

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 181 836
A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **85810512.5**

(22) Anmeldetag: **04.11.85**

(51) Int. Cl.⁴: **D 06 P 3/32**

D 06 P 1/673, D 06 P 5/02
D 06 P 1/642, C 14 C 11/00

(30) Priorität: **09.11.84 CH 5389/84**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
21.05.86 Patentblatt 86/21

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

(71) Anmelder: **CIBA-GEIGY AG**
Klybeckstrasse 141
CH-4002 Basel(CH)

(72) Erfinder: **Püntener, Alois, Dr.**
Pulverweg 13
CH-4310 Rheinfelden(CH)

(72) Erfinder: **Back, Gerhard, Dr.**
Hammerstrasse 5
D-7850 Lörrach(DE)

(72) Erfinder: **Koller, Josef**
Römerstrasse 22
CH-4153 Reinach(CH)

(54) **Verfahren zur Verbesserung der Lichtechtheit von Lederfärbungen.**

(57) Zur Verbesserung der Lichtechtheit von mit anionischen Farbstoffen gefärbtem Leder behandelt man das Leder vor, während oder nach der Färbung mit einer Verbindung des Nickels, Kobalts oder Kupfers.

EP 0 181 836 A1

CIBA-GEIGY AG
Basel (Schweiz)

1-15148/=

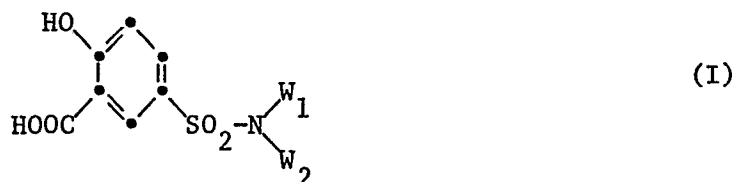
Verfahren zur Verbesserung der Lichtechtheit von Lederfärbungen

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Verbesserung der Lichtechtheit von mit anionischen Farbstoffen gefärbtem Leder, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man das Leder vor, während oder nach der Färbung mit einer Verbindung des Nickels, Kobalts oder Kupfers behandelt.

Als Verbindungen des Nickels, Kobalts oder Kupfers kommen z.B. Salze anorganischer oder organischer Säuren in Betracht sowie Verbindungen, welche die genannten Metalle in komplexierter Form enthalten. Auch Mischungen aus diesen Verbindungen sind geeignet.

Vorzugsweise kommen Verbindungen des Kupfers in Frage, z.B. die folgenden: Salze anorganischer Säuren, wie z.B. Kupferchlorid, -sulfat, -phosphat oder -nitrat; Salze organischer Säuren, wie z.B. Kupferacetat, -tartrat oder -salicylat, wobei auch Mischungen verschiedener Kupfersalze oder auch Mischungen aus einem Kupfersalz und einer weiteren Säure, z.B. Mischungen aus Kupferacetat und Salicylsäure, eingesetzt werden können.

Geeignet sind auch Kupfersalze von Salicylsäurederivaten oder Gemischen der oben angeführten Kupfersalze anorganischer oder organischer Säuren mit Salicylsäurederivaten. Brauchbare Salicylsäurederivate sind z.B. 2-Hydroxy-5-sulfobenzoessäure oder Verbindungen der Formel I



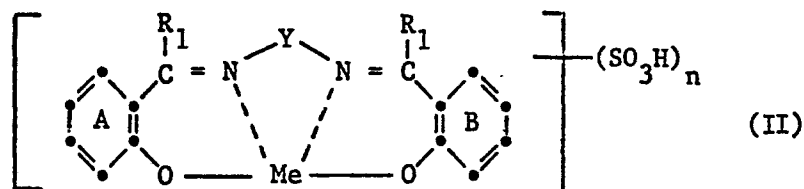
worin W_1 und W_2 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, Hydroxy-

C_1-C_4 -alkyl oder gegebenenfalls durch Sulfo oder Carboxy substituiertes Phenyl bedeuten.

Als Komplexverbindungen kommen z.B. gegebenenfalls sulfogruppenhaltige Kupfer-, Kobalt- oder Nickelkomplexe von Bisazomethinen, Acylhydrazonen, Semicarbazonen und Thiosemicarbazonen aromatischer Aldehyde oder Ketone in Frage.

Unter Bisazomethinen aromatischer Aldehyde und Ketone werden hier Schiff'sche Basen von aliphatischen oder aromatischen Diaminen verstanden, wobei die Aldehyde und Ketone in o-Stellung zum Formyl- bzw. Acylrest eine OH-Gruppe aufweisen. Die Bindung mit dem Metallatom erfolgt über diese beiden OH-Gruppen und die beiden Stickstoffatome im Bisazomethinteil. Es handelt sich demnach hier um vierzählige Liganden. Die Liganden enthalten vorzugsweise eine oder auch mehrere Sulfogruppen, die sich im Aldehyd- bzw. Ketonteil und/oder in der Bisazomethinbrücke befinden.

Zur Anwendung gelangen z.B. Bisazomethin-Metallkomplexe der Formel II



worin R_1 für Wasserstoff oder einen gegebenenfalls substituierten Alkyl- oder Arylrest steht, Y einen gegebenenfalls substituierten Alkylen- oder Arylenrest und Me Kupfer, Kobalt oder Nickel bedeutet und $n = 1$ bis 3 ist. Die Benzolringe A und B können ebenfalls und zwar unabhängig voneinander substituiert sein oder auch weitere ankondensierte Ringe aufweisen. Ausserdem können anstelle der Benzolringe A und B auch heterocyclische Ringe stehen.

Bezeichnet R_1 einen gegebenenfalls substituierten Alkylrest, so kommt vorzugsweise ein C_1 bis C_8 -Alkylrest, insbesondere ein C_1 bis C_4 -Alkyl-

rest in Betracht, der verzweigt oder unverzweigt und gegebenenfalls substituiert sein kann und zwar durch Halogen, wie Fluor, Chlor oder Brom, C_1 bis C_4 -Alkoxy, wie Methoxy oder Aethoxy, durch einen Phenyl- oder Carboxylrest, durch C_1 bis C_4 -Alkoxycarbonyl, wie z.B. den Acetylrest oder durch Hydroxy oder eine mono- oder dialkylierte Aminogruppe. Darüberhinaus kommt auch der Cyclohexylrest in Frage, der ebenfalls substituiert sein kann, wie beispielsweise durch C_1 bis C_4 -Alkyl oder C_1 bis C_4 -Alkoxy.

Bedeutet R_1 einen gegebenenfalls substituierten Arylrest, so kommt insbesondere ein Phenyl- oder Naphthylrest in Betracht, der substituiert sein kann durch C_1 - C_4 -Alkyl, wie Methyl, Aethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sek.-Butyl und tert.-Butyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, wie Methoxy, Aethoxy, Propoxy, Isopropoxy, Butoxy, Isobutoxy, sek.-Butoxy und tert.-Butoxy, Halogen, wie Fluor, Chlor und Brom, C_2 - C_5 -Alkanoylamino, wie Acetylamino, Propionylamino und Butyrylamino, Nitro, Cyano, Sulfo oder eine mono- oder dialkylierte Aminogruppe.

