

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **79105126.1**

(51) Int. Cl.³: **D 06 P 3/32**
D 06 P 1/60

(22) Anmeldetag: **13.12.79**

(30) Priorität: **29.12.78 DE 2856628**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
23.07.80 Patentblatt 80/15

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB IT

(71) Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft**
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen(DE)

(72) Erfinder: **Lach, Dietrich, Dr. Dipl.-Chem.**
Gartenweg 16
D-6701 Friedelsheim(DE)

(72) Erfinder: **Streicher, Rolf**
Holderbaumstrasse 11
D-6520 Worms(DE)

(72) Erfinder: **Feichtmayr, Franz, Dr. Dipl.-Chem.**
Mundenheimer Strasse 158
D-6700 Ludwigshafen(DE)

(54) **Verfahren zum Färben von Narbenleder.**

(57) **Verfahren zum Färben von Narbenleder mit anionischen Farbstoffen unter den für Ausziehverfahren üblichen Bedingungen in Gegenwart zweier bestimmter Tenside. Der kombinierte Einsatz der beiden Tenside bewirkt bei kationisch (im wesentlichen mineralisch) gegerbtem Leder eine Verbesserung der Egalität und Durchfärbung, bei anionisch (synthetisch oder vegetabilisch) gegerbtem oder nachgegerbtem Leder eine Vertiefung der Farbe.**

Bei den beiden Tensiden handelt es sich um

a) einen 3- bis 120-fach oxäthylierten aliphatischen Alkohol mit 9 bis 24 Kohlenstoffatomen und

b) ein 6- bis 80-fach oxäthyliertes aliphatisches Amin mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen,

die im Gewichtsverhältnis a:b wie 1:4 bis 4:1 und einer Gesamtensidmenge von 0,3 bis 3 %, bezogen auf Falzgewicht, eingesetzt werden.

Verfahren zum Färben von Narbenleder

Verfahren zum Färben von Narbenleder mit anionischen Farbstoffen unter den für Ausziehverfahren üblichen Bedingungen in Gegenwart zweier bestimmter Tenside. Der kombinierte Einsatz der beiden Tenside bewirkt bei kationisch (im wesentlichen mineralisch) gegerbtem Leder eine Verbesserung der Egalität und Durchfärbung, bei anionisch (synthetisch oder vegetabilisch) gegerbtem oder nachgegerbtem Leder eine Vertiefung der Farbe.

Die allgemeine Problematik beim Färben von Leder mit den üblichen anionischen Farbstoffen ist folgende:

Bei ausschließlich oder überwiegend kationisch gegerbtem Leder hat man mit Schwierigkeiten hinsichtlich Egalität und Durchfärbung von der Narbenseite her zu kämpfen. Zur Verbesserung werden allgemein die verschiedensten Egalisierungsmittel und Tenside eingesetzt. Bei anionisch gegerbtem oder nachgegerbtem Leder liegt die Problematik in der erreichbaren Farbtiefe, weil die kationischen Zentren des Leders bereits mit anionischen Gerbstoffen besetzt sind und daher keine große Affinität zum ebenfalls anionischen Farbstoff mehr besteht. Hier schafft der Einsatz kationischer Hilfsmittel Abhilfe. Ein Färbehilfsmittel bzw. Färbungsverfahren, das beide Probleme gleichzeitig optimal löst, ist bisher nicht bekannt.

Das Färben von Leder mit sauren Farbstoffen in Gegenwart von beliebigen Tensiden ist beispielsweise aus der GB-PS 769 174 bekannt. Als Tensid kommen hierfür gemäß der am 13.11.1952 bekanntgemachten deutschen Patentanmeldung B 15 087 IVd/8m unter vielen anderen auch oxäthylisierte Alkohole oder Amine in Betracht. Von Mischungen beider ist nirgends die Rede.

Gemäß DE-PS 667 744, GB-PS 705 335 und US-PS 2 893 811 werden oxäthylierte Amine unter anderem als Lederfärbehilfsmittel eingesetzt. Ohne besondere Maßnahmen, beispielsweise intensives Walken in kurzer Flotte, dringt bei diesem Verfahren der Farbstoff von der Narbenseite her nur wenig in das Leder ein. Spätere Kratzer an dem so gefärbten Leder werden daher in sehr störender Weise sichtbar.

