann auch eine Dispersion eingesetzt werden, die nur mit Mikropartikeln die Schicht 6 ausbildet. Vorteilhaft werden 40 bis 60 Gew.- oder Vol.-% Mikropartikel und 40 bis 60 Vol.- oder Gew.-% Nanopartikel eingesetzt. Insbesondere können gleiche Mengen eingesetzt werden.

Um die hohen Anforderungen für Sicherheitsschuhe der Gruppe S 2 (entspricht der DIN EN ISO 20345 – 20347) und nur eine gewisse Wasseraufnahme des Leders zu erreichen, ebenso wie keinen oder nur einen geringen Wasserdurchtritt bei einer vorgegebenen Wasserdampfdurchlässigkeit zu erreichen, ist es erfindungsgemäß sinnvoll, Leder, vorzugsweise Spaltleder, zu verwenden, welche zwar nicht hydrophob ausgerüstet sind, denn dies könnte zu einer allenfalls ungenügenden Haftung mit den wässrigen Beschichtungen führen, sondern Leder einzusetzen, die den Wikingtest erfüllen, in Kombination mit der erfindungsgemäßen Außenschicht 4 mit ihrer hydrophoben Oberflächenschicht 6, die diese Vorgaben ausgezeichnet erfüllen, insbesondere dann, wenn auch die Leder von der Rückseite mit der Nano- und/oder Mikroteilchen enthaltender Polysiloxandispersion bzw. -emulsion beschichtet bzw. imprägiert sind. Die Leder nehmen dann nicht nur von der Oberseite her, auch wenn sie dort Poren für die Wasserdampfdurchlässigkeit aufweisen, sondern auch von der Rückseite her kein oder kaum Wasser auf.

Besonders wenn das Leder bzw. die Außenschicht das Aussehen von Nubuk haben soll, ist es wichtig, dass auch die Klebstoffschicht im Gebrauch weich ist, um die Haptik zu verbessern.

Erfindungsgemäß werden der kristallines Polyurethan enthaltenden Dispersion bzw. den Polyurethandispersionen als weichmachende Komponente Acrylate zugegeben, und zwar solche, die allein zu extrem weichen, klebrigen Filmen mit einer Härte von weniger als 15 Shore A führen würden, und zwar in einer Menge, daß die Verbindungsschicht 3 oder Verbindungsschichten 3', 3" mit 10 und 45 Vol.-% Acrylat gebildet sind, bezogen auf den Polyurethananteil der Verbindungsschicht oder -schichten.

Im Sinne der Erfindung kann auch Ziegenleder mit der erfindungsgemäßen Beschichtung versehen bzw. verwendet werden. Vor allen Dingen die Nubukoptik ist hiefür von besonderem Interesse.

Erfindungsgemäß können Siliconharzpartikel mit einer Größe von weniger als 20 µ, vorzugsweise weniger als 6 µ, in der Außenschicht 4 allein oder neben den anderen Siliconkautschukteilchen und/oder höhermolekularen Siliconteilchen mit einem Volumenanteil bis 7% vorhanden sein. Vorteile entstehen, wenn die Siliconharzteilchen in Kombination mit den Silicon-Mikro- und/oder -Nanoteilchen die dünne Finish-Schicht 6

bilden, vor allem bei Leder mit nubukähnlicher Oberflächenbeschaffenheit. Die Siliconharzpartikel können bei Nubukleder auch allein die Schicht 6 bilden. Die Harzpartikel werden als Dispersion oder Emulsion am Ende des Herstellungsvorganges auf das beschichtete Leder aufgetragen.

Es ist festzuhalten, dass die Oberflächenschicht 4 produktionsbedingt Poren und Kapillaren aufweisen kann. Diese Öffnungen können wieder verschlossen werden; eine derartige Oberfläche gilt als wasserdicht, aber nicht unbedingt wasserdampfdicht und luftdicht.

Wasserfestigkeit bedeutet somit nicht, dass kein Wasserdampf durchgeht. Eine Wasserdampfdurchlässigkeit von der Lederseite her ist immer vorhanden. Sofern der Fall eintritt, dass die Wasserdampfdurchlässigkeit für Sicherheitsschuhe zu gering ist, könnten Perforationen ausgebildet werden. Selbst wenn in der Außenschicht 4 Poren und Kapillaren vorhanden sind, nimmt diese Schicht aber kein Wasser auf, weil in ihr beträchtliche Mengen Silicon enthalten sind und weil sie durch die hydrophobe Schicht 6 zusätzlich wasserabweisend ist.

Ansprüche:

1. Beschichtetes Leder, insbesondere Rindspaltleder, mit beliebiger fein- bis grobnarbiger, vorzugsweise mit nubuk-artig aussehender, Oberflächenstruktur, wobei die Beschichtung mit einer mit einem mechanisch und feuchtigkeits-stabilen Polymer gebildeten Oberflächenschicht gebildet ist, welche mittels einer polymer-basierten Haftschicht an die Oberfläche des Leders oder Spaltleders gebunden ist,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
dass die an die Oberfläche des Leders bzw. Spaltleders gebundene nubukartige, sich durch Innenglätte auszeichnende, mit weichem Polyurethan gebildete Außen-Schicht (4), im nicht geprägten Bereich (Bnp) zum Leder (2) hin im wesentlichen geschlossene, jedoch nach außen hin offene, weniger als 130 µm, insbesondere weniger als 80 µm, Innenweite (Iw) aufweisende, seifenschaumzellen-artig eng, dicht an dicht aneinandergrenzend angeordnete Mikrovertiefungen (42) aufweist, und
dass die Mikrovertiefungen (42) jede für sich durch dünne, nach außen hin eine matte oder feinfaserige Feinraustruktur-Oberfläche aufweisende, miteinander vernetzte Stege (43) gegeneinander begrenzt sind und eine im wesentlichen etwa (halb-) kugelschalenartig geformte, nach außen weisende, homogen glänzend glatte, konkave Innen-Oberfläche (421) aufweisen.

2. Leder, insbesondere nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass die Haftschicht (3) mit einer Mittelschichtlage (3') und einer Verbindungsschicht-Lage (2") ausgebildet ist und mit einer auf einer heißen, vorzugsweise mit Erhebungen od. dgl., insbesondere nubukartig, strukturierten, von Zinn bzw. zinnorganischen Verbindungen freien Siliconunterlage bzw. - matrize aus einer wässrigen, überwiegend Polyurethan enthaltenden Kunststoffdispersion vorfabrizierten Außenschicht (4), und einer auf derselben ausgebildeten, mit derselben verbundenen und letztlich unterhalb derselben angeordneten, überwiegend ebenfalls aus einer Polyurethan enthaltenden Kunststoffdispersion gebildeten Haftschicht (3) mit Mittelschicht-Lage (3') und Verbindungsschicht-Lage (3"), die ebenfalls überwiegend aus einer polyurethan-haltigen Kunststoffdispersion hergestellt, die auf das Leder appliziert worden und mit der Mittelschicht-Lage (3') verbunden ist, gebildet ist,
- dass die mit einem zumindest ein Siliconpolymer bzw. Siliconadditiv enthaltenden Polymer, insbesondere Polyurethan, gebildete zinn-freie, vorzugsweise eine mit einer mittels im Negativ nubuk-artigen Prägung ausgebildete Außen-Oberfläche (40) aufweisende Außenschicht (4) mit einer Mehrzahl von auf ihrer der Mittelschicht-Lage (3') zugewandten Seite beginnenden und die Außenschicht (4) bis zu ihrer Außenseite bzw.

-Oberfläche (40) voll durchdringenden und/oder noch innerhalb der Außenschicht (4) endenden, geringe Innenweite aufweisenden, Hohlräumen, Hohlgängen, Kapillaren, Poren oder Öffnungen (45) und/oder Ausnehmungen, Höhlungen oder Vertiefungen (45') ausgebildet ist,

- welche mit in dieselben eindringenden bzw. eingedrungenen und dieselben verschließenden, an deren Innenwandungen satt gebundenen und dort gegebenenfalls verankerten, mit dem Polymer- , insbesondere Polyurethanmaterial der Mittelschichtlage (3') der Haftschicht (3) einstückigen Form- bzw. Füllkörpern (36, 36'), Stalagmiten, Zapfen, Stäben, Zylindern, Kegeln oder dgl. aufgefüllt sind.

3. Leder nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass nicht nur das mit dem Polymer- , insbesondere Polyurethanmaterial der Mittelschicht-Lage (3') idente, einstückige Polymer-, insbesondere Polyurethanmaterial in die Hohlräume, Hohlgänge, Kapillaren, Poren (45), bzw. Öffnungen, Ausnehmungen oder Vertiefungen (45') der Außenschicht (4) eingedrungen ist und dieselben als Füllkörper (36) voll (auf)füllt, sondern dass in die Form-Füllkörper (36), bzw. in dort unterseitig beginnenden und innerhalb desselben endenden oder bis zur Oberfläche (40) der Außenschicht (4) durchreichenden Hohlräume (35', 35) der die Hohlräume der Außenschicht-Lage (4') füllenden Füll- bzw. Formkörper (36' 36) auch Füll-Formkörper (26' 26) aus mit dem Polymer-, insbesondere Polyurethanmaterial der Verbindungsschicht-Lage (3") identen, einstückigen Polymer-, insbesondere Polyurethanmaterial voll eingedrungen und dort wandungs-verankert ist.