Bedeutet Y einen Alkylenrest, so handelt es sich vor allem um einen C_2 bis C_4 -Alkylenrest, insbesondere eine $-CH_2-CH_2-$ Brücke. In Frage kommt aber auch eine durch Sauerstoff oder insbesondere durch Stickstoff unterbrochene C_2 bis C_8 -Alkylenkette und zwar vor allem die $-(CH_2)_3-NH-(CH_2)_3-$ Brücke.

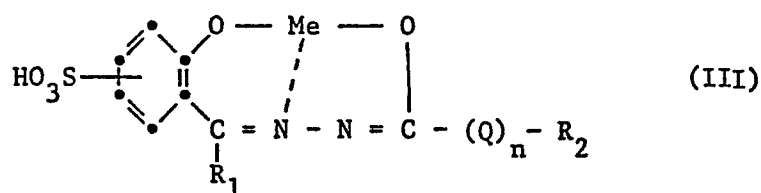
Bedeutet Y einen Arylenrest, so handelt es sich in erster Linie um einen Phenylenrest, insbesondere einen o-Phenylenrest. Dieser kann ebenfalls durch C_1 bis C_4 Alkyl oder C_1 bis C_4 Alkoxy substituiert sein.

Als Substituenten für die Benzolringe A und B kommen in Frage: C_1 bis C_4 Alkyl, C_1 bis C_4 Alkoxy, Halogen, wie Fluor, Chlor oder Brom, ferner die Cyano- oder Nitrogruppe.

Insbesondere gelangen im vorliegenden Verfahren die Kupferkomplexe der Formel I zur Anwendung, worin R_1 Wasserstoff bedeutet, Y die Aethylen- oder o-Phenylenbrücke bezeichnet und $n = 2$ ist, wobei sich die beiden

Sulfogruppen in den Benzolringen A und B befinden und hier vor allem die Komplexe, bei denen die Sulfogruppen jeweils p-ständig zum Sauerstoff angeordnet sind.

Bei den sulfogruppenhaltigen Kupfer-, Kobalt- und Nickelkomplexen von Acylhydrazonen aromatischer Aldehyde und Ketone handelt es sich in erster Linie um Komplexe der Formel III



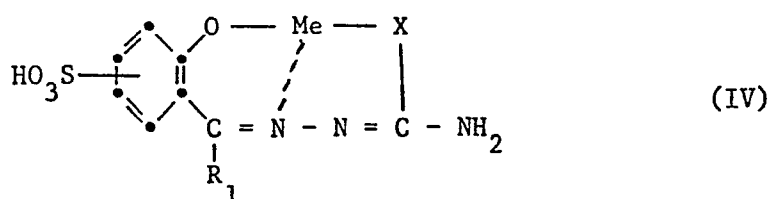
worin R_1 die vorstehend unter Formel II angegebene Bedeutung hat, Q Sauerstoff oder NH und n null oder 1 bedeutet, und R_2 für Wasserstoff oder einen gegebenenfalls substituierten Alkyl- oder Arylrest steht. Das Symbol Me bezeichnet wiederum Kupfer, Kobalt oder Nickel.

Bedeutet R_2 einen Alkylrest, so kann dieser verzweigt oder unverzweigt sein und hat eine Kettenlänge von vorzugsweise 1 bis 8, insbesondere 1 bis 4 C-Atomen. Als Substituenten kommen in Frage Halogen, wie Fluor, Chlor oder Brom, C_1 bis C_4 -Alkoxy, wie Methoxy oder Aethoxy, ferner Phenyl oder Carboxyl, C_1 bis C_4 -Alkoxycarbonyl, wie z.B. Acetyl oder Hydroxy, Mono- oder Dialkylamino.

Bedeutet R_2 einen gegebenenfalls substituierten Arylrest, so kommt insbesondere ein Phenyl- oder Naphthylrest in Betracht, der substituiert sein kann durch C_{1-4} -Alkyl, wie Methyl, Aethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sek.-Butyl und tert.-Butyl, C_{1-4} -Alkoxy, wie Methoxy, Aethoxy, Propoxy, Isopropoxy, Butoxy, Isobutoxy, sek.-Butoxy und tert.-Butoxy, Halogen, wie Fluor, Chlor und Brom, C_{2-5} -Alkanoylamino, wie Acetylamino, Propionylamino und Butyrylamino, Nitro, Cyano, Sulfo oder eine mono- oder dialkylierte Aminogruppe.

Bevorzugt gelangen solche Komplexe der Formel III zur Anwendung, in denen R_1 Wasserstoff und R_2 Wasserstoff, Methyl oder insbesondere den Phenylrest bedeutet und welche als Metall Kupfer enthalten, vor allem die Komplexe, bei denen sich die Sulfogruppe wiederum in p-Stellung zum Sauerstoff befindet.

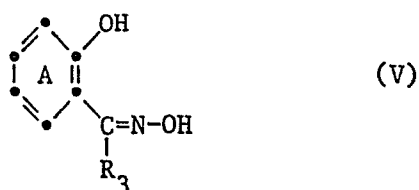
Unter Kupfer-, Kobalt- und Nickelkomplexen von Semicarbazonen bzw. Thiosemicarbazonen werden im vorliegenden in erster Linie Komplexe der Formel IV verstanden



worin R_1 die bereits im Zusammenhang mit der Formel I angegebene Bedeutung hat und X für Sauerstoff oder Schwefel steht. Me bezeichnet Kupfer, Kobalt oder Nickel.

Neben den Uebergangsmetallkomplexen der Formeln III und IV, deren Liganden sich von Sulfosalicylaldehyd oder den entsprechenden Phenylketonen ableiten, kommen z.B. auch solche in Frage, bei denen anstelle einkerniger, mehrkernige aromatische Aldehyde und Ketone, wie z.B. 2-Hydroxy-1-naphthaldehydsulfonsäuren zum Aufbau des Liganden eingesetzt wurden. Zudem wird darauf hingewiesen, dass die vierte Koordinationsstelle des Metallatoms in den Komplexen der Formeln III und IV durch z.B. Wasser als Neutralligand besetzt ist.

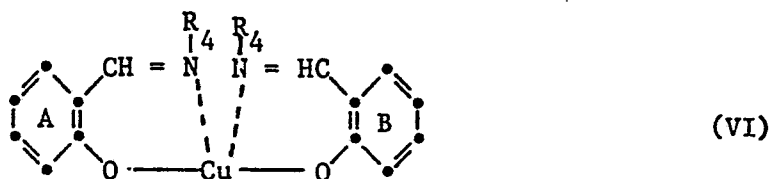
Ferner sind die Kupfer-, Kobalt- oder Nickelkomplexe von Verbindungen der Formel V



worin $R_3 = H, OH, \text{Alkyl oder Cycloalkyl}$ bedeutet und worin der Ring A gegebenenfalls weitere Substituenten, wie z.B. Sulfo- oder Sulfonamidgruppen enthalten kann, im erfindungsgemässen Verfahren verwendbar.

