



⑫ **NEUE EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

④⑤ Veröffentlichungstag der neuen Patentschrift :
29.01.92 Patentblatt 92/05

⑤① Int. Cl.⁵ : **C14C 3/22, C14C 3/28**

②① Anmeldenummer : **82810091.7**

②② Anmeldetag : **01.03.82**

⑤④ **Verfahren zum Nachgerben von Leder mit Oligomeren auf Acrylbasis.**

Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

③⑩ Priorität : **06.03.81 CH 1528/81**
22.12.81 CH 8201/81

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung :
29.09.82 Patentblatt 82/39

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung :
30.10.85 Patentblatt 85/44

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die Entscheidung über den Einspruch :
29.01.92 Patentblatt 92/05

⑧④ Benannte Vertragsstaaten :
CH DE FR GB IT LI

⑤⑥ Entgegenhaltungen :
DE-A- 2 033 973
DE-A- 2 127 959
DE-A- 3 005 699
FR-A- 1 311 602
US-A- 3 646 099
US-A- 3 945 792
Leder und Häutemarkt 1979, S. 212-218
Taschenbuch für den Lederfachmann (BASF), 1980, S. 104

⑦③ Patentinhaber : **CIBA-GEIGY AG**
Klybeckstrasse 141
CH-4002 Basel (CH)

⑦② Erfinder : **Lauton, Alain, Dr.**
Rue de-Baerenfels 8
F-68300 Saint-Louis (FR)
Erfinder : **Würmli, Albert, Dr.**
Im Finstern Boden 7
CH-4125 Riehen (CH)

⑦④ Vertreter : **TER MEER - MÜLLER -**
STEINMEISTER & PARTNER
Mauerkircherstrasse 45
W-8000 München 80 (DE)

EP 0 061 420 B2

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Nachgerben von Leder mit Oligomeren auf Acrylbasis.

Aus US-A-4 150 944 ist ein Verfahren zum Nachgerben von Leder bekannt, bei welchem als Gerbstoff ein Umsetzungsprodukt eingesetzt wird, das durch Umsetzung eines aus z. B. Diphenyläther, Phenol und Oleum vorgängig gebildeten Sulfonierungsproduktes mit z. B. Dimethylolharnstoff oder Formaldehyd erhältlich ist.

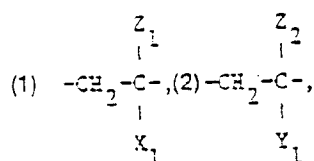
Aus DE-A-2 127 959 ist ebenfalls ein Verfahren zum Nachgerben von Leder bekannt, bei welchem als Gerbstoff polyampholytische Acrylpolymeren verwendet werden, die (a) saure Carboxylgruppen, (b) basische Aminogruppen, (c) ein sich aus z. B. Acrylmonomeren ableitenden linearen, aus Kohlenstoffatomen bestehenden Polymergerüst und (d) einen isoelektrischen Punkt im pH-Bereich zwischen 2,5 und 4,5 aufweisen, insbesondere Copolymeren und Terpolymere aus Methacrylsäure und Terpolymere aus Methacrylsäure und quaternären Ammoniumsalzen wie z. B. Dimethylaminoäthylmethacrylathydrochlorid und gegebenenfalls Acrylaten wie z. B. Methylmethacrylat und Äthylacrylat verwendet werden, wobei diese Co- und Terpolymere in Abwesenheit von Sulfiten oder Hydrogensulfiten hergestellt worden sind.

Ferner ist aus US-A-3 945 792 ein Verfahren zum Nachbehandeln von gegerbtem Leder mit Füllmitteln, die aus homo- oder copolymeren Acrylsäuren, welche in Abwesenheit von Sulfiten oder Hydrogensulfiten hergestellt worden sind, z. B. aus einem Copolymer aus Acrylsäure und Acrylsäureäthylester bestehen, wobei solche Füllmittel zwingend in Gemisch mit Proteinleim verwendet werden.

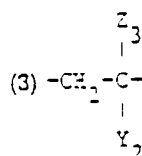
Schliesslich ist aus FR-A-1311 602 auch ein Verfahren zum Nachgerben von Leder bekannt, bei welchem als Gerbstoff Ammonium- oder Aminsalze von Polymeren aus Acryl- oder Methacrylsäure, Alkylestern und gegebenenfalls weiteren Comonomeren, wie z. B. Acryl- oder Methacrylnitril, die ebenfalls in Abwesenheit von Sulfiten oder Hydrogensulfiten hergestellt worden sind, insbesondere Ammoniumsalze von Copolymeren aus Methacrylsäure und Äthylacrylat verwendet werden.

es wurde nun gefunden, dass zum Nachgerben von Leder anstelle des Umsetzungsproduktes gemäss US-A-4 150 944 ein besonders leicht zugängliches Oligomer mit mindestens ebenbürtiger, gerbender Wirkung vorteilhafterweise eingesetzt werden kann und anstelle der Acrylverbindungen gemäss DE-A-2 127 959, US-A-3 945 792 und FR-A-1 311 602 ein Oligomer auf Acrylbasis mit einem mittleren Molekulargewicht von höchstens 14 000 auch zu diesem Zweck eingesetzt werden kann, wobei ein Leder erhalten wird, das eine gute Lichtechtheit, einen kompakten Narben und einen weichen Griff aufweist.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist nun ein Verfahren zum Nachgerben von chromgegerbtem, gegebenenfalls gefärbtem Leder, bei welchem man das Leder mit einer wässrigen Lösung behandelt, die als Gerbstoff eine Acrylverbindung enthält, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man als Gerbstoff ein Oligomer verwendet, dessen durchschnittliches Molekulargewicht höchstens 14 000 beträgt, wobei das Oligomer unter Einsatz von Sulfiten oder Hydrogensulfiten hergestellt worden ist und Strukturelemente der Formeln



(4)-SO₃M₁ und gegebenenfalls



aufweist worin X₁-CN, -COOR₁, -OOCR₂ oder -CONHR₃, Y₁-COOH oder -COOM₂, Y₂-CONH₂, -CH₂OH, -OCH₃ oder -OC₂H₅, Z₁, Z₂ und Z₃ je Wasserstoff, Methyl oder Äthyl, M₁ und M₂ je ein Amin-, Ammonium- oder Alkalimetall-Kation und R₁, R₂ und R₃ je Alkyl, Hydroxyalkyl oder Alkoxyalkyl mit insgesamt höchstens 8 Kohlenstoffatomen bedeuten, und das behandelte Leder fettet und trocknet, wobei vor oder nach dem Fetten das behandelte Leder gegebenenfalls noch gefärbt wird.

Die Oligomeren, die Strukturelemente der Formeln (1), (2) und (4) aufweisen, sind an sich bekannt und z. B. in US-A-3 646 099 als leitfähige und oberflächenaktive Verbindungen beschrieben. Ebenfalls sind die Oli-

gomerer, die neben den Strukturelementen (1) und (2) zusätzlich das Strukturelement der Formel (3) enthalten, aus US-A-2 893 977 als Komponente von Harzzusammensetzungen mit guten Hafteigenschaften bekannt.