Gemäß US-PS 3 334 960 können beim Färben von stickstoffhaltigen faserigen Materialien nach dem Klotzverfahren unter vielem anderen auch Kombinationen von oxäthylierten Aminen und oxäthylierten Alkoholen als Hilfsmittel eingesetzt werden. Ein Beispiel ist dafür nicht angegeben. Das Färbebad muß dabei 4 bis 30% Carbonsäuren enthalten, und das Färbegut muß nach dem Imprägnieren 10 Minuten bis 24 Stunden feucht gelagert werden. Das Verfahren erfordert also mehrere Arbeitsgänge und ist daher personal- und zeitaufwendig.

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein einfaches Färbeverfahren und ein Färbehilfsmittel für Narbenleder zu entwickeln, das alle genannten Probleme gleichzeitig löst, das also bei ganz oder überwiegend kationisch gegerbtem Narbenleder zu hoher Egalität und guter Durchfärbung und bei anionisch gegerbtem oder nachgegerbtem Leder gleichzeitig, d. h. neben Egalität und Durchfärbung, auch zu tiefen Farbtönen führt.

Die Lösung dieser Aufgabe wurde in einem Verfahren gemäß Anspruch 1 und dessen speziellen Ausführungsformen gemäß den Ansprüchen 2 und 3 bzw. in einer wässrigen Tensidlösung gemäß Anspruch 4 gefunden.

Man erhält erfindungsgemäß mit ein und derselben Tensidlösung bei jeder Lederfärbung mit anionischen Farbstoffen

unabhängig davon, wie das Leder gegerbt wurde, egal und auch von der Narbenseite her tief eingedrungene Färbungen, und zwar auch in satten Farbtönen. Bisher mußten dazu je nach Lederart verschiedene Hilfsmittel eingesetzt werden.

5

Das Tensidgemisch kann bei kationisch gegerbtem Leder vor dem Farbstoff oder gleichzeitig mit ihm eingesetzt werden. Bevorzugt wird die gleichzeitige Zugabe. Bei anionisch gegerbtem oder nachgegerbtem Leder läßt man den Farbstoff zweckmäßig 5 bis 90, vorzugsweise 15 bis 30 Minuten vorlaufen und gibt dann die Tensidmischung zu.

10

Narbenleder besitzt den natürlichen Narben, der bekanntlich schwieriger einzufärben und durchzufärben ist als die Fleischseite und als Leder mit geschliffener Oberfläche.

15

Mit "Färben von Leder" ist hier das Lederfärben im engeren Sinne, also mit auf die Lederfaser aufziehenden Farbstoffen, nicht das Zurichten von Leder mit Deckfarben und das Lackieren gemeint.

20

Anionische Farbstoffe sind solche mit einem oder mehreren Säureresten, meist Sulfonsäureresten. Gemäß Ullmann, Enzyklopädie der Technischen Chemie, Band 11, Seite 573, gehören dazu folgende Farbstoffklassen, die auf den Seiten 574 und 575 sowie insbesondere auf den dort genannten Seiten im Band 4 näher beschrieben sind: Saure Farbstoffe, Substantive Farbstoffe, Entwicklungs-, Beizen- und Metallkomplexfarbstoffe. Sie sind dank ihrer guten Echtheiten in der Lederfärberei die gebräuchlichsten Farbstoffe.

25

30

Kationisch gegerbtes Leder ist im wesentlichen mit mineralischen Gerbstoffen gegerbtes Leder. Mineralische Gerbstoffe bestehen vor allem aus Salzen des dreiwertigen Chroms, daneben auch des Aluminiums und des 4-wertigen Zirkons.

35

Ändere Salze, z.B. des Eisens, Titans, Cers und Zinns, sind zwar im Prinzip brauchbar, spielen aber in der Praxis aus technischen oder wirtschaftlichen Gründen keine nennenswerte Rolle. Die mineralischen Gerbstoffe sind im Ullmann, Band 11, Seiten 604-608 näher beschrieben. Es gibt ferner auch kationische synthetische Gerbstoffe, die a.a.O. Seite 598, sowie kationische Harzgerbstoffe auf Dicyandiamid-Basis, die a.a.O. Seite 602 beschrieben sind. Deren Bedeutung tritt aber gegenüber den mineralischen, insbesondere den Chromgerbstoffen, in den Hintergrund. Man kann also die Begriffe: "kationischer" und "mineralischer" Gerbstoff für praktische Zwecke weitgehend als synonym ansehen.