Geeignete Alkylreste sind solche mit 1 bis 4 C-Atomen. Geeignete Cycloalkylreste sind Cyclohexyl- und Methylcyclohexylreste. Geeignete Substituenten im Ring A sind z.B. Methyl, Methoxy oder Chlor. Vorzugsweise ist dieser Ring jedoch unsubstituiert.

Ausserdem sind für das erfindungsgemässe Verfahren Verbindungen der Formel VI geeignet,



worin $R_4 = C_1-C_{18}$ -Alkyl oder Cycloalkyl bedeutet und die Ringe A und B durch C_1-C_4 -Alkyl, Cycloalkyl, C_1-C_4 -Alkoxy, Halogen oder OH substituiert sein können oder auch weitere ankondensierte Ringe aufweisen können. Ausserdem können anstelle der Ringe A und B auch heterocyclische Ringe stehen.

Die genannten Komplexverbindungen, welche Sulfogruppen aufweisen, werden vorzugsweise als Alkali-, vor allem Natriumsalz, oder als Aminsatz eingesetzt.

Die bevorzugten Verbindungen für das erfindungsgemässe Verfahren sind Kupfer-II-chlorid, -sulfat, -nitrat oder -acetat sowie Mischungen dieser Salze mit Weinsäure oder Salicylsäure.

Die Metallverbindungen werden zweckmässigerweise aus wässrigem Bad appliziert und zwar in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.%, bezogen auf das Gewicht des Leders.

Die Behandlung mit der Metallverbindung kann vor, während oder nach der Färbung erfolgen. Bei der Verwendung von Salzen des Nickels, Kobalts oder Kupfers erfolgt vorzugsweise nach dem Färben und Spülen des Leders eine Nachbehandlung in einer frischen, wässrigen Flotte, enthaltend die Metallverbindung sowie gegebenenfalls Säuren und/oder Salze zur Einstellung eines bestimmten pH-Wertes.

Die Behandlung erfolgt z.B. bei einem pH-Wert zwischen 3 und 7 bei 20

bis 100 °C während etwa 10 bis 60 Minuten.

Die Färbungen des Leders können in herkömmlicher Weise mit den üblichen anionischen Lederfarbstoffen erzeugt werden.

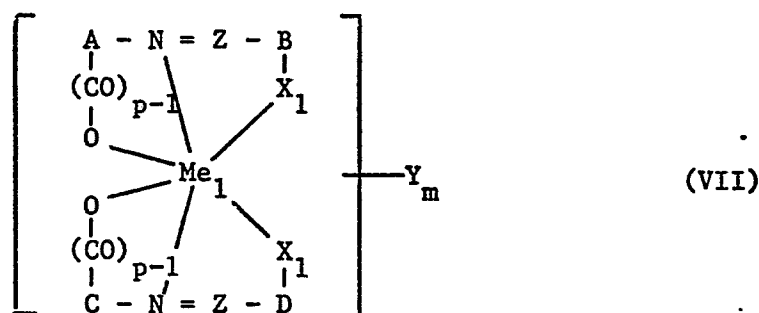
Bei den anionischen Farbstoffen handelt es sich beispielsweise um Salze schwermetallhaltiger oder metallfreier Mono-, Dis- oder Polyazofarbstoffe einschliesslich der Azomethin- und Formazanfarbstoffe sowie der Anthrachinon-, Xanthen-, Nitro-, Triphenylmethan-, Naphthochinonimin- und Phthalocyaninfarbstoffe. Der anionische Charakter dieser Farbstoffe kann durch Metallkomplexbildung allein und/oder durch saure, salzbildende Substituenten, wie Carbonsäuregruppen, Schwefelsäure- und Phosphonsäure-estergruppen, Phosphonsäuregruppen, Alkylsulfon-, Sulfonamido- oder Sulfonsäuregruppen bedingt sein. Bevorzugt sind die 1:1- oder 1:2-Metallkomplexfarbstoffe. Die 1:1-Metallkomplexfarbstoffe weisen vorzugsweise eine oder zwei Sulfonsäuregruppen auf. Als Metall enthalten sie ein Schwermetallatom wie z.B. Kupfer, Nickel, Eisen oder insbesondere Chrom.

Die 1:2-Metallkomplexfarbstoffe enthalten als Zentralatom ein Schwermetallatom wie z.B. ein Eisen-, Kobalt- oder insbesondere ein Chromatom. Mit dem Zentralatom sind zwei komplexbildende Komponenten verbunden, von denen mindestens eine ein Farbstoffmolekül ist, vorzugsweise jedoch beide Farbstoffmoleküle sind. Dabei können die beiden an der Komplexbildung beteiligten Farbstoffmoleküle gleich oder voneinander verschieden sein. Die 1:2-Metallkomplexfarbstoffe können z.B. zwei Azomethinmoleküle, einen Azo- und einen Azomethinfarbstoff oder zwei Azofarbstoffe enthalten, wobei diese Farbstoffe mit weiteren Arylazo- und/oder Arylazoarylenazogruppen substituiert sein können. Mit Aryl sind hier vor allem Benzol- oder Naphthalinreste gemeint, welche gegebenenfalls substituiert sein können, z.B. durch Nitro, Sulfo, Halogen, Alkyl oder Alkoxy. Die Azo- oder Azomethinfarbstoffmoleküle können wasserlöslichmachende Gruppen aufweisen wie z.B. Säureamid-, Alkylsulfonyl- oder die obengenannten sauren Gruppen. Bevorzugt sind 1:2-Kobalt- oder 1:2-Chromkomplexe von Monoazofarbstoffen, die Säureamid-, Alkylsulfonyl- oder Sulfonsäuregruppen aufweisen.

Bei den kationischen Farbstoffen handelt es sich um metallfreie oder metallhaltige Farbstoffe.

Diese Farbstoffe können verschiedenen Farbstoffklassen angehören. Insbesondere handelt es sich um Salze, beispielsweise Chloride, Sulfate, Oniumchloride oder Metallhalogenide, beispielsweise Zinkchloridsalze von Azofarbstoffen, wie Monoazofarbstoffen oder Hydrazonfarbstoffen, Anthrachinon-, Diphenylmethan-, Triphenylmethan-, Methin- oder Azomethinfarbstoffen, Ketonimin-, Cyanin-, Azin-, Oxazin- oder Thiazinfarbstoffen.

Besonders geeignete Farbstoffe entsprechen der Formel VII



worin

- Z unabhängig voneinander Stickstoff oder eine CH-Gruppe,
- A und C unabhängig voneinander je einen Rest der Benzol- oder Naphthalinreihe, welcher in o-Stellung zur Azo- oder Azomethingruppe eine Hydroxy- oder Carboxygruppe enthält,
- B und D unabhängig voneinander je den Rest einer Kupplungskomponente, wenn Z Stickstoff ist, wobei die Kupplungskomponente in o- bzw. α-Stellung zur Azogruppe die Gruppe X enthält, oder unabhängig voneinander den Rest eines o-Hydroxyaldehyds, wenn Z die CH-Gruppe darstellt,
- X₁ unabhängig voneinander je Sauerstoff oder eine Gruppe der Formel -NR₅-, worin R₅ Wasserstoff oder eine C₁-C₄-Alkylgruppe darstellt,
- Me₁ Chrom oder Kobalt,

- Y die SO_3H -, COOH -, PO_3H_2 - oder SO_2 -V-Gruppe, wobei V C_1 - C_4 -Alkyl, gegebenenfalls substituiert durch Halogen, Vinyl, Amino, N-Mono- oder N,N-Dialkylamino bedeutet,
- p 1 oder 2 und
- m eine ganze Zahl von 0 bis 6 bedeutet.