4. Leder nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass in der Außenschicht (4) pro cm^2, durchschnittlich zwischen 28 und 3, insbesondere zwischen 18 und 5, mit Polymer-, insbesondere Polyurethanmaterial, zumindest der Mittelschicht-Lage (3') voll (auf)gefüllte Hohlräume, Hohlgänge, Kapillaren, Poren (45) und/oder Öffnungen, Ausnehmungen oder Vertiefungen (45') vorhanden sind.

5. Leder nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die in der Außenschicht (4) vorhandenen, bis zu deren Außen-Oberfläche (40) durchgehenden bzw. reichenden Hohlräume, Hohlgänge, Kapillaren oder Poren (45) im Wesentlichen lichte Weiten bzw. Durchmesser im Bereich von 10 bis 100µm aufweisen.

6. Leder nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die in der Außenschicht (4) vorhandenen, innerhalb derselben endenden, also nicht bis zur Außen-Oberfläche (40) durchgehenden Öffnungen, Ausnehmungen oder Vertiefungen (45') im Wesentlichen lichte Weiten bzw. Durchmesser im Bereich von 10 bis

100 µm aufweisen.

7. Leder nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis von bis zur Außenoberfläche (40) der Außenschicht (4) reichenden bzw. durchgehenden Hohlräume, Hohlgänge, Kapillaren oder Poren (45) zu den noch innerhalb der Außenschicht (4) endenden Öffnungen, Ausnehmungen oder Vertiefungen (45') von 30 bis 10 %, insbesondere von 25 bis 15 %, bis 70 bis 90 %, insbesondere von 75 bis 85 % reicht.

8. Leder nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Außenschicht (4) mit den Mikro-Vertiefungen (42) und den oberflächenmatten, dieselben umrandenden Stegen (43) aus einem weichen, vernetzten Polyurethan mit einer Härte von weniger als 75 Shore A, insbesondere von weniger als 55 Shore A, gebildet ist.

9. Leder nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Mikro-Vertiefungen (42) in der Außenschicht (4) derselben jeweils in sich geschlossene, ineinander übergehende Umrandungen (Stege) aufweisen, und dass sie selbst gegebenenfalls polyedrische oder hexagonale Querschnitts-Gestalt aufweisen können.

10. Leder nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Innenweite (lw) der Mikro-Vertiefungen (42) 20 bis 100 µm, insbesondere 30 bis 80 µm,
dass die Tiefe (tv) der Mikro-Vertiefungen (42) 5 bis 80 µm, insbesondere 10 bis 60 µm, und
dass die Stärke (ds) der Stege (43) zwischen den Mikro-Vertiefungen (42) 1 bis 30 µm beträgt.

11. Leder nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Außenschicht (4) eine von der für die Gestaltung ihrer Außen- bzw. Oberfläche (40) und der Poren (45) vorgesehenen Siliconmatrize auf sie übertragene, beim Schleifen von geschäumtem, Kunststoffmaterial, Gummi oder dgl. gebildete, vorzugsweise rund- , insbesondere hohlkugelzellige, Oberflächenstruktur (41) aufweist.

12. Leder nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass in der Außenschicht (4) zwischen 1,5 und 20 Gew.-%, vorzugsweise bei Narbenleder oder Leder mit technischer Oberfläche zwischen 4 und 12 Gew.-% oder vorzugsweise bei

nubukllederartiger Oberfläche zwischen 10 und 18 Gew.-%, zumindest eines Silicons bzw. Polysiloxans, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der genannten Schicht (4), enthalten sind.

13. Leder nach einem der Ansprüche 1 bis 12 dadurch gekennzeichnet, dass das vernetzte Polyurethan der Außenschicht (4) kleinste Polysiloxan-Partikel mit einer Partikelgröße von maximal 30 µm bis zu einem Volumenanteil von maximal 15 % enthält.

14. Leder nach Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Silicon bzw. Polysiloxan in Form von sehr kleinen kautschukartigen Feststoff-Partikeln, bevorzugt von derartigen Mikro-Partikeln, in der Außenschicht (4) eingebettet ist.

15. Leder nach einem der Ansprüche 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Silicon- bzw. Polysiloxan-Partikel in Form von höhermolekularen Polysiloxan-Ölen mit Molgewichten von etwa 2000 bis etwa 100000, vorzugsweise mit solchen mit Molgewichten von über 5000, vorliegen, die über eine Emulsion mit Wasser in das Polyurethan der Außenschicht (4) vor dessen Vernetzung eingebracht worden sind.

16. Leder nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass in die - aus einer mit einem mittelharten verzweigten Polyurethan gebildeten und danach verfestigten bzw. vernetzten Polyurethan gebildeten Dispersion gebildete - Außenschicht (4) neben den sehr kleinen festen Silicon- bzw. Polysiloxanpartikeln, bevorzugt mit Eigenschaften eines sehr weichen Siliconkautschuks, auch höhermolekulare, über eine Emulsion eingebrachte Silicone eingebracht sind.

17. Leder nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass das vernetzte Polyurethan der Außenschicht (4) Mikrohohlkugeln, vorzugsweise aus einem thermoplastischen Kunststoff mit einem Durchmesser von maximal 60 µm und in einer Menge von zwischen 0,3 und 8 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtbeschichtung (5) enthält.

18. Leder nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Dicke (do) der Außenschicht (4) 0,04 bis 0,1 mm beträgt.

19. Leder nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Außenschicht (4) beliebige Oberflächen- oder Prägestruktur (41) und/oder Mattigkeit, vorzugsweise jedoch Aussehen und Griff eines Nubuk-Leders mit einer mikroskopisch rauen Oberfläche mit Erhöhungen und Vertiefungen im Bereich zwischen 0,005 und 0,02 mm, aufweist.

20. Leder, vorzugsweise beschichtetes Spaltleder, insbesondere Rindspaltleder, nach einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass die Mittelschicht-Lage (3') aus einer schließlich verfestigten bzw. vernetzten, an sich bekannten Polyurethandispersion gebildet ist, welche vor dem Vernetzen thermoplastische Eigenschaften und eine im wesentlichen nicht verzweigte bzw. lineare Struktur und hohe Klebeeigenschaften aufgewiesen hat.

21. Leder nach einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass die Mittelschicht-Lage (3") und/oder die Verbindungsschicht-Lage (3") Mikrohohlkugeln mit einem Volumsanteil von maximal 10% enthält.

22. Leder, insbesondere nach einem der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass es auf der Außenseite (40) seiner Außenschicht (4) eine dünne abschließende wasserabweisende Finishschicht (6) aufweist, welche mit Siliconteilchen im Nano-Bereich gebildet ist, insbesondere aus Siliconteilchen im Nano-Bereich besteht, und frei von Emulgatoren ist und mit der Polyurethanmaterial der Außenschicht (4) bzw. im wesentlichen untrennbar verbunden ist.

23. Leder nach einem der Ansprüche 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass die vorwiegende Größe der Silicon-Nanoteilchen in der einen zusammenhängenden Film bildenden Finishschicht (6) in einem Bereich von 1 bis 25 nm, vorzugsweise 8 bis 16 nm, liegt.

24. Leder nach Anspruch 1 bis 23, dadurch gekennzeichnet, dass die Dicke der Finishschicht (3) 0,0005 bis 0,009 mm, insbesondere 0,003 bis 0,007 mm, und vorzugsweise 0,001 bis 0,004 mm, beträgt, und/oder dass die Finishschicht (6) eine Dichte kleiner 1 besitzt.

25. Leder nach einem der Ansprüche 1 bis 24, dadurch gekennzeichnet, dass die, insbesondere offenporig ausgebildete, Polyurethan-Beschichtung (5) Kapillaren, Perforationen und/oder Poren (7) enthält, die in bzw. an ihren Innenwandflächenbereichen

bzw. auf ihren Oberflächen mit der Finishschicht (6) ausgekleidet bzw. beschichtet sind

26. Leder nach einem der Ansprüche 1 bis 25, dadurch gekennzeichnet, dass die Nanoteilchen in der Finishschicht (6) mit Polydimethylsiloxan gebildet sind.

27. Leder nach einem der Ansprüche 1 bis 26, dadurch gekennzeichnet, dass in der Finishschicht (6) die Nanoteilchen in einer ersten Form, nämlich als Poly[3-((2-aminoethyl)amino)propyl]methyl(dimethyl)siloxan, insbesondere 2-hexyloxyethoxy-terminiert, und/oder in einer zweiten Form, nämlich als Poly[3-((2-aminoethyl)amino)propyl]methyl(dimethyl)siloxan, insbesondere methoxy-terminiert, vorliegen, wobei gegebenenfalls das Verhältnis der ersten Form zur zweiten Form zwischen 7:1 und 3:1, vorzugsweise zwischen 6:1 und 4:1, liegt.

28. Leder nach einem der Ansprüche 1 bis 27, dadurch gekennzeichnet, dass die Finishschicht (6) transparent ist und aus einer transparenten, verfestigten Siliconemulsion gebildet ist.