Mit einem anionisch gegerbten oder nachgegerbten Leder ist ein Leder gemeint, das mit vegetabilischen oder mit anionischen synthetischen Gerbstoffen gegerbt oder nachgegerbt wurde und mehr als 6%, bezogen auf das Trockengewicht der Haut, an vegetabilischen und/oder anionischen synthetischen Gerbstoffen enthält.

Vegetabilische Gerbstoffe sind die ältesten Gerbstoffe überhaupt und bedürften daher hier eigentlich keiner Definition. Als wichtigste seien genannt: Extrakte aus der Rinde verschiedenster Baumarten (vor allem Eiche, Fichte, Mimosa, Mangrove), aber auch aus dem Kernholz (Quebracho, Kastanie, Eiche) sowie aus Blättern und/oder Blattstielen (Sumach, Gambir) oder auch aus Früchten (Algarobilla, Bablah, Divi-divi, Myrobalane, Valonea). Sie sind im Ullmann, Band 11, Seiten 585-595 näher beschrieben.

Die anionischen synthetischen Gerbstoffe bestehen im wesentlichen aus den sogenannten Syntanen, also Kondensaten von phenolischen und/oder sulfonierten Aromaten mit Formaldehyd, wobei die Sulfonierung vor oder nach der Kondensation durchgeführt sein kann. Sie sind im Ullmann, Band 11,

Seiten 595-600 beschrieben. Ferner gehören die auf Seite 777 beschriebenen Ligninsulfonate dazu. Ihnen ist gemeinsam, daß sie einen mehr oder weniger ausgeprägten anionischen Charakter haben, den sie damit gegerbtem oder nachgegerbtem (falls die zur Nachgerbung eingesetzte Gerbstoffmenge dazu ausreicht, also mehr als etwa 6 Gewichtsprozent, bezogen auf das Trockengewicht, beträgt) Leder vermitteln.

Beispiele für erfindungsgemäß als Tensid brauchbare, 3- bis 120-, vorzugsweise 60- bis 100-fach oxäthylierte aliphatische Alkohole mit 9 bis 24, vorzugsweise 10 bis 18 Kohlenstoffatomen (Gruppe a) sind: die entsprechenden Oxäthylierungsprodukte von natürlichem Talgfettalkohol, synthetischem Talgfettalkohol, C_9/C_{11} Oxoalkohol, C_{13}/C_{15} Oxoalkohol.

Als Beispiele für die erfindungsgemäß als Tensid der Gruppe b brauchbaren 6- bis 80-, vorzugsweise 9- bis 30-fach oxäthylierten aliphatischen primären oder sekundären Amine mit 8 bis 20, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen pro Alkylgruppe seien genannt: die entsprechenden Oxäthylierungsprodukte von Octylamin, Nonylamin, Tridecylamin, Oleylamin, Stearylamin, 2-Äthylhexylamin, Di-tridecylamin. Die Färbebedingungen sind die für Ausziehverfahren üblichen, d.h. man färbt im Faß oder Färbeapparat während 30 bis 180, vorzugsweise 60 bis 120 Minuten bei 5 bis 60, vorzugsweise 20 bis 50°C, einer Flottenlänge von 50 bis 500, vorzugsweise 100 bis 200% und einer Gesamttensidmenge (a+b) von 0,3 bis 3, vorzugsweise 0,5 bis 2%, bezogen auf Falzgewicht. Das Gewichtsverhältnis von oxäthyliertem Alkohol (Komponente a) zu oxäthyliertem Amin (Komponente b) beträgt 1:4 bis 4:1, vorzugsweise 1:2 bis 2:1.

Die erfindungsgemäße Tensidmischung kommt zweckmäßig in Form einer 10 bis 90, vorzugsweise 40 bis 80-gewichtspro-

zentigen wäßrigen Lösung in den Handel.