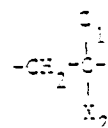
Obwohl in den beiden genannten Patentschriften die Oligomeren in Gegenwart von Sulfiten oder Hydrogensulfiten hergestellt werden, weisen sie in einem Fall Strukturelemente der Formel (4) auf, im anderen Fall nicht. Aufgrund analytischer Untersuchungen enthalten Oligomere, die nach beendeter, bekannter Herstellung in Gegenwart von Sulfiten oder Hydrogensulfiten durch Zusatz von starken Säuren, z. B. Salzsäure, aus ihren wässrigen Lösungen gefällt werden, keine oder nur Spuren an Strukturelementen der Formel (4). Es muss daher angenommen werden, dass Sulfit oder Hydrogensulfit nach beendeter Herstellung der Oligomeren in wässriger Lösung ausschliesslich oder mindestens hauptsächlich als Mischungskomponente und nicht als Strukturelement des Oligomeren in Form der Formel (4) vorhanden ist. Da mit Salzsäure umgefällte Oligomere bei ihrer Verwendung als Gerbstoff gleiche Resultate ergeben wie nicht umgefällte Oligomere, bildet die Gegenwart oder Abwesenheit von Strukturelementen der Formel (4) kein kritisches Merkmal der erfindungsgemäss verwendeten Oligomeren. Für das erfindungsgemässe Nachgerbverfahren brauchen aber die verwendeten Oligomeren vor ihrem Einsatz nicht umgefällt zu werden.

Wesentliches Merkmal der erfindungsgemäss verwendbaren Oligomeren neben der Gegenwart der Strukturelemente der Formeln (1), (2), gegebenenfalls (3) und gegebenenfalls (4) das relativ niedrige, durchschnittliche Molekulargewicht, das höchstens 14 000, vor allem 3 000 bis 12 000, vorzugsweise 3 000 bis 10 000, insbesondere 4 000 bis 9 000 beträgt. Diese relativ niedrigen Molekulargewichte der erfindungsgemäss verwendeten Oligomeren im Vergleich zu hochmolekularen Polymeren, die z. B. in der Kunststoffindustrie zur Herstellung von Synthesefasern Verwendung finden, werden durch den Einsatz von Sulfiten oder Hydrogensulfiten bei der Oligomerherstellung bedingt.

Aufgrund ihrer durchschnittlichen Molekulargewichte enthalten bevorzugte Oligomere, die im erfindungsgemässen Verfahren als Gerbstoff eingesetzt werden, je 2 bis 75, vorzugsweise 5 bis 40, insbesondere 10 bis 25 Strukturelemente der Formeln (1) und (2) und 0 bis 25, vorzugsweise 0 bis 10, insbesondere 0 bis 5 Struktureinheiten der Formel (3).

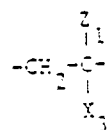
Vor allem kommen im Hinblick auf ihren Einsatz als Gerbstoff Oligomere in Betracht, die neben den Strukturelementen der Formeln (2), gegebenenfalls (3) und gegebenenfalls (4) Strukturelemente der Formel

(1.1)



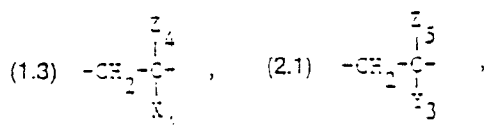
aufweisen, worin X_2 -CN, $-\text{COOR}_4$, $-\text{OOCR}_5$ oder $-\text{CONHR}_5$, R_4 alkyl, Hydroxyalkyl oder Methoxyalkyl mit insgesamt höchstens 4 Kohlenstoffatomen, R_5 Methyl oder Äthyl und R_6 Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder Hydroxyalkyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen bedeuten, und Z_1 die angegebenen Bedeutungen hat, und insbesondere Strukturelemente der Formel

(1.2)

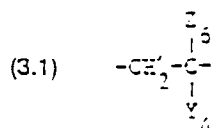


aufweisen, worin X_3 -CN, $-\text{COOCH}_3$, $-\text{COOC}_2\text{H}_5$, $-\text{COOC}_2\text{H}_4\text{OH}$, $-\text{COOC}_3\text{H}_6\text{OH}$, $-\text{COOC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3$, $-\text{OOCCH}_3$, $-\text{OOC}_2\text{H}_5$, $-\text{CONHCH}_3$, $-\text{CONHC}_2\text{H}_5$, $-\text{CONHCH}_2\text{OH}$, $-\text{CONHC}_3\text{H}_7$, $-\text{CONHC}_8\text{H}_{17}$ bedeutet und Z_1 die angegebenen Bedeutungen hat.

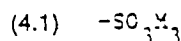
Als Gerbstoff besonders geeignete Oligomere weisen Strukturelemente der Formeln



gegebenenfalls

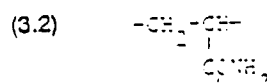
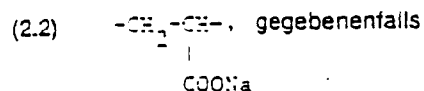
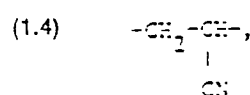


und



auf, worin X_4 -CN, $-\text{COOCH}_3$, $-\text{COOC}_2\text{H}_5$, $-\text{COOC}_2\text{H}_4\text{OH}$, $-\text{COOC}_3\text{H}_6\text{OH}$, $-\text{OOCCH}_3$, $-\text{OOC}_2\text{H}_5$, $-\text{CONHCH}_3$, $-\text{CONHC}_2\text{H}_5$, $-\text{CONHC}_3\text{H}_7$ und $-\text{CONHC}_8\text{H}_{17}$, Y_3 -COOH oder $-\text{COOM}_4$, Y_4 -CONH₂, $-\text{CH}_2\text{OH}$ oder $-\text{OCH}_3$, M_3 und M_4 je ein Natrium-, Kalium- oder Ammoniumkation und Z_4 , Z_5 und Z_6 je Wasserstoff oder Methyl bedeuten.

Oligomere, die als Gerbstoff im Vordergrund des Interesses stehen, weisen Strukturelemente der Formeln

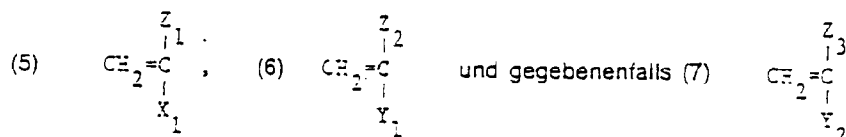


und

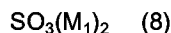


auf.

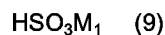
Die Herstellung der bekannten Oligomere wird nach an sich bekannten Methoden durchgeführt, die ebenfalls z. B. in US-A-3 646 099 und US-A-2 893 977 beschrieben sind, indem man die Verbindungen der Formeln



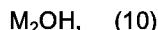
worin X_1 , Y_1 , Y_2 , Z_1 , Z_2 und Z_3 jeweils die angegebenen Bedeutungen haben, stets in Gegenwart der Verbindungen der Formeln



oder



worin M_1 die angegebenen Bedeutungen hat, in wässrigem Medium und gegebenenfalls in Gegenwart eines Polymerisations-Katalysators bei höchstens 70 °C umgesetzt, und bei dieser Temperatur das wässrige Reaktionsgemisch mit einer Base der Formel



worin M_2 die angegebenen Bedeutungen hat, auf einen pH-Wert von 5 bis 7 einstellt.