29. Leder nach einem der Ansprüche 1 bis 28, dadurch gekennzeichnet, dass die Finishschicht (6) einen zusammenhängenden, dünnen Film bildet, der frei von flüchtigen Bestandteilen ist.

30. Leder nach einem der Ansprüche 1 bis 29, dadurch gekennzeichnet, dass die Finishschicht (6) Diethylen-Glykolmonobutylether in einer Menge von weniger als 1 Gew.-% enthält.

31. Leder nach einem der Ansprüche 1 bis 30, dadurch gekennzeichnet, dass die Finishschicht (6) einen Polyisocyanat-Anteil zwischen 1 und 15 Gew.-%, vorzugsweise einen Anteil zwischen 1 und 7 Gew.-%, insbesondere zwischen 1 und 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Anteil der Silicon-Nanopartikel besitzt.

32. Leder nach einem der Ansprüche 1 bis 31, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass im Leder (2) vorhandene Nähte und/oder deren Nahtloch-Wandflächen mit der emulgatorenfreien Finishschicht (6) beschichtet sind.

33. Leder nach einem der Ansprüche 1 bis 32, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass die Polymer- , insbesondere Polyurethanmaterialien, sowohl der Mittelschicht-Lage (3') als auch der Verbindungsschicht-Lage (3") von Silicon- und Fluorpolymer(en) frei sind.

34. Leder nach einem der Ansprüche 1 bis 33, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymer- , insbesondere Polyurethanmaterialien der Mittelschicht-Lage (3') und der Verbindungsschicht-Lage (3") im wesentlichen einander ähnliche oder fast gleiche Zusammensetzungen und/oder Ausgangsmolekülgrößen aufweisen.

35. Leder nach einem der Ansprüche 1 bis 34, dadurch gekennzeichnet, dass dessen wasserabweisende Beschichtung (5) maximal 0,15 mm, vorzugsweise weniger als 0,15 mm, und besonders bevorzugt weniger als 0,12 mm Schichtdicke aufweist und über keine nennenswerte oder eine beabsichtigte Wasserdampfdurchlässigkeit verfügt.

36. Leder nach einem der Ansprüche 1 bis 35, dadurch gekennzeichnet, dass die Mittelschicht-Lage (3') und die mit ihr und mit der Lederoberfläche (20) verbundene Verbindungsschicht-Lage (3") gemeinsam eine höhere Schichtdicke (dmv) aufweisen als die Außenschicht (4).

37. Leder nach einem der Ansprüche 1 bis 36, dadurch gekennzeichnet, dass die Dicke (df) der Außenschicht (4) zwischen 30 und 45% und die gemeinsame Dicke (dmv) von Mittelschicht-Lage (3') und Verbindungsschicht-Lage (3") zwischen 70 und 55 %, jeweils bezogen auf die Gesamtdicke (db) der Beschichtung (5), beträgt.

38. Leder nach einem der Ansprüche 1 bis 37, dadurch gekennzeichnet, dass jede der die Beschichtung (5) des Spaltleders (1) bildenden Schichten und Schichtlagen (3; 3', 3", 4) von Zinn bzw. von jeglicher Zinn-Verbindung freigehalten ist.

39. Leder, insbesondere nach einem der Ansprüche 1 bis 38, dadurch gekennzeichnet, dass dessen Beschichtung (5) bzw. Außenschicht (4), bis in das Leder (2) hinein von auf mechanischem Wege, beispielsweise mittels Lochpfeifen oder -nadeln hergestellten Loch-Perforationen durchdrungen ist, wobei bevorzugterweise vorgesehen ist, dass sowohl die Beschichtung (5) bzw. Außenschicht (4) als auch die Innen-Oberflächen der Loch-Perforationen (7) sowohl in der Beschichtung (5) bzw. Außenschicht (4) als auch im Leder (2) mit der wasserabweisenden Nano-Ausrüstungsschicht (6) aus dem Siliconpolymer, vorzugsweise mit einer Dicke von 0,001 bis 0,004 mm, versehen ist.

40. Leder nach einem der Ansprüche 1 bis 39, dadurch gekennzeichnet, dass dessen Außenschicht (4) und die Haft- bzw. Klebeschicht (3), also die Beschichtung (5), bis in das Leder (2) hinein zur Verbesserung einer Wasserdampfdurchlässigkeit von, insbesondere mittels Funkenerosion (Coronartechnik) hergestellten, Loch-Perforationen (7) durchdrungen ist.

41. Leder nach einem der Ansprüche 1 bis 40, dadurch gekennzeichnet, dass die Loch-Perforationen (7) bis in eine Tiefe von maximal 60% der Summe der Stärke bzw. Dicke des Leders (2) plus der Stärke bzw. Dicke der Beschichtung (5) bzw. Außenschicht (4) eingebracht sind.

42. Leder nach einem der Ansprüche 1 bis 41, dadurch gekennzeichnet, dass es mit 3 bis 65, insbesondere mit 8 bis 18, Loch-Perforationen (7) pro cm^2 versehen ist, wobei die Lochperforationen, bevorzugterweise eine innere Weite von 0,01 bis 0,8 mm aufweisen.

43. Leder nach einem der Ansprüche 1 bis 42, dadurch gekennzeichnet, dass das vernetzte Polyurethan der Verbindungsschicht-Lage (3") mit sehr feinteiligen anorganischen Pulvern, insbesondere Keramik-Pulvern oder Quarz-Pulvern, mit einer Teilchengröße von maximal 60µm in einer Menge von 0,3 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Anteil an vernetztem Polyurethan, versetzt ist.

44. Leder nach einem der Ansprüche 39 bis 43, dadurch gekennzeichnet, dass, insbesondere für Sicherheitsschuhe oder Teile derselben, zwischen dem Substrat-Leder (2) und der Oberflächen- bzw. Außenschicht (4) ein Gewebe oder Gewirke aus Fasern eines schnittwiderstandsfähigen Materials, insbesondere aus Polyaramidfasern, vorzugsweise mit einem Flächengewicht von 40 bis 85 g/m^2, angeordnet ist.

45. Leder nach einem der Ansprüche 1 bis 44, dadurch gekennzeichnet, dass die Innenseite des Substrat-Leders (2) mit Silicon-Emulsion beschichtet ist und/oder dass die Rückseite des Leders (2) zur Reduzierung einer Wasseraufnahme mit einer verfestigten Silicondispersion oder Siliconemulsion, welche feste Polysiloxanpartikel im Nano- und/oder Mikrobereich enthält, beschichtet bzw. imprägniert ist.

46. Sicherheitsschuh, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest dessen Schaftmaterial zumindest teilweise mit einem Leder gemäß einem der Ansprüche 1 bis 45, insbesondere gemäß einem der Ansprüche 22 bis 45, gebildet ist.

47. Verfahren zur Herstellung eines beschichteten Leders mit einer Beschichtung (5) gemäß einem der Ansprüche 1 bis 46, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
- dass eine Schar bzw. Anhäufung von eng bzw. dicht an dicht aneinander liegend angeordneten Mikrohohlkugeln in einen Polymermatrix-Block eingebettet bzw.eingebunden wird,
- dass nach dessen Verfestigung der Polymermatrix-Block von seiner Oberfläche her im wesentlichen eben angeschliffen wird, wobei die Mikrohohlkugeln geöffnet werden und deren konkaven Innen-Oberflächen freigelegt werden,
- dass dann unter Einsatz dieses, die angeschliffenen, etwa kugelschalenartige Innen-Oberflächen aufweisenden Mikrohohlkugeln enthaltenden Blocks durch Ver- bzw. Ausgießen mit einem Polymer, insbesondere mit einem Siliconpolymer, ein der Hohlkugelschalen-Struktur entsprechende glatte Erhebungen aufweisendes Negativ hergestellt wird, und,
- dass auf dieses Negativ eine Dispersion des Außenschicht-Polymers, insbesondere -Polyurethans, aufgetragen wird, das nach Aushärtung mittels der Haftschicht mit der, vorzugsweise angeschliffenen, Oberfläche des Leders, insbesondere Spaltleders, nach Aufbringung der Haftschicht verbunden wird.

48. Verfahren nach Anspruch 47 zur Herstellung eines beschichteten Leders mit einer Oberflächenschicht gemäß einem der Ansprüche 1 bis 46, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
- dass eine Schar bzw. Anhäufung von eng bzw. dicht an dicht aneinander liegend angeordneten Mikrohohlkugeln in einen Polymermatrix-Block eingebettet bzw. eingebunden wird,
- dass nach dessen Verfestigung der Polymermatrix-Block von seiner Oberfläche her im wesentlichen eben angeschliffen wird, wobei die Mikrohohlkugeln geöffnet werden und deren konkaven Innen-Oberflächen freigelegt werden,
- dass dann unter Einsatz dieses, die angeschliffenen, etwa kugelschalenartige Innen-Oberflächen aufweisenden Mikrohohlkugeln enthaltenden Blocks durch Ver- bzw. Ausgießen mit einem Polymer, insbesondere mit einem Siliconpolymer, ein der Hohlkugelschalen-Struktur entsprechende glatte Erhebungen aufweisendes Negativ hergestellt wird, und,

- dass auf dieses Negativ zur Bildung der Beschichtung zumindest eine Polyurethan-Dispersionschicht als Außenschicht aufgetragen wird, und dass auf diese Schicht nach ihrer Verfestigung eine weitere andere Polyurethan-Dispersionsschicht als Haftschicht oder Teillage der Haftschicht aufgetragen wird,
- dass auch diese Schicht durch Wasserentzug verfestigt wird und dass darauf ein Leder, vorzugsweise ein Spaltleder, auf welches unmittelbar vorher die gleiche Polyurethan-Dispersion aufgetragen worden ist, mit der noch nassen Polyurethan-Dispersion aufgelegt und verpresst wird und dass nach dem Verpressen das Leder von der Unterlage entfernt wird und gegebenenfalls von der Außenseite der Beschichtung bzw. der Außenschicht her perforiert wird.