Die in den folgenden Beispielen genannten Teile und Prozente beziehen sich auf das Gewicht.

5

Beispiel 1

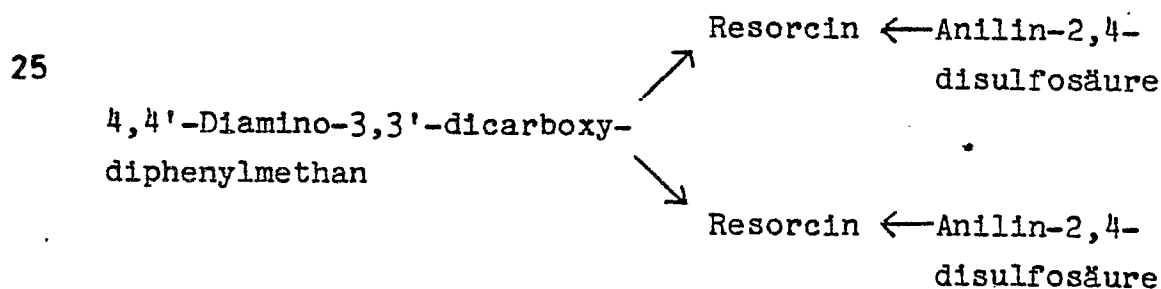
10 Zwei aus benachbarten Teilen einer Haut geschnittene Stücke von 100 Gewichtsteilen eines auf übliche Weise chromgegerbten Rindleders der Falzstärke 1,5 mm wurden in mit 100 Teilen Wasser gefüllten Wackerfässern mit 2 Teilen Natriumformiat und 0,5 Teilen Natriumbicarbonat 60 Minuten bei 30°C gewalkt. Danach besaß die Entsäuerungsflotte einen pH-Wert von 4,8. Nun wurden die Leder 5 Minuten mit frischem Wasser gespült. Anschließend wurde das Leder A in 15 50°C warmer Flotte von 150% Länge mit 2 Teilen einer 70-prozentigen wäßrigen Tensidmischung und 1 Teil des Farbstoffs 4-Chloranilin → 1,8,3,6-Aminonaphtholdisulfosäure ← 4,4'-Diaminodiphenylamin-2-sulfosäure → 3-Hydroxydiphenylamin behandelt. Die Tensidmischung bestand aus 30 Teilen 20 eines mit 80 Mol Äthylenoxid umgesetzten Talgfettalkohols, 40 Teilen eines mit 12 Mol Äthylenoxid umgesetzten Oleylamins und 30 Teilen Wasser. Danach wurden 4 Teile eines handelsüblichen Fettungsmittels auf Spermölbasis zugesetzt, nochmals 60 Minuten gewalkt und mit 0,5 Teilen Ameisensäure 25 angesäuert. Nachdem das Leder noch 20 Minuten gewalkt worden war, wurde es aus der Flotte genommen und in üblicher Weise fertiggestellt.

30 Das Leder B wurde in gleicher Weise behandelt, jedoch wurde der Färbeflotte keine Tensidmischung zugesetzt.

Nachdem die Leder getrocknet, gespänt und gestollt worden waren, wurden sie beurteilt. Leder A war deutlich besser 35 durchgefärbt als Leder B.

Beispiel 2

Zwei aus benachbarten Teilen einer Haut geschnittene Stücke von 100 Gewichtsteilen eines auf übliche Weise chromgegerbten Rindleders der Falzstärke 1,5 mm wurden in mit 200 Teilen Wasser gefüllten Wackerfässern mit 0,2 Teilen Essigsäure von 6°Be und 0,3 Teilen des Tetranatriumsalzes der Äthylendiamintetraessigsäure 15 Minuten bei 40°C gewalkt. Anschließend wurden die Leder in 100 Teilen Wasser mit 2 Teilen Natriumsulfit und 1 Teil Natriumformiat 60 Minuten bei 40°C durch Walken im Wackerfaß entsäuert (End-pH-Wert: 4,9). Danach wurden die Leder in 30 Teilen Wasser mit 6 Teilen Mimosaextrakt, 6 Teilen Sumachextrakt, 6 Teilen eines synthetischen Gerbstoffs auf Basis Phenolsulfonsäure, 1 Teil Natriumformiat, 0,3 Teilen des Tetranatriumsalzes der Äthylendiamintetraessigsäure und 3 Teilen eines handelsüblichen Fettungsmittels auf Spermölbasis 90 Minuten bei 40°C gewalkt. Die nachgegerbten Leder wurden dann 10 Minuten mit 300 Teilen 50°C warmen Wassers gewaschen. Schließlich wurden die Leder in 100 Teilen Wasser bei 50°C mit 2 Teilen des Farbstoffs bestehend aus dem 1:1-Kupferkomplex von