Als Farbstoffe der Formel VII kommen sowohl symmetrische als auch asymmetrische 1:2-Azo- oder 1:2-Azomethinkomplexe in Frage sowie 1:2-Komplexe, welche einen Azo- und einen Azomethinfarbstoff an das Metall gebunden enthalten.

Von den Farbstoffen der Formel VII werden vorzugsweise diejenigen verwendet, bei denen X Sauerstoff bedeutet.

Falls Farbstoffe der Formel VII mehrere Gruppen Y aufweisen, so können diese gleich oder verschieden sein. Vorzugsweise stellen jedoch alle Y SO_3H -Gruppen dar.

Ferner werden vorzugsweise solche Farbstoffe der Formel VII verwendet, bei denen p gleich 1 ist, sowie solche, bei denen m 1 bis 3, vorzugsweise 2, bedeutet.

Die Reste A und C können ausserdem durch Gruppen Y weitersubstituiert sein, insbesondere mit C_1 - C_4 -Alkyl oder -Alkoxy, Chlor oder Nitro.

Geeignete Diazokomponenten A und C sind z.B.: Anthranilsäure, 4- oder 5-Sulfoanthranilsäure, 2-Amino-1-hydroxybenzol, 4-Chlor- und 4,6-Dichlor-2-amino-1-hydroxybenzol, 4- oder 5-Nitro-2-amino-1-hydroxybenzol, 4-Chlor- und 4-Methyl-6-nitro-2-amino-1-hydroxybenzol, 6-Chlor-4-nitro-2-amino-1-hydroxybenzol, 4-Cyan-2-amino-1-hydroxybenzol, 4-Methoxy-2-amino-1-hydroxybenzol, 4-Methoxy-5-chlor-2-amino-1-hydro-

xybenzol, 4-Methyl-2-amino-1-hydroxybenzol, 4-Chlor-5-nitro-2-amino-1-hydroxybenzol, 3,4,6-Trichlor-2-amino-1-hydroxybenzol, 4,6-Dinitro-2-amino-1-hydroxybenzol, 2-Amino-1-hydroxybenzol-4- oder -5-sulfosäure, 4-Nitro-2-amino-1-hydroxybenzol-6-sulfosäure, 5-Nitro- oder 6-Nitro-2-amino-1-hydroxybenzol-4-sulfosäure, 6-Chlor-2-amino-1-hydroxybenzol-4-sulfosäure, 4-Chlor-2-amino-1-hydroxybenzol-6-sulfosäure, 1-Amino-2-hydroxy-naphthalin-4-sulfosäure, 1-Amino-2-hydroxy-6-nitronaphthalin-4-sulfosäure, oder 2-Amino-1-hydroxybenzol-4,6-disulfosäure, 1-Amino-2-hydroxybenzol-4-sulfonsäureamid, 4-Methylsulfonyl-2-amino-1-hydroxybenzol, 4-(2'-, 3'- oder 4'-Sulfo-phenylazo)-2-amino-1-hydroxybenzol, 4-(3'-Sulfonamidophenylazo)-2-amino-1-hydroxybenzol, 4-(4'-Phenylazophenylazo)-2-amino-1-hydroxybenzol, 1-Amino-2-hydroxy-5-sulfonsäureanthranilid oder 1-Amino-2-hydroxy-5-(2'-sulfo)-sulfonsäureanilid.

Vorzugsweise stellen A und C unabhängig voneinander jeweils den Rest eines 1-Hydroxy-2-aminobenzols dar, welcher gegebenenfalls ein- oder mehrmals durch gleiche oder verschiedene Substituenten aus der Reihe Nitro, Sulfo, Chlor, Methyl oder Methoxy substituiert ist, und insbesondere den Rest eines 1-Hydroxy-2-aminobenzols, der in 4- oder 5-Stellung eine Nitrogruppe trägt oder den Rest eines 1-Hydroxy-2-aminobenzols, der in 4-Stellung eine Nitrogruppe und in 6-Stellung eine Sulfogruppe trägt, oder den Rest eines 1-Hydroxy-2-aminobenzols, der in 4-Stellung eine Sulfogruppe und in 6-Stellung eine Nitrogruppe trägt.

Die Reste B bzw. D leiten sich vorzugsweise von folgenden Gruppen von Kuppelungskomponenten ab: gegebenenfalls durch niedermolekulares Alkyl oder Alkoxy, Amino oder Acylamino substituierte in o-Stellung kuppelnde Phenole, wobei Acylamino C_1-C_4 -Alkanoylamino-, C_1-C_4 -Alkylsulfonylamino-, C_1-C_4 -Alkoxy-carbonylamino-, Aroylamino- oder Arylsulfonylaminoreste bedeutet,

Resorcin, m-Phenylendiamin, gegebenenfalls in 4-Stellung substituiert durch Sulfo, Chlor, Methyl oder Methoxy, Naphthole, die gegebenenfalls mit C_1-C_4 -Alkyl oder Alkoxy, Chlor, Amino, Acylamino oder Sulfo substituiert sind, wobei Acylamino dieselbe Bedeutung hat, die vorne angegeben ist,

5-Pyrazolone oder 5-Aminopyrazole, die in 1-Stellung einen gegebenenfalls mit Chlor, Nitro, C_1-C_4 -Alkyl- oder Alkoxygruppen oder Sulfogruppen substituierten Phenyl- oder Naphthylrest besitzen und in 3-Stellung eine C_1-C_4 -Alkylgruppe, insbesondere eine Methylgruppe aufweisen.

Acetessigsäureamide, Acetessigsäureanilide und Benzoylessigsäureanilide, die im Anilidkern gegebenenfalls mit Chlor, C_1-C_4 -Alkyl- oder Alkoxy- oder Sulfogruppen substituiert sein können, oder 6-Hydroxy-3-cyano- oder 6-Hydroxy-3-carbonamido-4-alkyl-2-pyridone, die in 1-Stellung durch gegebenenfalls substituiertes C_1-C_4 -Alkyl, z.B. Methyl, Isopropyl, β -Hydroxyäthyl, β -Aminoäthyl oder γ -Isopropoxypropyl oder durch Phenyl substituiert sind, und in 4-Stellung eine C_1-C_4 -Alkylgruppe, insbesondere Methyl, tragen können.