49. Verfahren, insbesondere nach Anspruch 47 oder 48 zur Herstellung eines Leders insbesondere nach einem der Ansprüche 1 bis 45, das auf seiner Außen- bzw. Gebrauchsseite mit einer auf Polyurethandispersion basierenden Außenschicht versehen ist, dadurch gekennzeichnet, dass auf diese Außenschicht zur Ausbildung einer wasserabweisenden bzw. hydrophoben Finishschicht eine emulgatorfreie, feinteilige, wässrige Siliconemulsion aufgebracht wird, in der die Siliconteilchen als Nanoteilchen vorliegen und damit die einen zusammenhängenden Film ausbildende, und mit der Beschichtung bzw. mit der Poylurethan-Außenschicht untrennbar verbundene, hydrophobe Finishschicht ausgebildet wird.

50. Verfahren nach einem der Ansprüche 47 bis 49, dadurch gekennzeichnet, dass zur Bildung der Finishschicht eine Siliconemulsion aufgebracht wird, in der Nanoteilchen mit einer Größe in einem Bereich von 1 bis 25 nm, vorzugsweise 8 bis 16 nm, enthalten sind.

51. Verfahren nach einem der Ansprüche 47 bis 50, dadurch gekennzeichnet, dass die Siliconemulsion mit einer Dicke aufgebracht wird, dass die Dicke der aufgetrockneten Finishschicht (6) 0,0005 bis 0,009 mm, vorzugsweise 0,003 bis 0,007 mm, beträgt.

52. Verfahren nach einem der Ansprüche 47 bis 51, dadurch gekennzeichnet, dass im Leder, und gegebenenfalls in der Beschichtung bzw. Zurichtung ausgebildete bzw. vorhandene Kapillaren, Perforationen und/oder Poren auf ihren Innenwandflächenbereichen und auf ihrer Oberfläche mit der Finishschicht beschichtet werden.

53. Verfahren nach einem der Ansprüche 47 bis 52, dadurch gekennzeichnet, dass eine Siliconemulsion auf die Beschichtung bzw. Außenschicht aufgesprüht wird, welche Nanoteilchen aus Polydimethylsiloxan enthält.

54. Verfahren nach einem der Ansprüche 47 bis 53, dadurch gekennzeichnet, dass eine Siliconemulsion auf die Beschichtung bzw. Außenschicht aufgesprüht wird, die Poly[3-((2-aminoethyl)amino)propyl]methyl(dimethyl)siloxan, insbesondere 2-hexyloxyethoxy-terminiert, und/oder Poly[3-((2-aminoethyl)amino)propyl]methyl(dimethyl) siloxan, insbesondere methoxy-terminiert, enthält.

55. Verfahren nach einem der Ansprüche 47 bis 54, dadurch gekennzeichnet, dass auf die Oberflächenschicht (4) eine emulgatorfreie, wässrige Siliconemulsion aufgesprüht wird, deren Feststoffanteil an Nanopartikeln zwischen 0,8 und 5 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,8 und 2,5 Gew.-%, liegt und/oder dass die Siliconemulsion eine Viskosität ähnlich Wasser besitzt.

56. Verfahren nach einem der Ansprüche 47 bis 55, dadurch gekennzeichnet, dass die Siliconemulsion in einer Menge von 10 bis 200 g/m^2, insbesondere von 20 bis 120 g/m^2, auf die Oberflächenschicht (2) aufgesprüht wird.

57. Verfahren nach einem der Ansprüche 47 bis 56, dadurch gekennzeichnet, dass die Siliconemulsion Isopropanol in einer Menge von 0,5 bis 8 Vol.-%, vorzugsweise 1 bis 5 Vol.-%, enthält.

58. Verfahren nach einem der Ansprüche 47 bis 57, dadurch gekennzeichnet, dass die Siliconemulsion bis zu 12 Vol.-%, vorzugsweise jeweils bis zu 6 Vol.-%, Diethylenglykolmonobutylether und/oder Ethylenglykolmonohexylether enthält.

59. Verfahren nach einem der Ansprüche 47 bis 58, dadurch gekennzeichnet, dass die eingesetzte Siliconemulsion wässriges, Polyisocyanat in einer Menge von 1 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 7 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht der Nanoteilchen, enthält.

60. Verfahren nach einem der Ansprüche 47 bis 59, dadurch gekennzeichnet, dass als Siliconemulsion eine Siliconöl-in-Wasser-Emulsion eingesetzt wird, in welcher die Siliconteilchen als Nanopartikel vorliegen.

61. Verfahren nach einem der Ansprüche 47 bis 60, dadurch gekennzeichnet, dass nach dem Aufsprühen der Siliconemulsion ein Ablüften und/oder Trocknen bei Temperaturen bis 100°C erfolgt, bis die aufgebrachte hydrophobe Finishschicht (6) vollständig getrocknet an der Beschichtung bzw. Außenschicht (5) anhaftet bzw. abgetrocknet ist bzw. einen zusammenhängenden Film ausbildet.

62. Verfahren nach einem der Ansprüche 47 bis 61, dadurch gekennzeichnet, dass eine Polysiloxandispersion oder -emulsion, welche kleinste feste Teilchen im Nano- und/oder Mikrobereich enthält, zur Reduzierung der Wasseraufnahme, insbesondere bei Sicherheitsschuhen, auf die Lederrückseite (2) aufgesprüht und getrocknet wird.

63. Verfahren nach einem der Ansprüche 47 bis 62, dadurch gekennzeichnet, dass in der Silicondispersion bzw. -emulsion bzw. in der Finishschicht (6) Nano- und/oder Mikropartikel enthalten sind, wobei 40 bis 60 % Vol.- oder Gew.-%, insbesondere 50 % Vol.- oder Gew.-%, Mikropartikel und Nanopartikel in der Finishschicht (6) enthalten sind.

64. Verfahren nach einem der Ansprüche 47 bis 63, dadurch gekennzeichnet, dass der kristallinen Polymerdispersion für die Verbindungsschicht (3) oder -schichten (3', 3") 10 bis 45 Vol.-% einer Acrylatdispersion zugesetzt werden bzw. sind, die für sich allein zu weichen klebrigen Filmen führen würden, wie sie bei Holzklebstoffen bekannt sind.

65. Leder für Sicherheitsschuhe, vorzugsweise aus Spaltleder in einer Stärke zwischen 1,7 und 2,2 mm, insbesondere nach einem der Ansprüche 1 bis 64, dadurch gekennzeichnet, dass die Polysiloxanimprägnierung maximal 0,6 mm in die Lederrückseite eingesogen bzw. eingezogen wird, und dass der restliche Teil des Leders bis zur Verbindungsschicht frei von Polysiloxan ist, und dass auch dieser Teil von der Schnittkante her gesehen wenig Wasser aufnimmt, sodass der Wikingtest erfüllt ist.

66. Verwendung einer emulgatorfreien, wässrigen, feinteilige Nanopartikel enthaltende Siliconemulsion für die Hydrophobierung von Leder durch direktes Aufbringen auf die eine Polyurethan-Außenschicht (4) aufweisende Oberfläche eines Lederkörpers (2) in Form einer an dieser Schicht (4) fest anhaftenden Finishschicht (6).

67. Produkte aus einem Leder gemäß einem der Ansprüche 1 bis 46, hergestellt nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 49 bis 65, insbesondere in Form von Schuhen, Sicherheitsschuhen, Handtaschen, Lederbekleidung, Oberflächen und Überzügen in Fahrzeugen, Schutzbekleidungen aus Leder, Koffern und Sitz- und /oder Liegemöbeln.