Vorzugsweise werden je 2 bis 75, vor allem 5 bis 40 und insbesondere 10 bis 25 Mol der Ausgangsmo-
nomenen (5), (6) und gegebenenfalls (7) pro Mol bzw. pro Äquivalent der Ausgangsverbindungen der Formeln
(8) bzw. (9) vorgelegt, wobei in der Regel zuerst die Komponente (5) und dann die Komponente (6) und ge-
gebenenfalls (7) eingesetzt werden, um eine Homopolymerisation der im allgemeinen reaktiveren Komponente
(6) zu vermeiden, dann den vorgelegten Monomeren kleine Mengen (z. B. 1/20 bis 1/5 der Totalmenge an Aus-
gangsverbindungen der Formeln (5) bis (9) eines Polymerisationskatalysators, wie Azoisobutyronitril oder vor-
zugsweise Peroxyde, wie Benzoylperoxyd oder insbesondere Ammoniumperoxodisulfat (d. h. der Verbindung
der Formel $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) der wässrigen Lösung der Ausgangsverbindungen portionsweise, z. B. in 8 bis 12 Por-
tionen zugesetzt, oder innerhalb von 5 bis 8 Stunden kontinuierlich zudosiert, wobei eine exotherme Polyme-

risationsreaktion einsetzt. Vorteilhafterweise wird das Reaktionsgemisch so gekühlt, dass die Temperatur von 70 °C, insbesondere 40 °C nicht überschritten wird. Bei bevorzugten Temperaturen von 50 bis 55 °C ist die Polymerisation in der Regel 4 bis 6 Stunden nach der Katalysatorzugabe beendet. Nach beendeter Polymerisation wird das Reaktionsgemisch durch Zugabe der Verbindung der Formel (10) unter Kühlen, so dass die vorstehend angegebene Temperatur nicht überschritten wird, auf einen zweckmässigen pH-Wert von etwa 5 bis 7, insbesondere 6,1 bis 6,3 eingestellt, wobei eine wässrige, gelartige Lösung des Copolymers erhalten wird. Nach der Zugabe der Verbindung der Formel (10) kann nötigenfalls das Reaktionsgemisch zur vollständigen Entfernung von gegebenenfalls nicht polymerisierten Ausgangsverbindungen, insbesondere von Monomeren der Formel (5), während 6 bis 10 Stunden unter vermindertem Druck (-10 bis -1 bar) bei 60 bis 80 °C gehalten werden.

So werden z. B. zur Herstellung eines Terpolymers, das Strukturelemente der Formeln (1.2), (2.1), (3.1) und gegebenenfalls (4.1) aufweist, Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsulfid oder -hydrogensulfid als Beispiele spezifischer Vertreter der Ausgangsverbindungen der Formel (8) oder (9), Acrylnitril, Methacrylnitril, Äthylacrylnitril, Methylacrylate, Äthylacrylat, Methylmethacrylat, Äthylmethacrylat, Hydroxyäthylacrylat, Hydroxyäthylmethacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Methoxyäthylacrylat, Vinylacetat, Vinylpropionat, N-Methylacrylamid, N-Äthylacrylamid, N-Methylolacrylamid, N-Isopropylacrylamid oder N-Isooctylacrylamid als Beispiele spezifischer Vertreter des Monomers der Formel (5), Acrylsäure, Methacrylsäure oder α -Äthylacrylsäure als Beispiele spezifischer Vertreter des Monomers der Formel (6) und Acrylamid, Methacrylamid, Vinylmethyläther oder Allylalkohol als Beispiele spezifischer Vertreter des Monomers der Formel (7) miteinander mischpolymerisiert und anschliessend mit Natriumhydroxyd, Kaliumhydroxyd oder Ammoniak als Beispiele spezifischer Vertreter der Base der Formel (10) neutralisiert.

Beim Nachgerben von chromgegerbtem Leder geht man nach an sich bekannten Methoden zweckmässig so vor, dass man das Leder mit einer wässrigen Lösung, die mindestens ein Oligomer der vorstehend angegebenen Art enthält, behandelt, das so gegerbte Material gegebenenfalls nachspült, und in der Regel anschliessend fettet und trocknet. Wenn erwünscht, kann vor oder nach der Fettung, jedoch vorzugsweise vor der Fettung eine Färbung durchgeführt werden, sofern das eingesetzte nachzugerbende Leder nicht bereits gefärbt ist. In der Regel werden auf 100 Gewichtsteile Leder 100 bis 200, vorzugsweise 150 bis 200 Gewichtsteile Wasser und 2 bis 50, insbesondere 5 bis 10 Gewichtsteile, berechnet auf Trockensubstanz, mindestens einer der Oligomeren der angegebenen Art eingesetzt.

Bevorzugte wässrige Lösungen zur Durchführung des Nachgerbeverfahrens enthalten indessen vorzugsweise 1 bis 10, insbesondere 2 bis 5 Gewichtsprozent des Oligomeren als Gerbstoff.

Im allgemeinen wird das Leder mit der wässrigen Lösung, die das Oligomer enthält, während 1 bis 4 Stunden bei 10 °C bis 50 °C, vorzugsweise 10 °C bis 30 °C behandelt. Sofern eine Färbung des ungefärbten Leders mit handelsüblichen Lederfarbstoffen, z. B. Säure- oder Metallkomplexfarbstoffen vorgenommen wird, wird der Farbstoff zweckmässigerweise unmittelbar nach dem Nachgerben durch Zusatz des Farbstoffes der angegebenen Art in die Gerbeflotte eingesetzt, so dass in diesem Falle die Nachspülung in der Regel entfällt. Falls hingegen das Leder nicht gefärbt wird, ist es vorteilhaft, das Leder nach dem Nachgerben einer kurzen, z. B. 15 bis 30-minütigen Spülung mit Wasser bei 10 °C bis 50 °C, vorzugsweise 10 °C bis 30 °C zu unterwerfen. Anschliessend wird das nachgegerbte, gegebenenfalls gefärbte Leder mit einem üblichen, vorzugsweise lichtechten Fettungsmittel auf der Basis von z. B. sulfoniertem Spermöl oder Klauenöl gefettet. Diese Fettung wird z. B. bei 30 °C bis 80 °C während etwa 30 bis 90 Minuten durchgeführt. Nach dem Trocknen bei etwa 30 °C bis 80 °C erhält man ein Leder, welches eine ausgezeichnete Lichtechtheit, einen feinen kompakten, glatten Narben und insbesondere einen weichen Griff aufweist. Bei ungefärbtem Leder kann zudem ein sehr helles Leder erhalten werden. Speziell auf ungefärbtem Chromleder ist die bei der Nachgerbung erzielte, starke Bleichwirkung besonders vorteilhaft. Zudem weisen die als Gerbstoffe erfindungsgemäss verwendeten Oligomere eine ausgezeichnete Kompatibilität mit anderen handelsüblichen Gerbstoffen, z. B. vegetabilischen Gerbstoffen oder synthetischen Nachgerbstoffen auf, so dass letztere zusammen mit den Oligomeren eingesetzt werden können.

Als chromgegerbtes Leder, das erfindungsgemäss nachgegerbt werden kann, eignen sich vor allem die sogenannten « wet blue »-Leder, wobei alle Lederarten, z. B. Kalbs-, Rind-, Ziegen- oder Schafslleder in Betracht fallen und das chromgegerbte Leder vor dem erfindungsgemässen Nachgerben in der Regel wie üblich mit z. B. Formiaten oder Bicarbonaten neutralisiert wird.