Beispiele solcher Kupplungskomponenten sind: 2-Naphthol, 1,3- oder 1,5-Dihydroxynaphthalin, 1-Naphthol, 1-Acetylamino-7-naphthol, 1-Propionylamino-7-naphthol, 1-Carbomethoxyamino-7-naphthol, 1-Carboäthoxyamino-7-naphthol, 1-Carbopropoxyamino-7-naphthol, 6-Acetyl-2-naphthol, 2-Naphthol-3-, -4-, -5-, -6-, -7- oder -8-sulfosäure, 1-Naphthol-3-, -4- oder -5-sulfosäure, 1-Naphthol-3,6-disulfosäure, 1-Naphthol-4,8-disulfosäure, 1-Naphthol-3,8-disulfosäure, 2-Naphthol-3,6-disulfosäure, 4-Methyl-1-naphthol, 4-Methoxy-1-naphthol, 4-Acetyl-1-naphthol, 5,8-Dichlor-1-naphthol, 5-Chlor-1-naphthol, 2-Naphthylamin, 2-Naphthylamin-1-sulfosäure, 1-Naphthylamin-4- oder -5-sulfosäure, 2-Aminonaphthalin-6- oder -5-sulfosäure, 1-Phenyl-3-methylpyrazol-5-on, 1-Phenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäureamid, 1-(2'-, 3'- oder 4'-Methylphenyl)-3-methylpyrazol-5-on, 1-(2',3'- oder 4'-Sulfophenyl)-

3-methylpyrazol-5-on, 1-(2'-Chlor-5'-sulfophenyl)-3-methylpyrazol-5-on, 1-(2'- oder 4'-Methoxyphenyl)-3-methylpyrazol-5-on, 1-(2'-, 3'- oder 4'-Chlorphenyl)-3-methylpyrazol-5-on, 1-(2'-, 3'- oder 4'-Nitrophenyl)-3-methylpyrazol-5-on, 1-(2'-, 5'- oder 3',4'-Dichlorphenyl)-3-methylpyrazol-5-on, 1-(2',5'-Dichlor-4'-sulfophenyl)-3-methylpyrazol-5-on, 1-(2'-3'- oder 4'-Sulfophenyl)-3-methyl-5-aminopyrazol, 1-(2'-Chlor-5'-sulfophenyl)-3-methyl-5-aminopyrazol, Acetoacetanilid, Acetoacetanilid-2-, -3- oder -4-sulfosäure, Acetoacet-o-anisidid, Acetoacet-o-toluidid, Acetoacet-o-chloranilid, Acetoacet-m-xylidid, Tetralol, 4-Methylphenol, 3-Dialkylaminophenol, besonders 3-Dimethylamino- und 3-Diäthylaminophenol, 4-Butylphenol, 4-Amylphenol, insbesondere 4-t-Amylphenol, 2-Isopropyl-4-methylphenol, 2- oder 3-Acetylamino-4-methylphenol, 2-Methoxycarbonyl-amino-4-methylphenol, 2-Aethoxycarbonylamino-4-methylphenol und 3,4-Dimethylphenol, Resorcin, I-Aethyl-3-cyano-4-methyl-6-hydroxypyridon, 1-Methyl-3-cyano-4-methyl-6-hydroxypyridon, 1-Phenyl-3-carbonamido-4-methyl-6-hydroxypyridon.

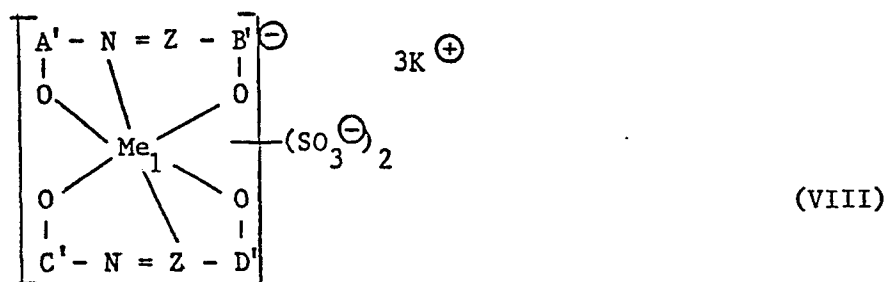
Vorzugsweise stellt B bzw. D ein 1- oder 2-Naphthol, gegebenenfalls substituiert mit einer Sulfogruppe, m-Phenylendiamin, Resorcin, p-Alkyl(C₁-C₄)-Phenol, 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon oder Acetessigsäureanilid dar, wobei die Phenylgruppe in den beiden letztgenannten Verbindungen durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Chlor oder Sulfo substituiert sein kann.

Sofern Z die -CH-Gruppe ist, stellt B bzw. D den Rest eines o-Hydroxyaldehyds dar, vorzugsweise einen o-Hydroxybenzaldehyd oder o-Hydroxynaphthaldehyd. Geeignete Aldehyde sind beispielsweise:

2-Hydroxy-1-naphthaldehyd, 1-Hydroxy-2-naphthaldehyd, 2-Hydroxybenzaldehyd, 3- und 5-Methyl-2-hydroxybenzaldehyd, 3,5-Dimethyl-2-hydroxybenzaldehyd, 5-Butyl-2-hydroxybenzaldehyd, 5-Chlor- oder 5-Brom-2-hydroxybenzaldehyd, 3-Chlor-2-hydroxybenzaldehyd, 3,5-Dichlor-2-hydroxybenzaldehyd, 5-Sulfo-2-hydroxybenzaldehyd, 3-Methyl-5-chlor-2-hydroxybenzaldehyd, 5-(Phenylazo)-2-hydroxybenzaldehyd, 5-(2',3'-

oder 4'-Sulfophenylazo)-2-hydroxybenzaldehyd, 5-(6'-Sulfonaphthyl-1'-azo)-2-hydroxybenzaldehyd oder 5-(4''-Sulfo-4'-phenylazo)-phenylazo-2-hydroxybenzaldehyd.

Vorzugsweise handelt es sich bei den eingesetzten Farbstoffen jeweils um symmetrische 1:2-Metallkomplexe mit 2 Sulfogruppen und besonders bevorzugt sind die Farbstoffe, welche der Formel VIII