30 gefärbt. Anschließend wurde in die Färbeflotte des Leders A 1 Teil der in Beispiel 1 erwähnten Tensidmischung gegeben, während die Färbeflotte des Leders B nicht mit dieser Mischung versetzt wurde.

Die Leder wurden anschließend noch 15 Minuten gewalkt und dann wie in Beispiel 1 beschrieben gefettet und fertiggestellt.

- 5 Leder A war deutlich tiefer gefärbt als Leder B, wobei auch die Egalität der Färbung des Leders A hervorragend war.

Bei den Beispielen 3 bis 6 wurde wie in Beispiel 1, bei den Beispielen 7 bis 9 wie bei Beispiel 2 beschrieben verfahren.

- 10 Die Ergebnisse waren vergleichbar. Einzelheiten sind der folgenden Tabelle zu entnehmen.

15

20

25

30

35

| 35 | 30 | 25 | 20 | 15 | 10 | 5 |
|---|-------------------------------|--------------------------|--------------------------------------|---|----|---|
| Beispiel a (Alkohol) | Tensidmischung b (Amin) | Gew.-Verh. a:b:Wasser | Tensid- menge a + b [Teile] | Farbstoff | | |
| 3 natürl.Talg- fettalkohol + 8EO (8 Mol Äthylenoxid) | Oleylamin + 40 Mol EO | 4:1:3 | 2,5 | Eisen-1:2-Komplex von C.J. 34 905 | | |
| 4 " | Oleylamin + 120 EO | 3:1:4 | 3 | 1:2-Chromkomplex von 4-Nitro-phenolsulfonsäure- 6-(2 azo 4)-1-phenyl-3- methylpyrazolon-5 | | |
| 5 C ₁₃ -15-Oxo- alkohol + 12 EO | Tridecylamin + 40 EO | 1:2:6 | 3 | 2-Hydroxy-naphthalin-sulfon- säure-6-(1 azo 4)-2,2'-di- methyl-diphenylmethan- (4' azo 1)-2-hydroxy-naph- thalin-sulfonsäure-6 | | |
| 6 synthet.Talg- fettalkohol + 25 EO | 2-Äthylhexyl- amin + 20 EO | 1:1:6 | 3 | 2-Hydroxy-4-phenylaminoben- zol-(1 azo 4)-diphenylamino- sulfonsäure-3'-(4' azo 7)-1- amino-8-hydroxy-naphthalin- disulfonsäure-3,6 | | |
| 7 natürl.Talg- fettalkohol + 80 EO | Oleylamin + 80 EO | 3:1:4 | 1 | doppelter Kupferkomplex von Benzol-disulfonsäure-2,4- (1 azo 6)-1,3-dihydroxyben- zol-(4 azo 4)-di-phenyl- methandicarbonsäure-3,3'- (4' azo 6)-1,3-dihydroxyben- zol-(4 azo 1)-benzol-disul- fonsäure-2,4 | | |

| | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 35 |
|--------------------------------------|--|---------------------------|-------|-----|---|----|----|
| | | | | | | | |
| Beispiel a (Alkohol) | | | | | | | |
| Tensidmischung b (Amin) | | | | | | | |
| Gew.-Verh. a:b:Wasser | | | | | | | |
| Tensid- menge a + b [Teile] | | | | | | | |
| Farbstoff | | | | | | | |
| 8 | C ₉₋₁₁ -Oxo- alkohol + 3 EO | Tridecyl- amin + 40 EO | 1:1:2 | 1 | 1-(2-Methyl-phenylsulfon- säure-4)-3-methylpyrazolon- 5-(4 azo 4)-diphenylmethan- (4'azo 4)-1-(2-methyl-phenyl- sulfonsäure-4)-3-methyl- pyrazolon-5 | | |
| 9 | synthet.Talg- fettalkohol + 18 EO | Stearylamin + 60 EO | 1:4:8 | 0,4 | C.J. 16 055 | | |