Die Prozente und Teile in den nachfolgenden Beispielen sind Gewichtseinheiten.

Herstellungsvorschriften für Oligomere

Vorschrift A : Eine Lösung von 165,3 Teilen Acrylsäure (2,29 Mol), 122,0 Teilen Acrylnitril (2,29 Mol) und 39,8 Teilen einer 40 %-igen, wässrigen Natriumhydrogensulfid-Lösung (0,153 Mol) in 280 Teilen entionisiertem

Wasser wird auf 29 °C geheizt. In diese Lösung werden 10mal jede 1/4 Stunde jeweils 0,96 Teile (d. h. insgesamt 9,6 Teile innerhalb von 2 1/2 Stunden) einer 1 %-igen, wässrigen Ammoniumperoxodisulfat-Lösung zugegeben, wobei das Reaktionsgemisch so gekühlt wird, dass es sich nach jeder Zugabe auf höchstens 34 °C erwärmt. Die so erhaltene, weisse Emulsion wird alsdann mit 96 Teilen entionisiertem Wasser verdünnt. Anschliessend wird das Reaktionsgemisch auf 20 °C abgekühlt und 7 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Nach dieser Zeit wird das Reaktionsgemisch zur Entfernung von nicht-umgesetzten Acrylnitrilanteilen während 2 Stunden unter vermindertem Druck und inerte Stickstoffatmosphäre gehalten. Danach wird die Emulsion mit 287,3 Teilen einer 30 %-igen, wässrigen Natriumhydroxyd-Lösung (2,15 Mol) auf einen pH-Wert von 6 gestellt, wobei das Reaktionsgemisch so gekühlt wird, dass sich dessen Temperatur nicht über 40 °C erhöht. Nach dem Kühlen des Reaktionsgemisches auf 20 °C erhält man 1000 Teile einer hellgelben, gelartigen, klaren, wässrigen Lösung, die 34 % eines Oligomers enthält, das etwa 15 Strukturelemente der Formel (1.4), etwa 15 Strukturelemente der Formel (2.2) und Spuren des Strukturelementes der Formel -SO₃Na aufweist.

Vorschrift B: Man verfährt wie in Vorschrift A angegeben, setzt jedoch eine Lösung aus 185,9 Teilen Acrylsäure (2,58 Mol), 64,7 Teilen Acrylnitril (1,22 Mol) und 19,8 Teilen der 40 %igen Natriumhydrogensulfid-Lösung (0,076 Mol) in 69,8 Teilen Wasser ein, die mit insgesamt 19,8 Teilen der Ammoniumperoxodisulfat-Lösung in 10 Portionen, und nach der Verdünnung mit 96 Teilen Wasser, mit 344 Teilen der Natriumhydroxyd-Lösung (2,58 Mol) versetzt wird. Man erhält 1000 Teile einer hellgelben, gelartigen, klaren, wässrigen Lösung, die 31 % eines Oligomers enthält, das etwa 16 Strukturelemente der Formel (1.4), etwa 34 Strukturelemente der Formel (2.2) und Spuren des Strukturelementes der Formel -SO₃Na aufweist.

Vorschrift C: Man verfährt wie in Vorschrift A angegeben, setzt jedoch eine Lösung aus 185 Teilen Acrylsäure (2,56 Mol), 34 Teilen Acrylnitril (0,64 Mol) und 55,6 Teilen der Natriumhydrogensulfid-Lösung (0,214 Mol) in 257 Teilen Wasser ein, die mit insgesamt 10,7 Teilen der Ammoniumperoxodisulfat-Lösung in 10 Portionen und, nach der Verdünnung mit 116,4 Teilen Wasser, mit 341,3 Teilen der Natriumhydroxyd-Lösung (2,56 Mol) versetzt wird. Man erhält 1 000 Teile einer hellgelben, gelartigen, klaren, wässrigen Lösung, die 28 % eines Oligomers enthält, das etwa 3 Strukturelemente der Formel (1.4), etwa 12 Strukturelemente der Formel (2.2) und Spuren des Strukturelementes der Formel -SO₃Na aufweist.

Verfahren D: Man verfährt wie in Vorschrift A angegeben, setzt jedoch eine Lösung aus 138,3 Teilen Acrylsäure (1,92 Mol), 127,3 Teilen Acrylnitril (2,4 Mol), 34,1 Teilen Acrylamid (0,48 Mol) und 41,6 Teilen der Natriumhydrogensulfid-Lösung (0,16 Mol) in 298,4 Teilen Wasser ein, die mit insgesamt 11,4 Teilen der Ammoniumperoxodisulfat-Lösung in 10 Portionen und, nach der Verdünnung mit 92,9 Teilen Wasser, mit 256 Teilen der Natriumhydroxyd-Lösung (1,92 Mol) versetzt wird. Man erhält 1000 Teile einer hellgelben, gelartigen, klaren, wässrigen Lösung, die 34 % eines Oligomers enthält, das etwa 3 Strukturelemente der Formel (3.2), etwa 15 Strukturelemente der Formel (1.4), etwa 12 Strukturelemente der Formel (2.2) und Spuren des Strukturelementes der Formel -SO₃Na aufweist.

Vorschrift E: Man verfährt wie in Vorschrift A angegeben, setzt jedoch eine Emulsion aus 211 Teilen Acrylsäure (2,92 Mol), 141,5 Teilen Vinylacetat (1,64 Mol) und 43 Teilen der 40 %-igen Natriumhydrogensulfid-Lösung (0,165 Mol) in 80 ml Wasser ein, die bei 50 °C mit insgesamt 1,5 Teilen Ammoniumperoxodisulfat in 25 ml Wasser gelöst in 10 Portionen und, nach der Verdünnung mit 155 Teilen Wasser, mit 320 Teilen der Natriumhydroxyd-Lösung (2,4 Mol) versetzt wird. Man erhält 1 000 Teile einer hellgelben gelartigen wässrigen Lösung, die 40 % eines Oligomers enthält, das etwa 10 Strukturelemente der Formel (1.3), worin X₄-COOCH₃ und Z₄ Wasserstoff bedeuten, etwa 18 Strukturelemente der Formel (2.2) und Spuren des Strukturelementes der Formel -SO₃Na aufweist.

Vorschrift G: Man verfährt wie in Vorschrift A angegeben, setzt jedoch eine Lösung aus 128,4 Teilen Acrylsäure (1,78 Mol), 144,2 Teilen Methacrylsäurehydroxypropylester (1 Mol) und 47,4 Teilen einer 25 %igen, wässrigen Kaliumhydrogensulfid-Lösung (0,1 Mol) in 100 Teilen Wasser ein, die mit insgesamt 10 Teilen der Ammoniumperoxodisulfat-Lösung in 10 Portionen bei 60 °C und, nach der Verdünnung mit 351,5 Teilen Wasser, mit 218,5 Teilen der Natriumhydroxyd-Lösung (1,63 Mol) versetzt wird. Man erhält 1 000 Teile einer leicht gelblichen, gelartigen, klaren, wässrigen Lösung, die 31 % eines Oligomers enthält, das etwa 12 Strukturelemente der Formel (1.3), worin X₁-COOC₃H₆OH und Z₄ Methyl bedeuten, etwa 22 Strukturelemente der Formel (2.2) und Spuren des Strukturelementes der Formel -SO₃Na aufweist.