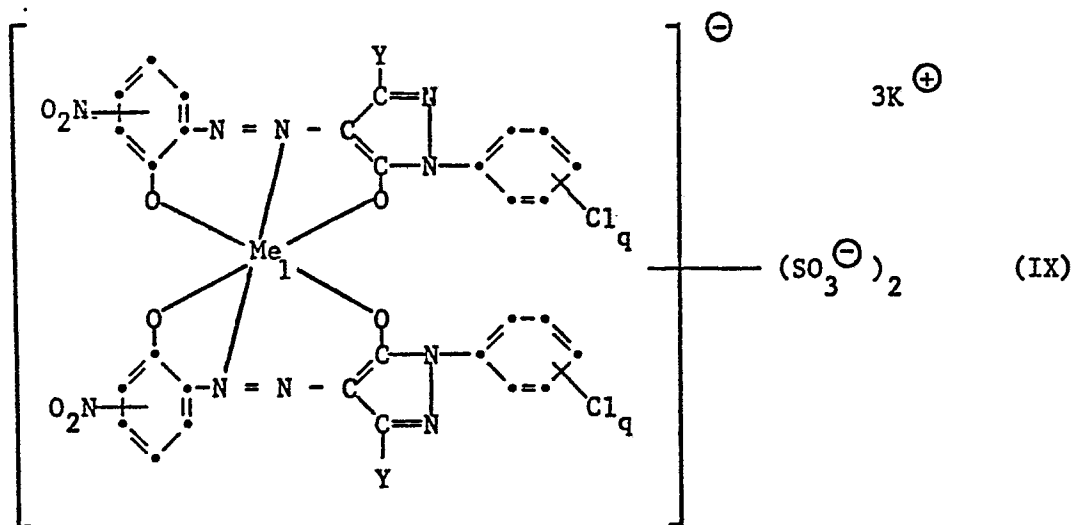
entsprechen, worin

Z unabhängig voneinander eine CH-Gruppe oder vorzugsweise Stickstoff, A' und C' jeweils den Rest eines 1-Hydroxy-2-aminobenzols bedeuten, der in 4- oder 5-Stellung eine Nitrogruppe trägt, oder den Rest eines 1-Hydroxy-2-aminobenzols, der in 4-Stellung eine Nitrogruppe und in 6-Stellung eine Sulfogruppe trägt oder den Rest eines 1-Hydroxy-2-aminobenzols, der in 6-Stellung eine Nitrogruppe trägt und in 4-Stellung eine Sulfogruppe,

B' und D' unabhängig voneinander jeweils den Rest einer der folgenden Kupplungskomponenten bedeutet, falls Z Stickstoff ist: 1- oder 2-Naphthol gegebenenfalls substituiert mit einer Sulfogruppe, m-Phenylendiamin, Resorcin, p-Alkyl(C₁-C₆)-Phenol, 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon oder Acetessigsäureanilid, wobei die Phenylgruppe in den beiden letztgenannten Verbindungen durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Chlor oder Sulfo substituiert sein kann, oder, falls Z die CH-Gruppe ist, den Rest eines o-Hydroxybenzaldehyds oder o-Hydroxynaphthaldehyds, die durch Phenylazo oder Sulfophenylazo substituiert sein können,

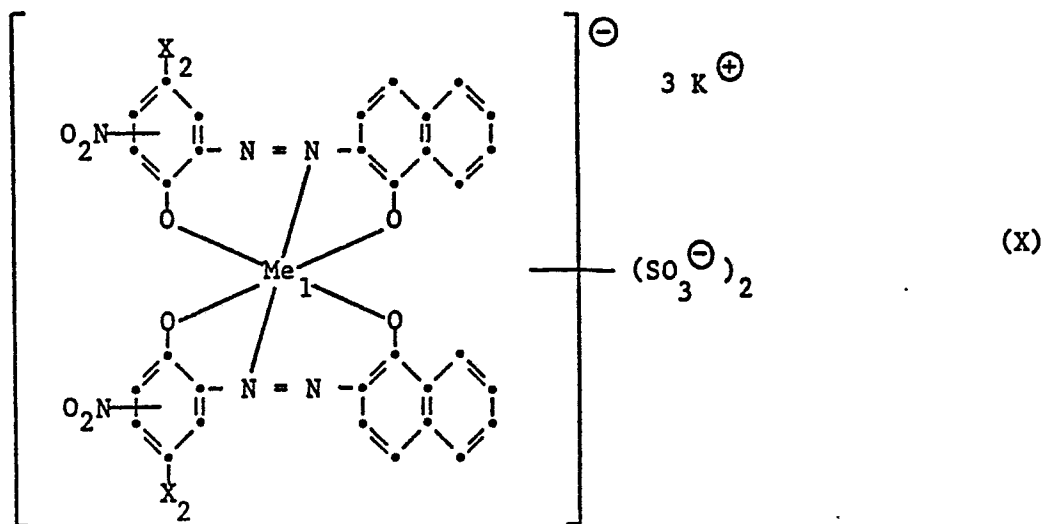
Me₁⁺ Kobalt oder Chrom und
Ka ein Kation bedeutet.

Besonders bevorzugte Farbstoffe entsprechen der Formel IX



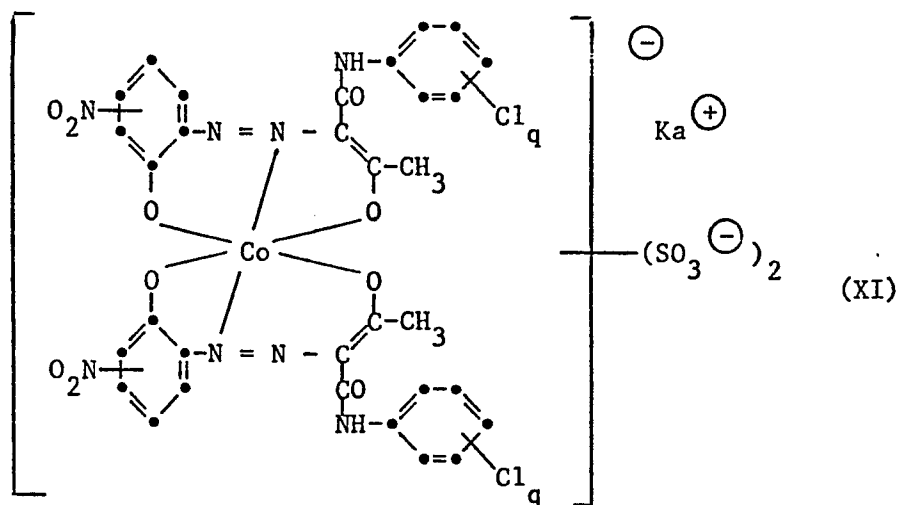
worin q eine ganze Zahl von 0 bis 2, Me_1 Kobalt oder Chrom, Ka^+ ein Kation und Y Methyl, $-CONH_2$ oder $-CO-NHR$ bedeutet, wobei R eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen darstellt,

oder der Formel X



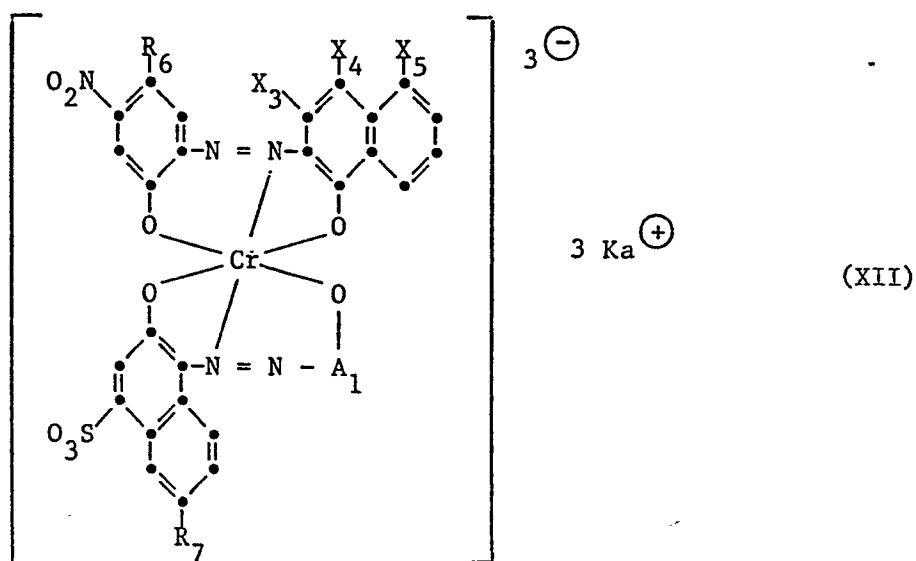
worin X_2 Wasserstoff, Chlor, Methyl oder Methoxy, Me_1 Kobalt oder Chrom und Ka^+ ein Kation bedeutet,