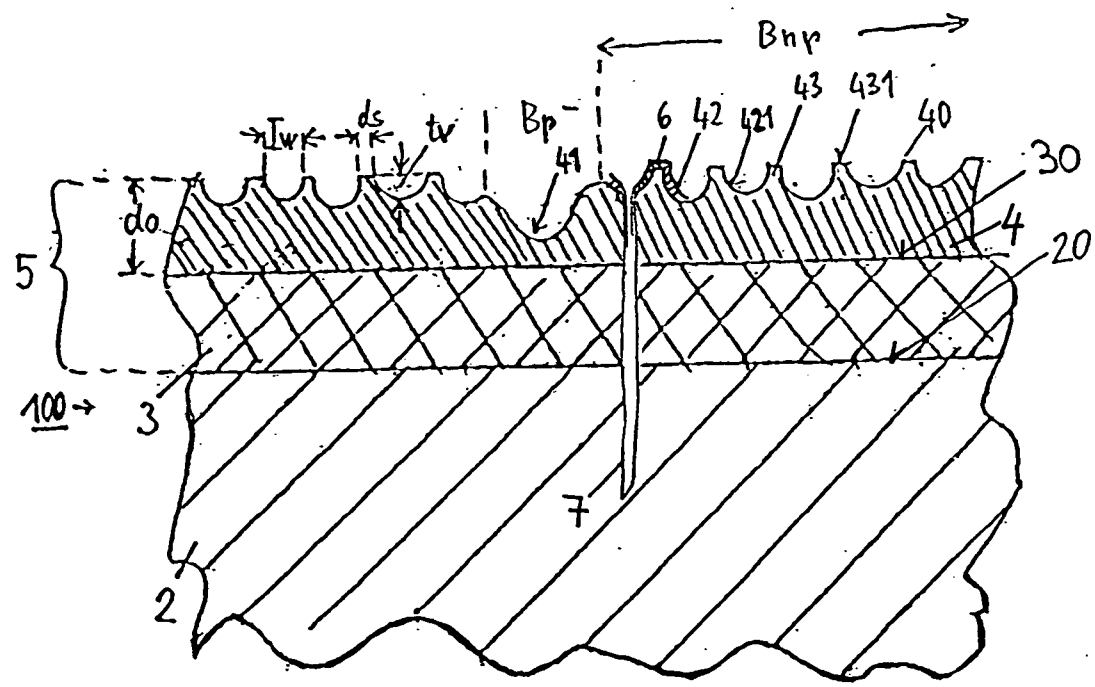

Bnp
Tw
ds
tw
Bp
41
6
42
421
43
431
40
30
4
20
do
5
100
3
7
2

Fig. 1

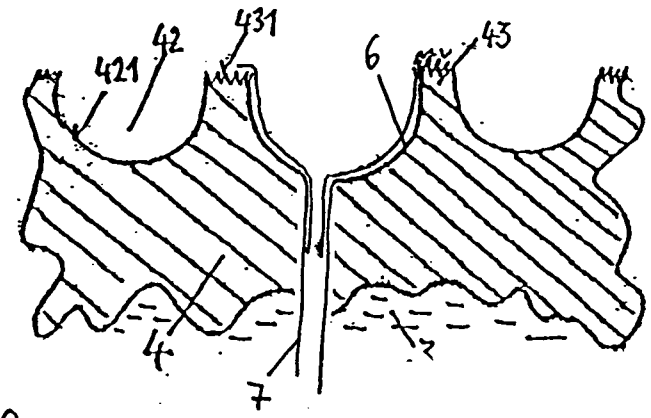
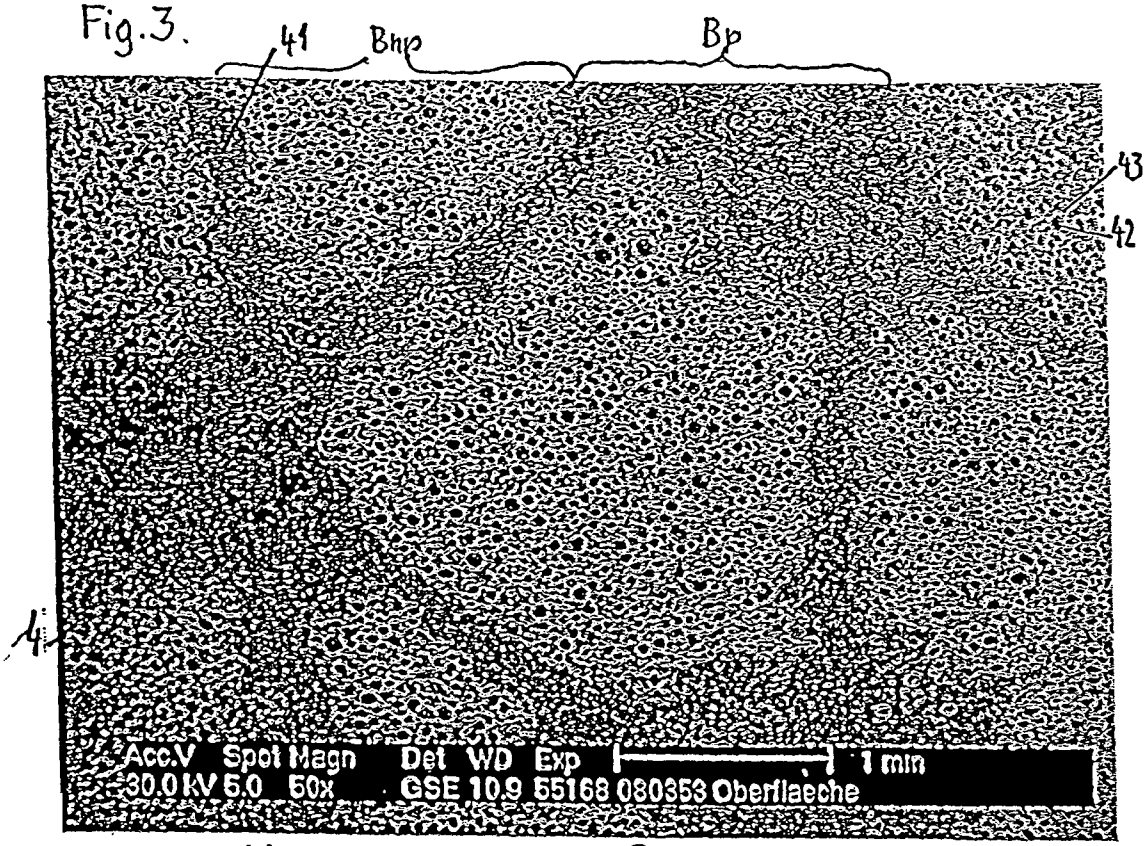

431
42
421
6
43
4
7

Fig. 2

Fig.3.