Vorschrift H: Man verfährt wie in Vorschrift A angegeben, setzt jedoch eine Lösung aus 73,6 Teilen Acrylsäure-2-äthoxyäthylester (0,51 Mol), 93,8 Teilen Acrylsäure (1,30 Mol) und 33,6 Teilen einer 25 %igen, wässrigen Kaliumhydrogensulfid-Lösung (0,07 Mol) in 60 Teilen Wasser ein, die mit insgesamt 5 Teilen der Ammoniumperoxodisulfat-Lösung in 5 Portionen bei 60 °C und, nach der Verdünnung mit 565,8 Teilen Wasser, mit 168,2 Teilen der Natriumhydroxyd-Lösung (1,26 Mol) versetzt wird.

Man erhält 1 000 Teile einer klaren, wässrigen Lösung, die 20 % eines Oligomers enthält, das etwa 7,3 Strukturelemente der Formel (1), worin X₁-COOR₁, R₁ 2-Aethoxyäthyl und Z₁ Wasserstoff bedeuten, etwa 18,5 Strukturelemente der Formel (2.2) und Spuren des Strukturelementes der Formel -SO₃Na aufweist.

Vorschrift I: Man verfährt wie in Vorschrift A angegeben, setzt jedoch eine Lösung aus 130,7 Teilen Acrylsäure (1,81 Mol), 120,3 Teilen Acrylnitril (2,26 Mol), 26,3 Teilen Allyalkohol (0,40 Mol) und 72,6 Teilen einer 25 %igen, wässrigen Kaliumhydrogensulfit-Lösung (0,15 Mol) in 283,5 Teilen Wasserein, die mit insgesamt 37,8 Teilen einer Ammoniumperoxodisulfat-Lösung in 5 Portionen und, nach der Verdünnung mit 87 Teilen

Wasser, mit 241,8 Teilen der Natriumhydroxyd-Lösung (1,81 Mol) versetzt wird. Man erhält 1 000 Teile einer hellgelben, gelartigen, klaren, wässrigen Lösung, die 32 % eines Oligomers enthält, das etwa 2,6 Strukturelemente der Formel (3.1), worin Y_4-CH_2OH und Z_6 Wasserstoff sind, etwa 15 Strukturelemente der Formel (1.4); etwa 12 Strukturelemente der Formel (2.2), und Spuren des Strukturelementes der Formel $-SO_3Na$ aufweist.

Vorschrift J: Man verfährt wie in Vorschrift A angegeben, setzt jedoch eine Lösung aus 133 Teilen Acrylsäure (1,84 Mol) 149,4 Teilen Methylacrylsäurehydroxypropylester (1,03 Mol) und 49 Teilen einer 25 %igen, wässrigen Kaliumhydrogensulfit-Lösung (0,10 Mol) in 98,4 Teilen Wasser ein, die mit insgesamt 12,2 Teilen der Ammoniumperoxodisulfat-Lösung in 10 Portionen bei 40 °C und, nach der Verdünnung mit 461,7 Teilen Wasser, mit 96,3 Teilen einer 30 %igen, wässrigen Ammoniak-Lösung (1,7 Mol) versetzt wird. Man erhält 1 000 Teile einer gelblichen, gelartigen, klaren, wässrigen Lösung, die 31 % eines Oligomers enthält, das etwa 10 Strukturelemente der Formel (1.3), worin $X_4-COOC_3H_6OH$ und Z_4 Methyl bedeuten, etwa 18 Strukturelemente der Formel (2.1), worin Z_5 Wasserstoff, Y_3-COOM_4 und M_4 ein Ammoniumkation bedeuten und Spuren des Strukturelementes der Formel $-SO_3NH_4$ aufweist.

Beispiel 1

100 Teile eines auf übliche Art und Weise neutralisierten chromgegerbten Kalbsleders werden mit einer Lösung aus 200 Teilen Wasser und 5 Teilen, berechnet auf Trockensubstanz, des Oligomers gemäss Vorschrift A während 1 1/2 Stunden bei 30 °C nachbehandelt. Nach kurzem Spülen wird das nachbehandelte Leder wie üblich mit 4 bis 6 Teilen eines lichtechten Fettungsmittels auf der Basis von sulfoniertem Spermlöl gefettet und anschliessend getrocknet.

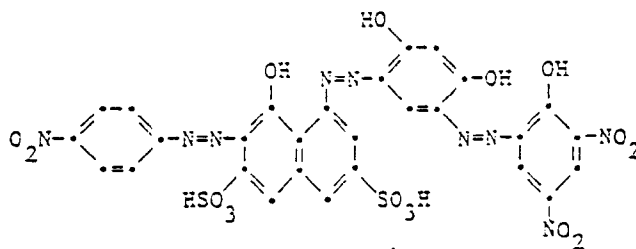
Man erhält ein Leder von heller Farbe, ausgezeichneter Lichtecktheit, mit einem weichen vollen Griff und mit einem feinen Narbenbild.

Beispiel 2

100 Teile chromgegerbtes Schafslleder werden mit 200 Teilen Wasser von 40 °C versetzt. Hierauf werden zur Flotte 10 Teile, berechnet auf Trockensubstanz, eines Oligomers gemäss Vorschrift B hinzugefügt und während 2 Stunden bei 40 °C auf das Leder einwirken gelassen. Nach dem Spülen wird das behandelte Leder mit ca. 5 Teilen eines üblichen Fettungsmittels gefettet und anschliessend getrocknet. Man erhält ein volles, geschmeidiges Leder mit einem geschlossenen, fest haftendem Narben. Dies trifft auch zu beim Ersatz von 10 Teilen des Oligomers gemäss Vorschrift B durch 10 Teile des Oligomers gemäss Vorschrift C.

Beispiel 3

100 g chromgares, gefalztes Rindsleder wird im Fass in 200 Teilen Flotte auf bekannte Weise soweit neutralisiert, dass der pH-Wert des Leders im Schnitt unter 4 bleibt. Anschliessend wird das Bad mit 6 Teilen, berechnet auf Trockensubstanz, des Terpolymers gemäss Vorschrift D versetzt und das neutralisierte Leder während 2 Stunden bei 45 °C behandelt. In frischer Flotte (300 Teile), enthaltend 1 Teil Farbstoff der Formel



wird das Leder bei 60 °C während 30 Minuten gefärbt. Nach dem Absäuern mit 1 Teil 85 %iger Ameisensäure während 30 Minuten bei 50 °C werden in das ausgezogene Färbbad 3 Teile sulfatiertes Klauenöl gegeben und das Rindsleder während 60 Minuten bei 60 °C gefettet. Das Leder wird nun ausgereckt und getrocknet. Nach dem Stollen erhält man ein Leder von guter Fülle mit weichem Griff, kompakten, feinem Narben und ega-

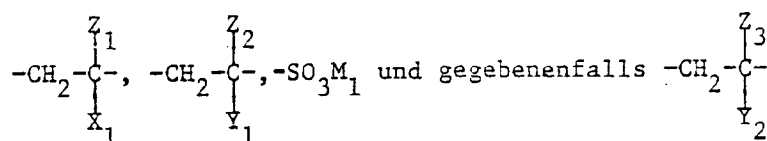
ler, intensiver brauner Färbung. Dies trifft auch zu beim Ersatz von 6 Teilen des Terpolymers gemäss Vorschrift D durch 6 Teile des Terpolymers gemäss Vorschrift E, durch 6 Teile des Copolymers gemäss Vorschrift G, durch 6 Teile des Copolymers gemäss Vorschrift H, durch 6 Teile des Terpolymers gemäss Vorschrift I oder durch 6 Teile des Copolymers gemäss Vorschrift J.