oder der Formel XI



worin q eine ganze Zahl von 0 bis 2 und $Ka^{\oplus}$ ein Kation bedeutet,

oder der Formel XII



worin

A_1 den Rest von 1-Hydroxynaphthalin oder 2-Hydroxynaphthalin,

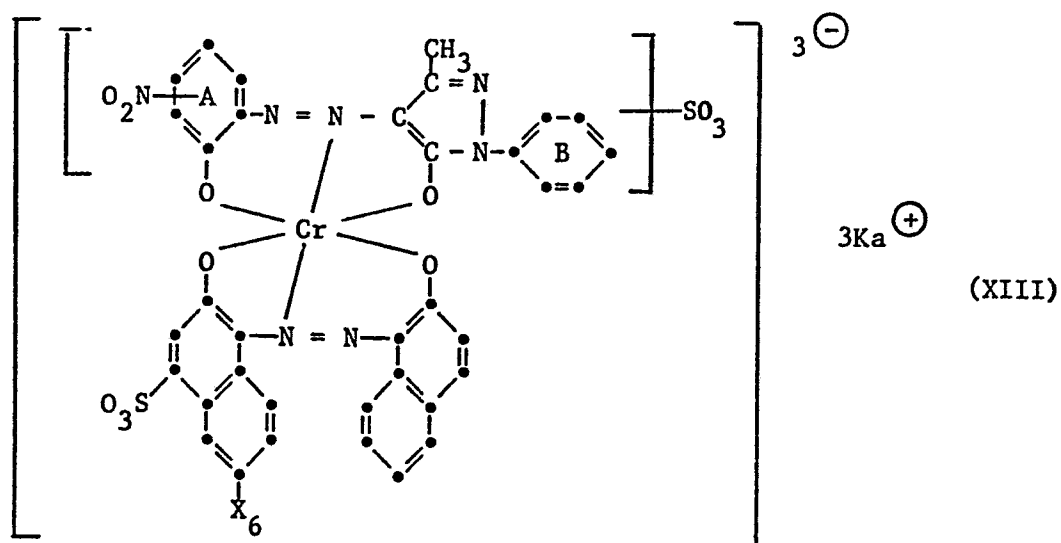
R_6 Wasserstoff, Chlor oder Methyl,

R_7 Wasserstoff, Nitro oder Chlor und

$Ka^{\oplus}$ ein Kation bedeutet, und

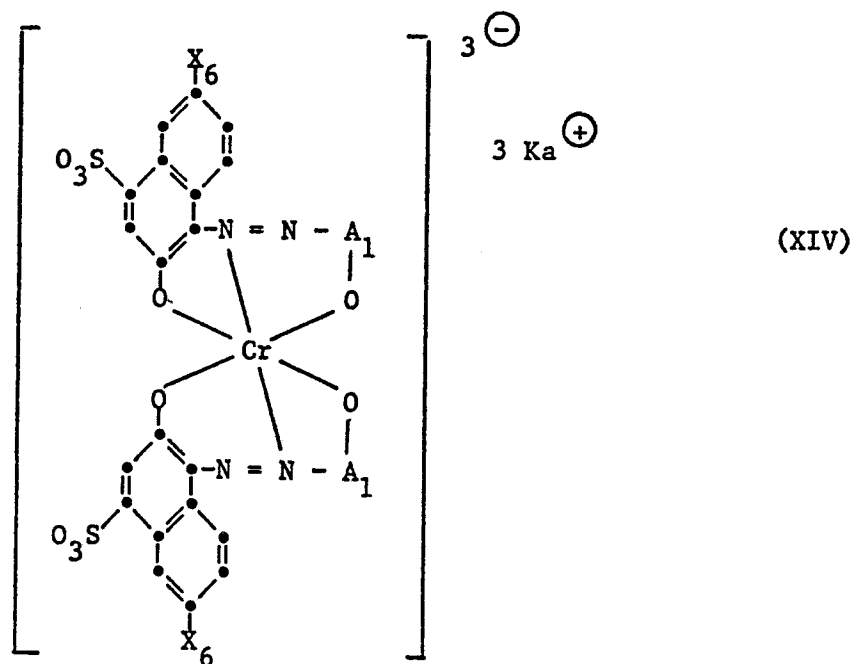
von den Substituenten X_3 , X_4 und X_5 einer eine SO_3 -Gruppe und die beiden anderen Wasserstoff darstellen, wobei X_5 Wasserstoff ist, wenn R_6 Chlor und R_7 Wasserstoff bedeutet,

oder der Formel XIII



worin X_6 Wasserstoff, Chlor oder Nitro und Ka^+ ein Kation bedeutet und worin die Sulfogruppe im Pyrazolonfarbstoff im Ring A oder B und die Nitrogruppe im Ring A dieses Farbstoffes in 4-, 5- oder 6-Stellung des 1-Hydroxy-2-aminobenzols angeordnet ist,

oder der Formel XIV



worin X_6 Wasserstoff, Chlor oder Nitro, Ka^+ ein Kation und A_1 den Rest von 1-Hydroxynaphthalin oder 2-Hydroxynaphthalin bedeutet.

Durch Behandlung mit den Metallverbindungen werden die Färbungen auf Leder mit den vorstehend beschriebenen Farbstoffen in der Lichtechtheit verbessert, z.B. bei Bewertung der Lichtechtheit nach SNV Nr. 95.809 um ca. 1 bis 2 Noten.

Besonders geeignet ist das erfindungsgemäße Verfahren zur Verbesserung der Lichtechtheit von Lederfärbungen, welche mit einer Mischung aus einem gelben, einem roten und einem blauen Farbstoff der oben angegebenen Art (d.h. mit einer Trichromie) erhalten wurden.

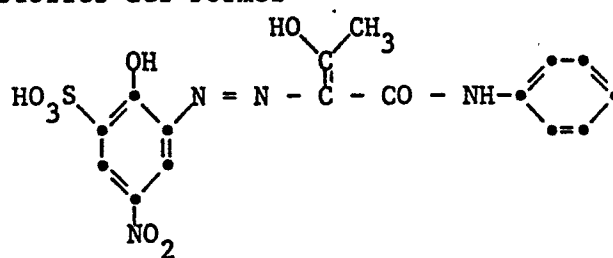
Die folgenden Beispiele dienen der Erläuterung der Erfindung. Teile bedeuten Gewichtsteile und Prozente Gewichtsprozente. Die Temperaturen sind in Grad Celsius angegeben.