41
Bnp
Bp
43
42
4
Acc.V Spot Magn Det WD Exp 1 mm
30.0 kV 5.0 50x GSE 10.9 55168 080353 Oberflaeche

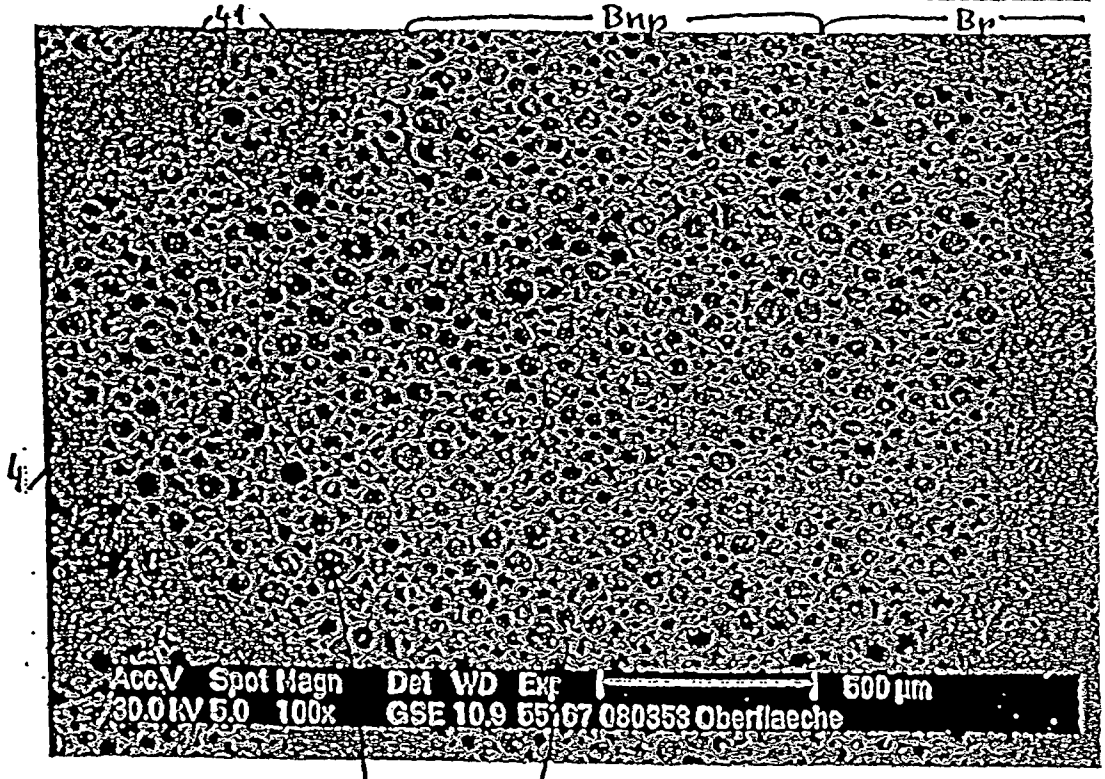

41
Bnp
Bp
4
Acc.V Spot Magn Det WD Exp 500 µm
30.0 kV 5.0 100x GSE 10.9 55167 080353 Oberflaeche
42
43

Fig.4

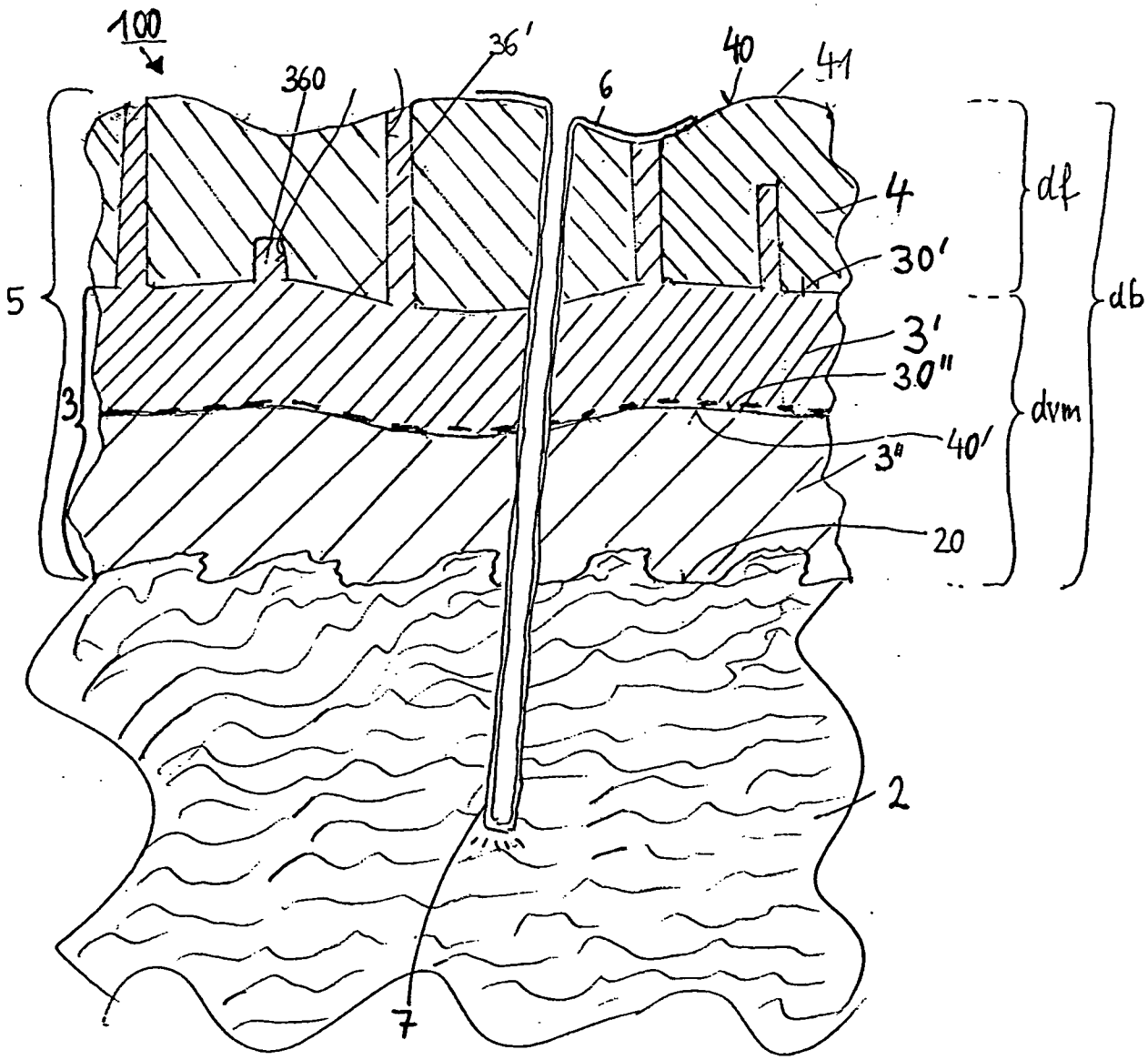