5

Patentansprüche

1. Verfahren zum Nachgerben von chromgegerbtem gegebenenfalls gefärbtem Leder, bei welchem man das Leder mit einer wässrigen Lösung behandelt, die als Gerbstoff eine Acrylverbindung enthält, dadurch gekennzeichnet, dass man als Gerbstoff ein Oligomer verwendet, dessen durchschnittliches Molekulargewicht höchstens 14000 beträgt, wobei das Oligomer unter Einsatz von Sulfiten oder Hydrogensulfiten hergestellt worden ist und Strukturelemente der Formeln

15



20

aufweist, worin X_1 -CN, $-\text{COOR}_1$, $-\text{OOCR}_2$ oder $-\text{CONHR}_3$, Y_1 -COOH oder $-\text{COOM}_2$, Y_2 -CONH₂, $-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{OCH}_3$ oder $-\text{OC}_2\text{H}_5$, Z_1 , Z_2 und Z_3 je Wasserstoff, Methyl oder Aethyl, M_1 und M_2 je ein Amin-, Ammonium- oder Alkalimetall-Kation und R_1 , R_2 und R_3 je Alkyl, Hydroxyalkyl oder Alkoxyalkyl mit insgesamt höchstens 8 Kohlenstoffatomen bedeuten, und das behandelte Leder fettet und trocknet, wobei vor oder nach dem Fetten das behandelte Leder gegebenenfalls noch gefärbt wird.

25

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Gerbstoff ein Oligomer verwendet, welches je 2 bis 75 Strukturelemente der Formeln

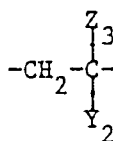
30



35

und 0 bis 25 Strukturelemente der Formel

40

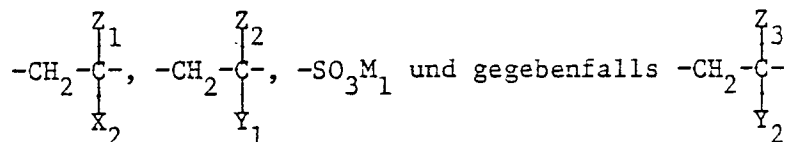


aufweist, worin X_1 , Y_1 , Y_2 , Z_1 , Z_2 und Z_3 je die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben.

45

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Gerbstoff ein Oligomer verwendet, welches Strukturelemente der Formeln

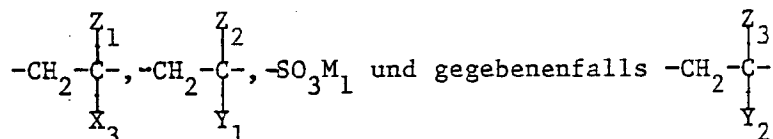
50



aufweist, worin X_2 -CN, $-\text{COOR}_4$, $-\text{OOCR}_5$ oder $-\text{CONHR}_6$, R_4 Alkyl, Hydroxyalkyl oder Methoxyalkyl mit insgesamt höchstens 4 Kohlenstoffatomen, R_5 Methyl oder Aethyl und R_6 Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder Hydroxyalkyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen bedeuten und M_1 , Y_1 , Y_2 , Z_1 , Z_2 und Z_3 je die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben.

55

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass man als Gerbstoff ein Oligomer verwendet, welches Strukturelemente der Formeln

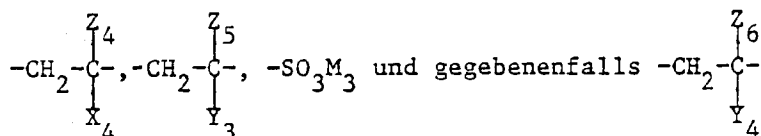


5

aufweist, worin X_3 -CN, $-\text{COOCH}_3$, $-\text{COOC}_2\text{H}_5$, $-\text{COOC}_2\text{H}_4\text{OH}$, $-\text{COOC}_3\text{H}_6\text{OH}$, $-\text{COOC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3$, $-\text{OOCCH}_3$, $-\text{OOC}_2\text{H}_5$, $-\text{CONHCH}_3$, $-\text{CONHC}_2\text{H}_5$, $-\text{CONHCH}_2\text{OH}$, $-\text{CONHC}_3\text{H}_7$ oder $-\text{CONHC}_8\text{H}_{17}$ bedeutet und M_1 , Y_1 , Y_2 , Z_1 , Z_2 und Z_3 je die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben.

10

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass man als Gerbstoff ein Oligomer verwendet, welches Strukturelemente der Formeln



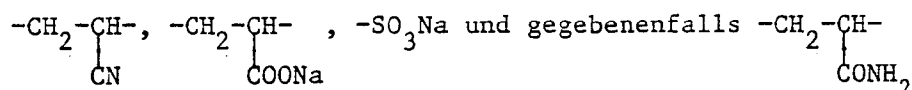
15

aufweist, worin X_4 -CN, $-\text{COOCH}_3$, $-\text{COOC}_2\text{H}_5$, $-\text{COOC}_2\text{H}_4\text{OH}$, $-\text{COOC}_3\text{H}_6\text{OH}$, $-\text{OOCCH}_3$, $-\text{OOC}_2\text{H}_5$, $-\text{CONHCH}_3$, $-\text{CONHC}_2\text{H}_5$, $-\text{CONHC}_3\text{H}_7$ und $-\text{CONHC}_8\text{H}_{17}$, Y_3 -COOH oder $-\text{COOM}_4$, Y_4 -CONH₂, $-\text{CH}_2\text{OH}$ oder $-\text{OCH}_3$, M_3 und M_4 je ein Natrium-, Kalium-, oder Ammoniumkation und Z_4 , Z_5 und Z_6 je Wasserstoff oder Methyl bedeuten.

20

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass man als Gerbstoff ein Oligomer verwendet, welches Strukturelemente der Formeln

25



30

aufweist.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man auf 100 Gewichtsteile Leder 2 bis 50 Gewichtsteile, bezogen auf Trockensubstanz, des Oligomeren als Gerbstoff einsetzt.

35

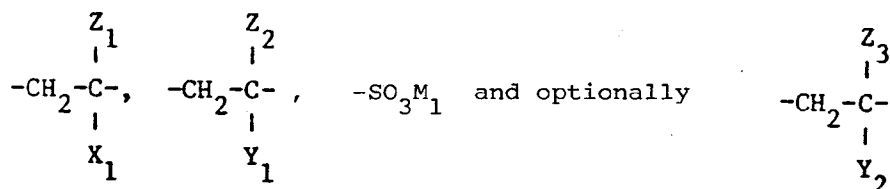
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man das Leder mit der wässrigen Lösung, die das Oligomer als Gerbstoff enthält, während 1 bis 4 Stunden bei 10 bis 50° C behandelt und das so behandelte Leder entweder spült, fettet und trocknet oder färbt, fettet und trocknet.