Patentansprüche

1. Verfahren zum Färben von Narbenleder mit anionischen Farbstoffen in Gegenwart von Tensiden durch Färben im Faß oder Färbeapparat unter den für Ausziehverfahren üblichen Bedingungen, ohne anschließende Feuchtlagerung, dadurch gekennzeichnet, daß als Tensid eine Kombination von
- a) einem 3- bis 120-fach oxäthylierten aliphatischen Alkohol mit 9 bis 24 Kohlenstoffatomen und
- b) einem 6- bis 80-fach oxäthylierten aliphatischen primären oder sekundären Amin mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen pro Alkylgruppe
- im Gewichtsverhältnis a:b wie 1:4 bis 4:1 und einer Gesamttensidmenge von 0,3 bis 3%, bezogen auf Falzgewicht, eingesetzt wird.
2. Verfahren zum Färben von Narbenleder gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man kationisch gegerbtes Leder färbt, das zusätzlich zum kationischen Gerbstoff bis zu 6%, bezogen auf das Trockengewicht, eines anionischen Gerbstoffs enthalten kann, wobei man die Tensidkombination 0 bis 30 Minuten vor dem Farbstoff auf das Leder einwirken läßt.
3. Verfahren zum Färben von Narbenleder gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man anionisch gegerbtes oder nachgegerbtes Leder färbt, wobei man die Tensidkombination 5 bis 90 Minuten nach dem Farbstoff auf das Leder einwirken läßt.
4. Wässrige Lösung, enthaltend
- a) 5 bis 60 Gewichtsprozent eines 20- bis 120-fach oxäthylierten aliphatischen Alkohols mit 10 bis 24 Kohlenstoffatomen und

- b) 60 bis 5 Gewichtsprozent eines 6- bis 80-fach
oxäthylierten aliphatischen Amins,
im Gewichtsverhältnis a:b wie 1:4 bis 4:1,
wobei die Gesamtkonzentration a+b 10 bis 70 Gewichts-
5 prozent, bezogen auf die Lösung, beträgt.

10

15

20

25

30

35



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0013369

Nummer der Anmeldung
EP 79 10 5126

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE | | | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. '1) |
|---------------------------|--|---|--|
| Kategorie | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile | betrifft Anspruch | |
| X | FR - A - 783 008 (I.G. FARBEN) * Beispiele 18,21; Seite 4, Zeilen 98-102; Seite 5, Zeile 23 Seite 6, Zeile 20; Beispiel 14 * | 1,4 | D 06 P 3/32 1/60 |
| | -- | | |
| X | DE - C - 724 494 (I.G. FARBEN) * Ansprüche 1-5; Beispiel 7; Seite 2, Zeilen 39-48, 62-79 * | 1,4 | |
| | -- | | |
| D,A | US - A - 3 334 960 (H. ABEL) * Beispiel 5; Spalte 2, Zeile 68 - Spalte 3, Zeile 19 * | 1,2 | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. '1) |
| | -- | | |
| A | US - A - 3 972 675 (M. SCHWANK) * Beispiel 10 * | 1,4 | D 06 P 3/32 1/60 1/607 1/613 |
| | -- | | |
| A | FR - A - 841 726 (I.G. FARBEN) * Ansprüche 1 ⁰ , 2 ⁰ ; Seite 1; Seite 2, Zeilen 30-42; Beispiele 1-10 * | 1-3 | |
| | -- | | |
| A | FR - A - 1 151 113 (CIBA) * Insgesamt * | 1 | KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE |
| | -- | | |
| A | FR - A - 2 284 704 (SANDOZ) * Insgesamt * | 1 | X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: mündliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument |
| | ---- | | |
| X | Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt. | | |
| Recherchenort Den Haag | | Abschlußdatum der Recherche 11-04-1980 | Prüfer DEKEIREL |