Fig. 5

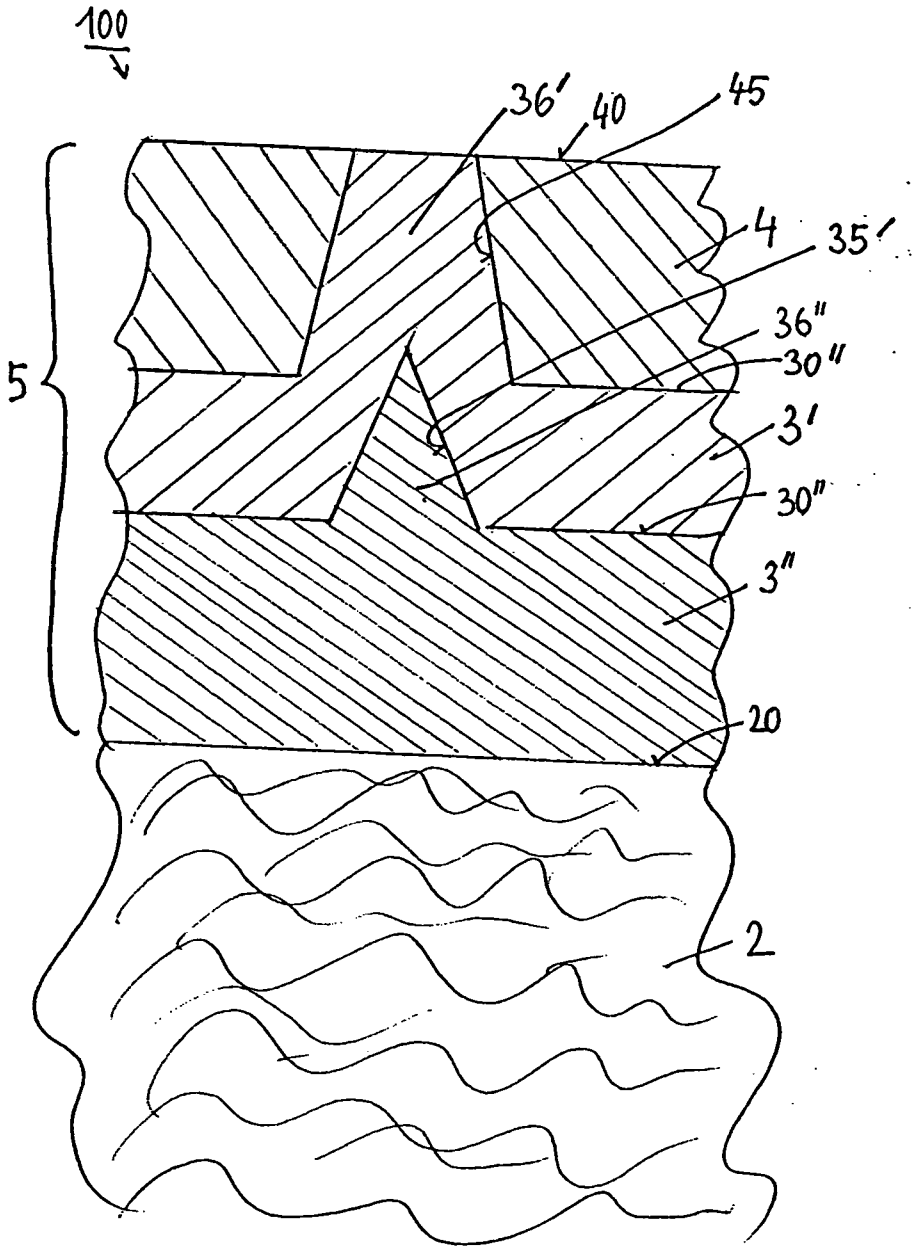


Fig. 6

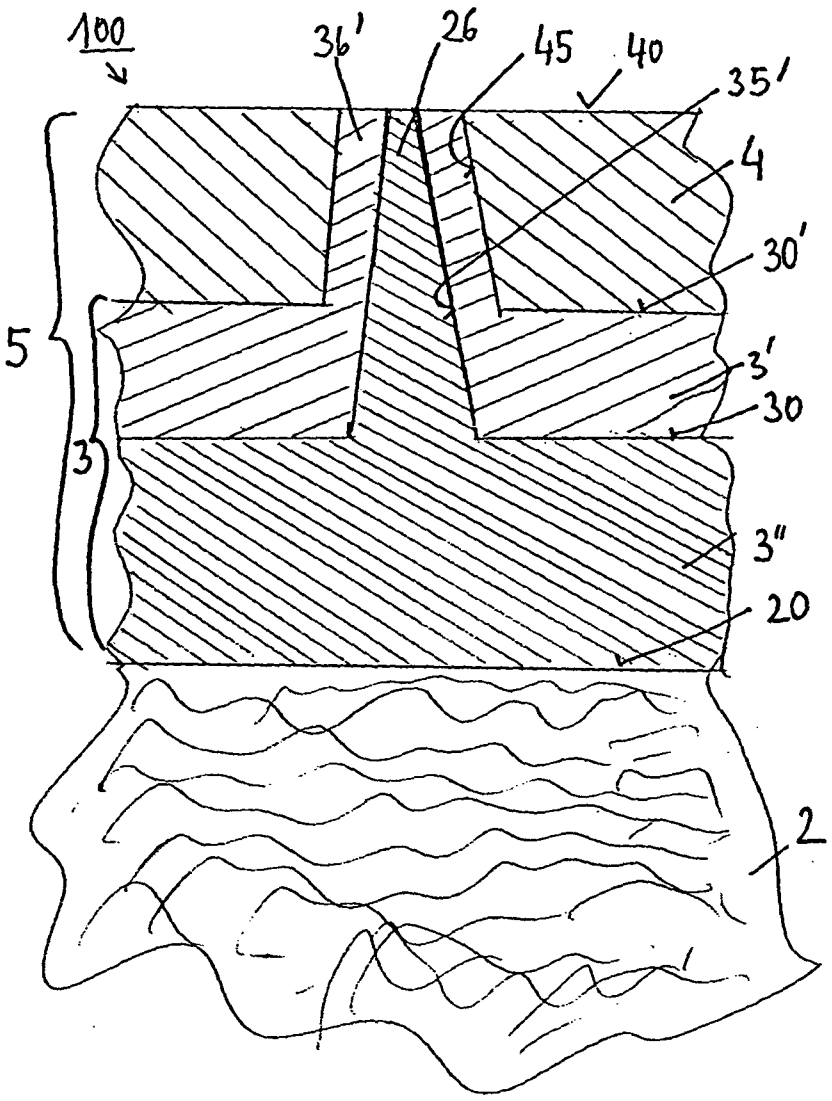


Fig. 7

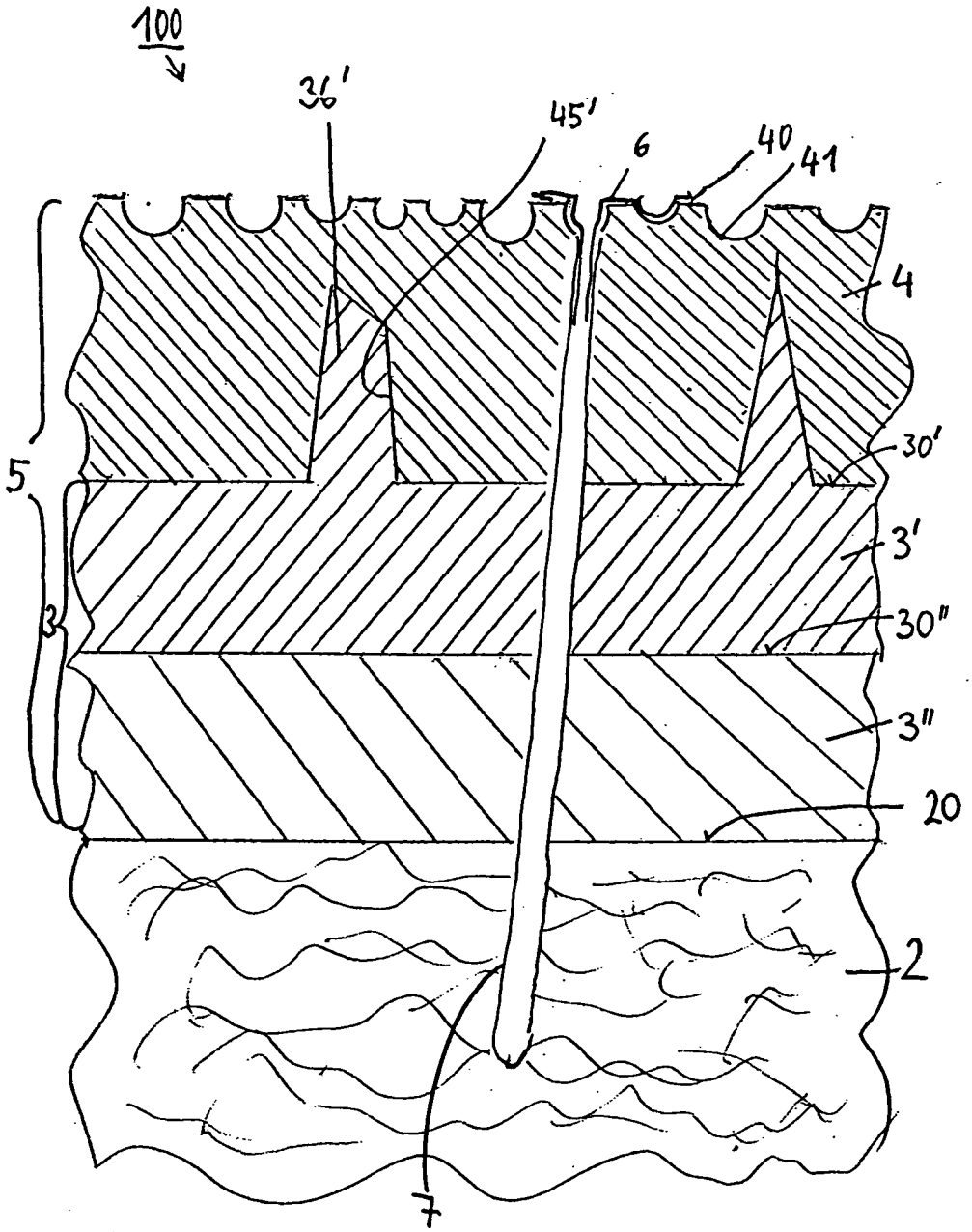


Fig. 8

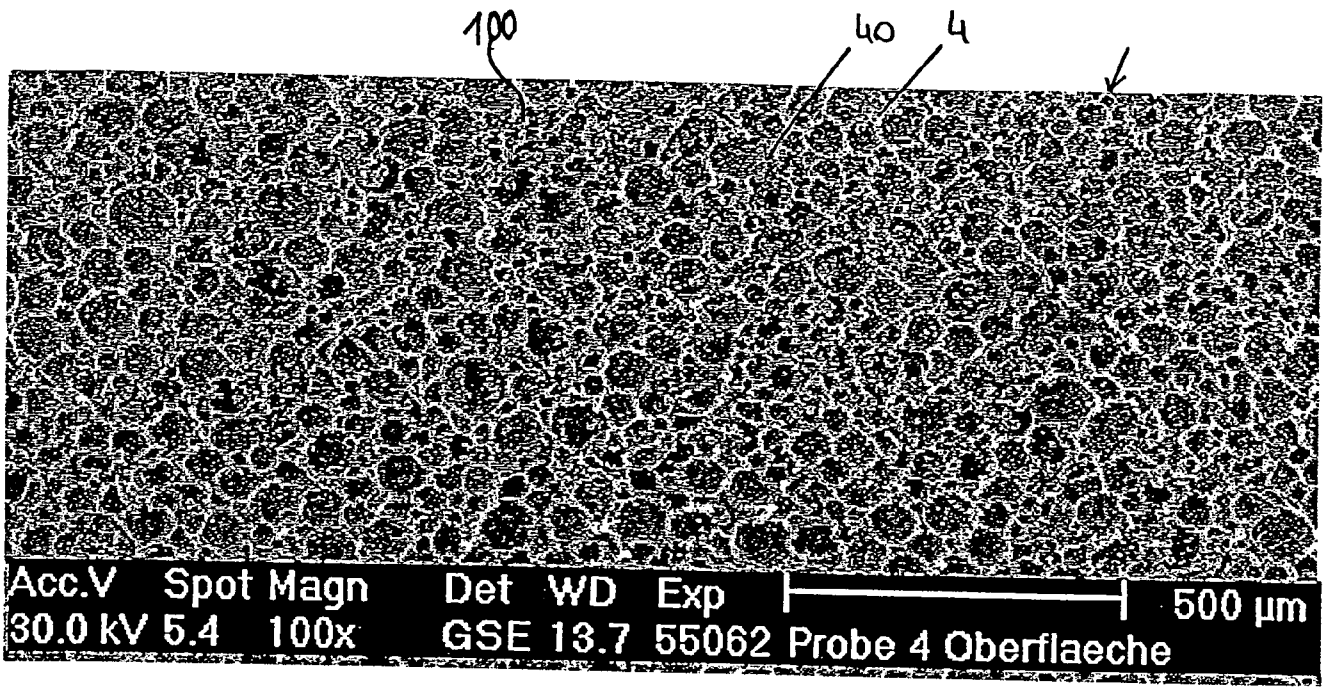

100
40
4
Acc.V Spot Magn Det WD Exp
30.0 kV 5.4 100x GSE 13.7 55062 Probe 4 Oberflaeche
500 µm