Claims

40

1. A process for retanning chrome-tanned dyed or undyed leather, in which said leather is treated with an aqueous solution that contains an acrylic compound as tanning agent, which process comprises using as tanning agent an oligomer having an average molecular weight of not more than 14,000, and which has been prepared by using sulfites or hydrogen sulfites and which contains structural units of formulae

45

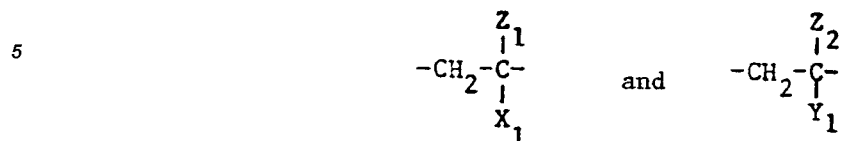


50

wherein X_1 is $-\text{CN}$, $-\text{COOR}_1$, $-\text{OOCR}_2$ or $-\text{CONHR}_3$, Y_1 is $-\text{COOH}$ or $-\text{COOM}_2$, Y_2 is $-\text{CONH}_2$, $-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{OCH}_3$ or $-\text{OC}_2\text{H}_5$, each of Z_1 , Z_2 and Z_3 is hydrogen, methyl or ethyl, each of M_1 and M_2 is an amine cation, an ammonium cation or an alkali metal cation, and each of R_1 , R_2 and R_3 is alkyl, hydroxyalkyl or alkoxyalkyl containing a total of not more than 8 carbon atoms, fatliquoring the treated leather and drying it, and, if appropriate, additionally dyeing said treated leather before or after it has been fatliquored.

55

2. A process according to claim 1, which comprises using as tanning agent an oligomer which contains 2 to 75 structural units of each of formulae

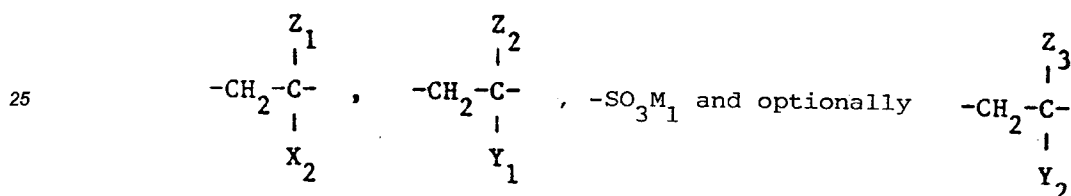


10 and 0 to 25 structural units of formulae



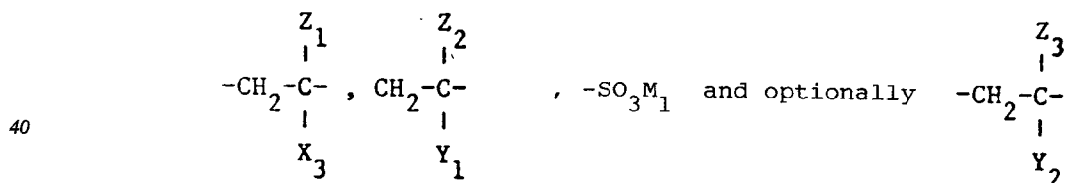
wherein X_1 , Y_1 , Y_2 , Z_1 , Z_2 and Z_3 each have the meanings assigned to them in claim 1.

3. A process according to claim 1, which comprises using as tanning agent an oligomer which contains structural units of formulae



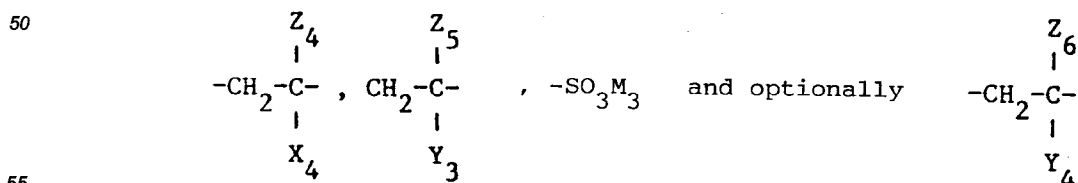
30 wherein X_2 is $-CN$, $-COOR_4$, $-OOCR_5$ or $-CONHR_6$, R_4 is alkyl, hydroxyalkyl or methoxyalkyl containing altogether at most 4 carbon atoms, R_6 is methyl or ethyl, R_6 is alkyl of 1 to 8 carbon atom or hydroxyalkyl of 1 or 2 carbon atoms, and M_1 , Y_1 , Y_2 , Z_1 , Z_2 and Z_3 each have the meanings assigned to them in claim 1.

4. A process according to claim 3, which comprises using as tanning agent an oligomer which contains structural units of formulae



45 wherein X_3 is $-CN$, $-COOCH_3$, $-COOC_2H_5$, $-COOC_2H_4OH$, $-COOC_3H_6OH$, $-COOC_2H_4OCH_3$, $-OOCCH_3$, $-OOC_2H_5$, $-CONHCH_3$, $-CONHC_2H_5$, $-CONHCH_2OH$, $-CONHC_3H_7$ or $-CONHC_8H_{17}$, and M_1 , Y_1 , Z_1 , Z_2 and Z_3 each have the meanings assigned to them in claim 1.

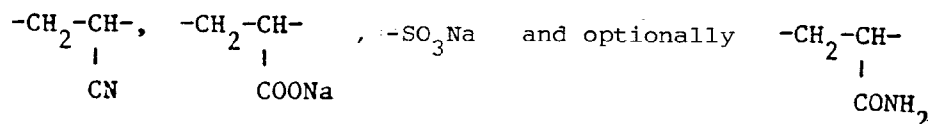
5. A process according to claim 4, which comprises using as tanning agent an oligomer which contains structural units of formulae



wherein X_4 is $-CN$, $-COOCH_3$, $-COOC_2H_5$, $-COOC_2H_4OH$, $-COOC_3H_6OH$, $-OOCCH_3$, $-OOC_2H_5$, $-CONHCH_3$, $-CONHC_2H_5$, $-CONHC_3H_7$ and $-CONHC_8H_{17}$, Y_3 is $-COOH$ or $-COOM_4$, Y_4 is $-CONH_2$, $-CH_2OH$ or $-OCH_3$, each

of M_3 and M_4 is a sodium cation, potassium cation or ammonium cation, and each of Z_4 , Z_5 and Z_6 is hydrogen or methyl.

6. A process according to claim 5, which comprises using as tanning agent an oligomer which contains structural units of formulae

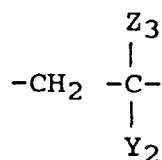
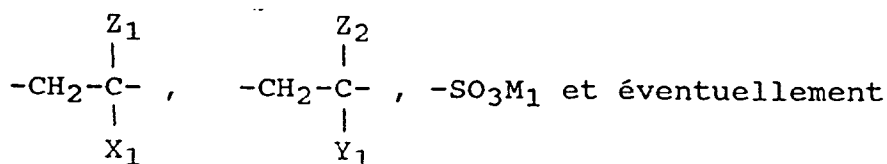


7. A process according to any one of claims 1 to 6, wherein 2 to 50 parts by weight, based on solids content, of oligomer as tanning agent are used per 100 parts by weight of leather.