Fig. 9

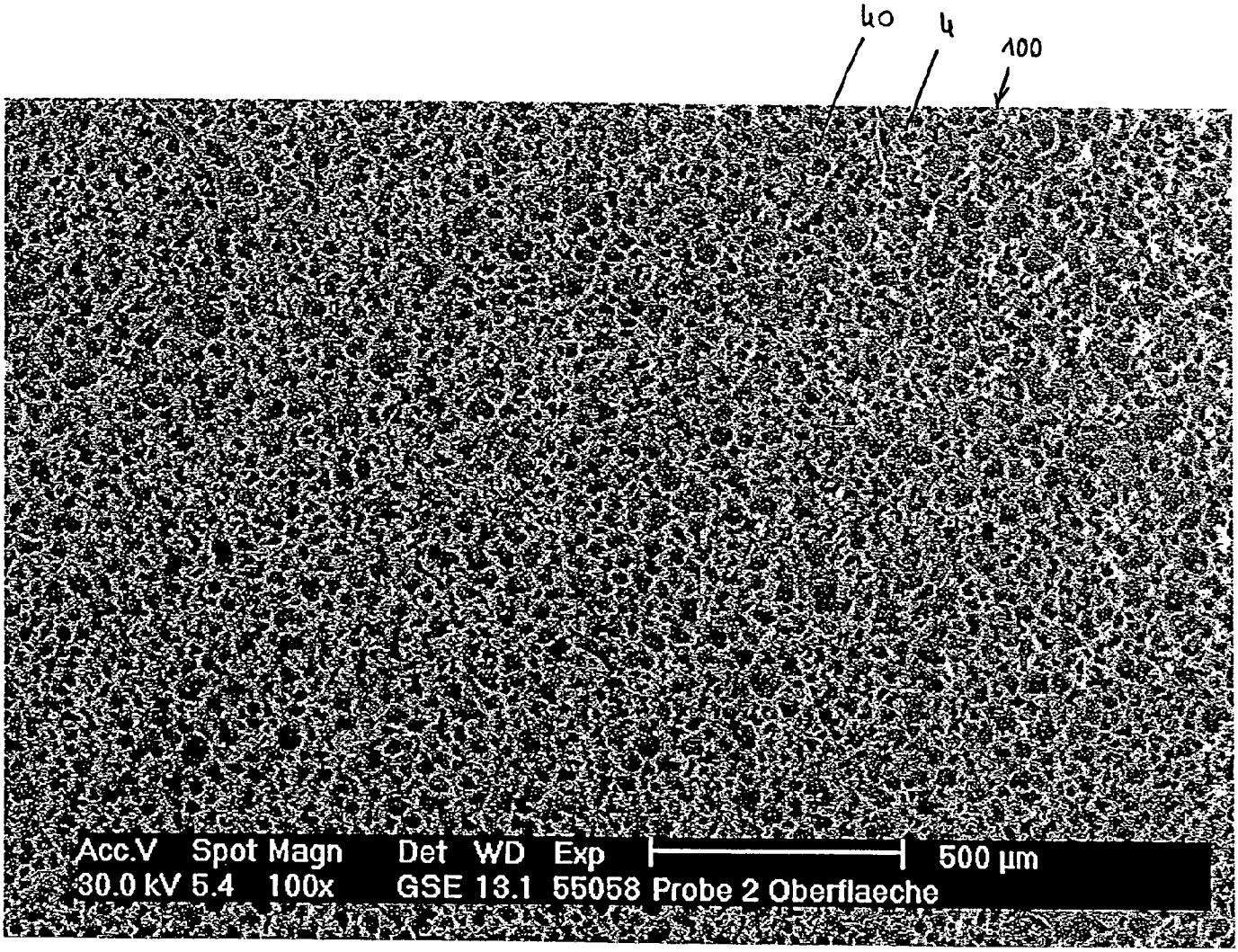

40
4
100
Acc.V Spot Magn Det WD Exp
30.0 kV 5.4 100x GSE 13.1 55058 Probe 2 Oberflaeche
500 µm

Fig. 10

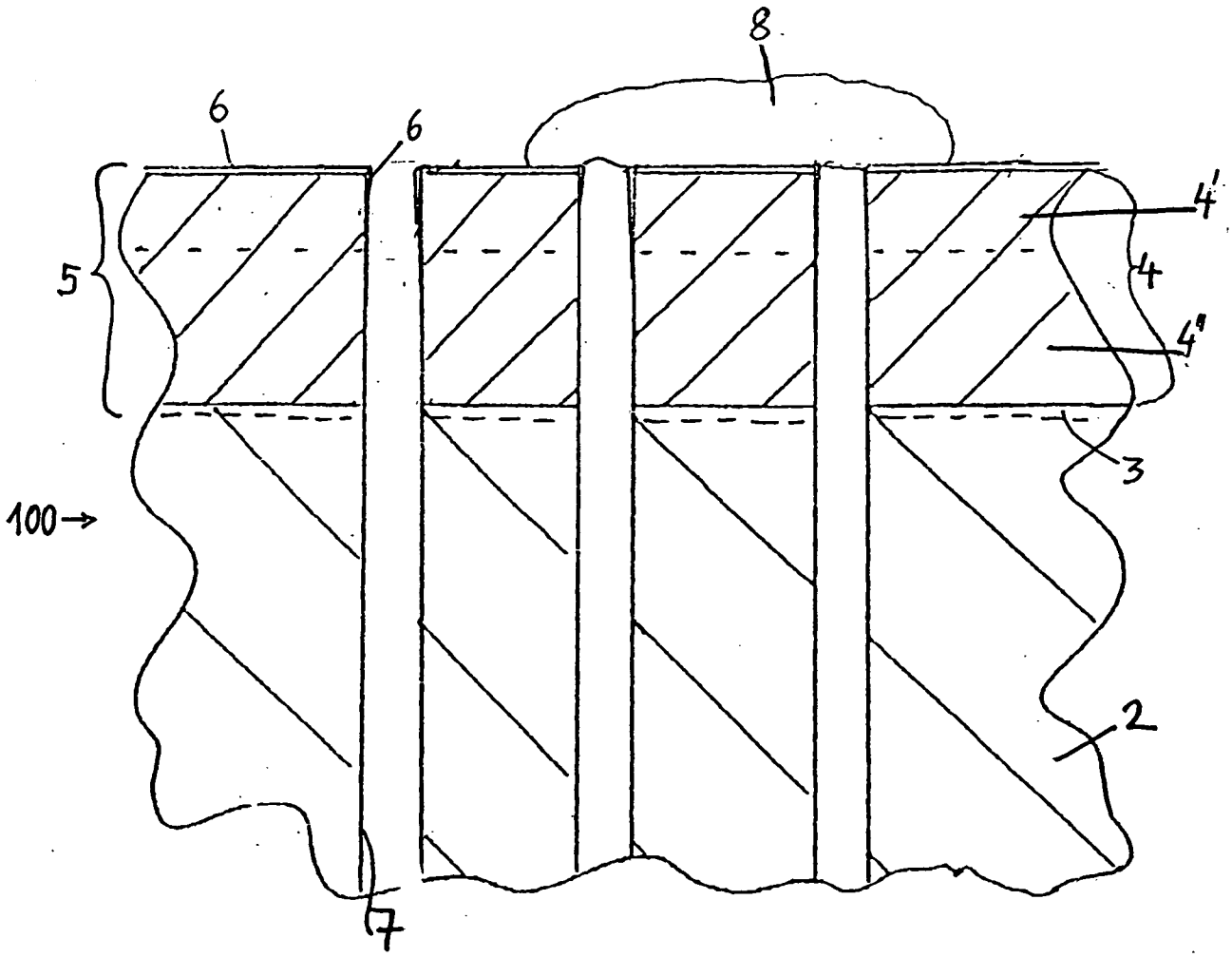


Fig. 11

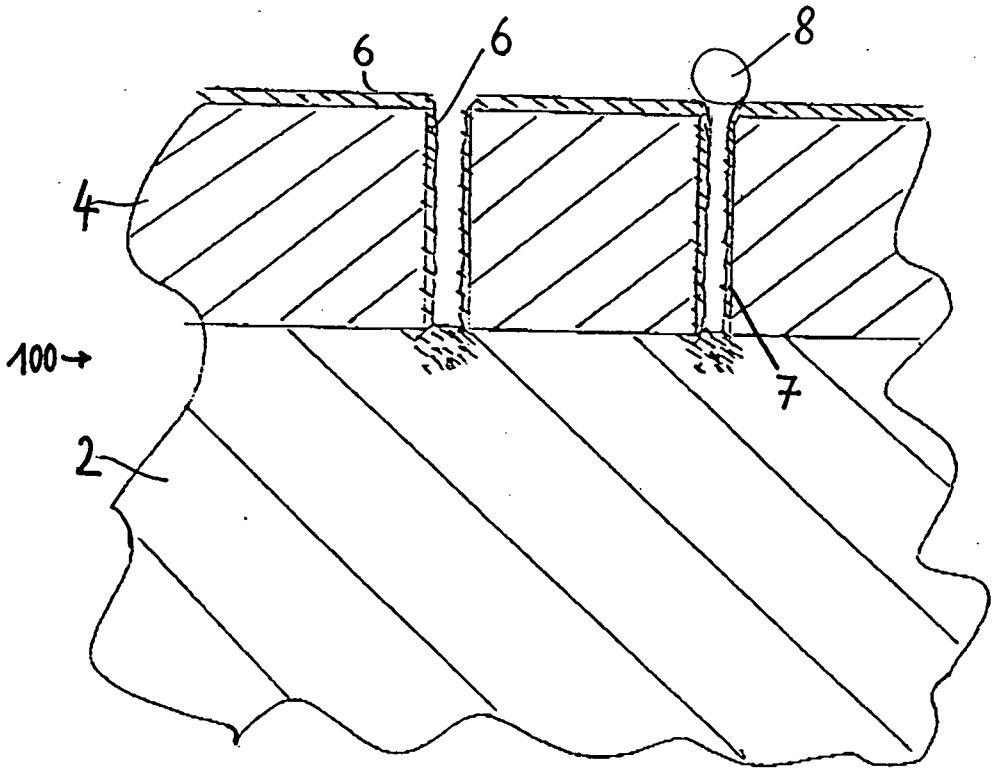


Fig. 12