8. A process according to any one of claims 1 to 7, wherein the leather is treated for 1 to 4 hours at 10° to 50°C with the aqueous solution containing the oligomer as tanning agent, and either the so treated leather is rinsed, fatliquored and dried, or the so treated leather is dyed, fatliquored and dried.

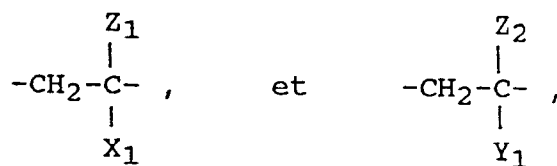
Revendications

1. Procédé pour le retannage de cuir tanné au chrome, éventuellement teint, dans lequel on traite le cuir avec une solution aqueuse qui contient en tant que matière tannante un composé acrylique, **caractérisé** en ce qu'on utilise en tant que matière tannante un oligomère dont la masse moléculaire moyenne est au plus égale à 14.000, l'oligomère ayant été préparé par utilisation de sulfites ou d'hydrogénosulfites, et présentant des éléments structuraux de formule

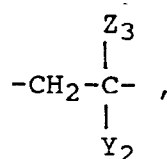


dans lesquelles X_1 est ---CN , ---COOR_1 , ---OOCR_2 ou ---CONHR_3 , Y_1 est ---COOH ou ---COOM_2 , Y_2 est ---CONH_2 , $\text{---CH}_2\text{OH}$, ---OCH_3 ou $\text{---OC}_2\text{H}_5$, Z_1 , Z_2 et Z_3 sont chacun l'hydrogène, le radical méthyle ou éthyle ; M_1 et M_2 sont chacun un cation amine, ammonium ou métal alcalin, et R_1 , R_2 et R_3 sont chacun un radical alkyle, hydroxyalkyle ou alcoxyalkyle ayant en tout au plus 8 atomes de carbone, et que le cuir traité est graissé et séché, le cuir traité étant encore éventuellement teint avant ou après le graissage.

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé** en ce qu'on utilise en tant que matière tannante un oligomère qui contient 2 à 75 de chacun des éléments structuraux de formules

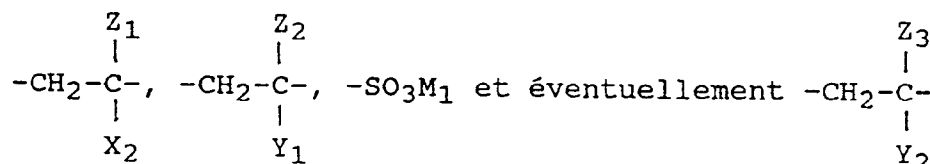


et 0 à 25 éléments structuraux de formule



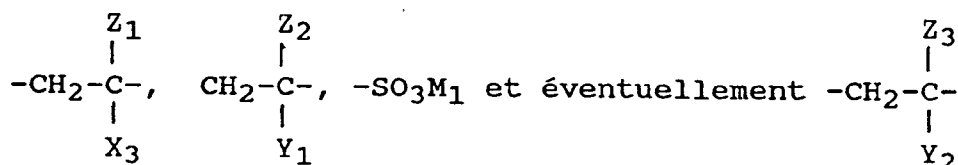
dans lesquelles X_1 , Y_1 , Y_2 , Z_1 , Z_2 et Z_3 ont chacun la signification donnée dans la revendication 1.

3. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé** en ce qu'on utilise en tant que matière tannante un oligomère contenant des éléments structuraux de formules



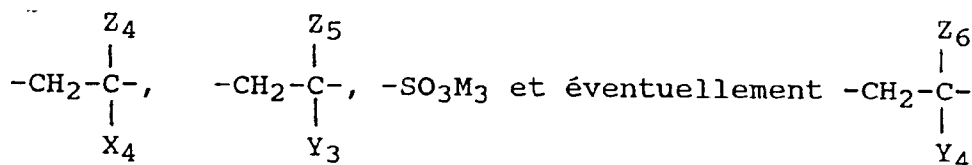
dans lesquelles X_2 est $-CN$, $-COOR_4$, $-OOCR_5$ ou $-CONHR_6$; R_4 est un radical alkyle, hydroxyalkyle ou méthoxyalkyle ayant en tout au plus 4 atomes de carbone, R_5 est le radical méthyle ou éthyle et R_6 est un radical alkyle ayant de 1 à 8 atomes de carbone ou hydroxyalkyle ayant 1 ou 2 atomes de carbone, et M_1 , Y_1 , Y_2 , Z_1 , Z_2 et Z_3 ont chacun les significations données dans la revendication 1.

4. Procédé selon la revendication 3, **caractérisé** en ce qu'on utilise en tant que matière tannante un oligomère contenant des éléments structuraux de formules



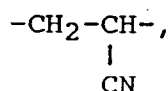
dans lesquelles X_3 est $-CN$, $-COOCH_3$, $-COOC_2H_5$, $-COOC_2H_4OH$, $-COOC_3H_6OH$, $-COOC_2H_4OCH_3$, $-OOCCH_3$, $-OOC_2H_5$, $-CONHCH_3$, $-CONHC_2H_5$, $-CONHCH_2OH$, $-CONHC_3H_7$, ou $-CONHC_8H_{17}$, et M_1 , Y_1 , Y_2 , Z_1 , Z_2 et Z_3 ont chacun les significations données dans la revendication 1.

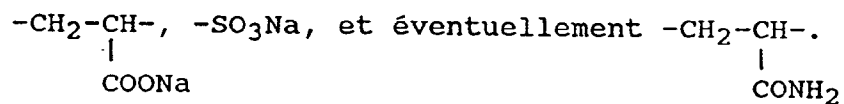
5. Procédé selon la revendication 4, **caractérisé** en ce qu'on utilise en tant que matière tannante un oligomère contenant des éléments structuraux de formules



dans lesquelles X_4 est $-CN$, $-COOCH_3$, $-COOC_2H_5$, $-COOC_2H_4OH$, $-COOC_3H_6OH$, $-OOCCH_3$, $-OOC_2H_5$, $-CONHCH_3$, $-CONHC_2H_5$, $-CONHC_3H_7$ ou $-CONHC_8H_{17}$, Y_3 est $-COOH$ ou $-COOM_4$, Y_4 est $-CONH_2$, $-CH_2OH$ ou $-OCH_3$, M_3 et M_4 sont chacun un cation sodium, potassium ou ammonium, et Z_4 , Z_5 et Z_6 sont chacun l'hydrogène ou le radical méthyle.

6. Procédé selon la revendication 5, **caractérisé** en ce qu'on utilise en tant que matière tannante un oligomère qui contient des éléments structuraux de formules





5

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, **caractérisé** en ce qu'on utilise en tant que matière tannante sur 100 parties en poids de cuir, 2 à 50 parties en poids, sur la base de l'extrait sec, de l'oligomère.

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, **caractérisé** en ce que le cuir est traité pendant 1 à 4 heures à 10 à 50°C par la solution aqueuse contenant l'oligomère en tant que matière tannante, et que le cuir ainsi traité ou bien est rincé, graissé et séché, ou bien est teint, graissé et séché.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55