Beispiel 1

100 Teile vorgewaschenes Möbelleder werden während 60 Minuten bei 40° in einer Lösung aus 150 Teilen Wasser, 5 Teilen des Gerbstoffes A (Formaldehyd-Kondensationsprodukt von phenolischen Sulfosäuren) und 5 Teilen des Gerbstoffes B (Kondensationsprodukt eines Harnstoffderivates mit phenolischen Sulfosäuren) bei 24 Umdrehungen pro Minute nachgegerbt.

Anschliessend wird das Leder gespült und dann in einer frischen Flotte aus 200 Teilen Wasser, 2 Teilen eines Neutralisationsmittels auf Basis von Ammoniumsalzen aromatischer Sulfosäuren und aliphatischer Dicarbonsäuren sowie 2,5 Teilen Natriumbicarbonat während total 60 Minuten bei 30° neutralisiert.

Nach der Neutralisation wird nochmals gespült und dann zur Vorbereitung auf den Färbeprozess 15 Minuten bei 50° in einer ammoniakalischen, aus 150 Teilen Wasser, 2 Teilen Ammoniak 24%ig und 3 Teilen des Gerbstoffes B bestehenden Färbeflotte vorlaufen gelassen. Hierauf werden 1,3 Teile des gelben Farbstoffes der Formel



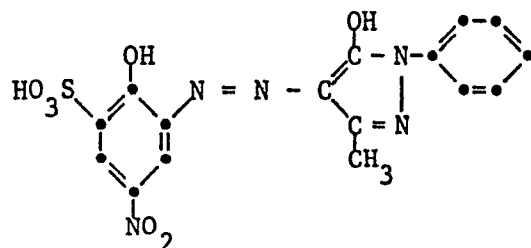
1:2-Kobaltkomplex

gelöst in 50 Teilen Wasser, sowie 0,5 Teile eines Egalisierungsmittels vom Typ Alkylaminopolyglykoläther hinzugefügt. Nach weiteren 30 Minuten werden dem Färbebad ausserdem 10 Teile eines Fettungsmittelgemisches aus gleichen Teilen eines sulfitierten Seetieröls und einer Formulierung auf Basis von sulfierten Kohlenwasserstoffen, Fettsäuren und deren Derivaten zugesetzt. Nach der Fettungsmittelzugabe wird 60 Minuten bei unveränderter Temperatur weitergefärbt. Dann wird mit 1 Teil Ameisensäure 85%ig angesäuert und die Färbung noch 30 Minuten bei 50° fortgesetzt.

Das gefärbte Leder wird anschliessend in einem neuen, mit Ameisensäure auf pH 4,5 gestellten aus 200 Teilen Wasser von 50° und 3 Teilen einer Mischung aus Kupferacetat und Salicylsäure im Molverhältnis 1:2 bestehenden Nachbehandlungsbad während 30 Minuten nachbehandelt. Dann wird wie üblich fertiggestellt und ein Abschnitt der nachbehandelten Färbung zusammen mit einem Abschnitt einer gleichartigen, aber nicht nachbehandelten Färbung in einem Xenotest 450 der Quarzlampen Gesellschaft Hanau (BRD) 200 Stunden lang belichtet. Die Bewertung der Lichtechtheit erfolgt mit Hilfe eines gleichzeitig mitbelichteten ISO-Blaumassstabes mit 8 in der Lichtechtheit abgestuften Färbungen. Es zeigt sich, dass die mit der Kupferverbindung nachbehandelte Färbung eine deutlich verbesserte Lichtechtheit aufweist.

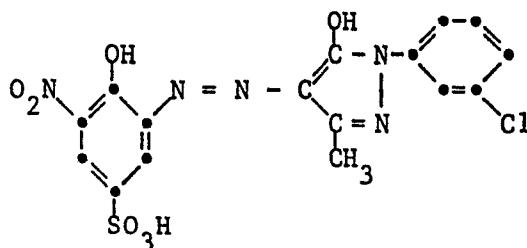
Beispiel 2

Es wird gleich wie im Beispiel 1 verfahren, wobei aber zum Färben des nachgegerbten Möbelleders eine Farbstoffmischung aus 1,0 Teilen des gelbbraunen Farbstoffes der Formel



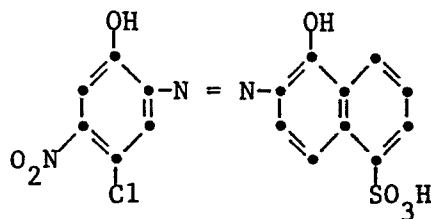
1:2-Kobaltkomplex

0,05 Teilen des roten Farbstoffes der Formel



1:2-Chromkomplex

und 0,05 Teilen des blauen Farbstoffes der Formel



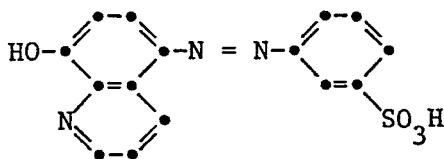
1:2-Chromkomplex

verwendet wird. Die resultierende braune Färbung wird anschliessend wie im Beispiel 1 beschrieben mit 3 Teilen einer Mischung aus Kupferacetat und Salicylsäure nachbehandelt und dann gleichzeitig mit einer entsprechenden nicht nachbehandelten Färbung unter identischen Bedingungen im Xenotest 450 belichtet. Nach Abschluss der Belichtung werden die beiden Färbungen verglichen, wobei sich zeigt, dass die mit der Kupferverbindung nachbehandelte Färbung eine deutlich bessere Lichtechtheit aufweist.

Eine Nachbehandlung mit 3% (bezogen auf das Leder) Kupfertartrat oder 3% Kupfersulfat bewirkt eine ähnliche Lichtechtheitsverbesserung wie eine Nachbehandlung mit 3% der Mischung aus Kupferacetat und Salicylsäure.

Beispiel 3

Das nachgegerbte Möbelleder wird in analoger Weise wie im Beispiel 1 gefärbt, wobei aber statt des gelben Farbstoffes 0,7 Teile des Farbstoffes der Formel



1:2-Kobaltkomplex

eingesetzt werden. Die gelbbraune Färbung wird anschliessend mit 3 Teilen Kupfertartrat wie im Beispiel 1 beschrieben nachbehandelt und dann zur Bestimmung der Lichtechtheit im Xenotest 450 belichtet.

Die Lichtechtheit der nachbehandelten Färbung ist deutlich besser als die Lichtechtheit der nicht nachbehandelten Färbung.

Anstelle von Kupfertartrat kann mit gleich gutem Ergebnis auch mit 3% einer Mischung aus Kupferacetat und Salicylsäure im Molverhältnis 1:2 nachbehandelt werden.

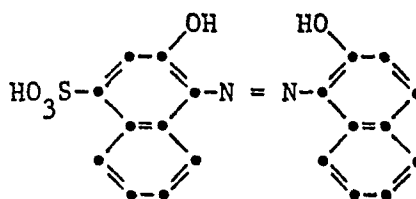
Beispiel 4

Die für dieses Beispiel verwendete Schwarzfärbung wird wie folgt hergestellt:

100 Teile des nicht zwischengetrockneten Möbelleaders werden in 300 Teilen Wasser und 0,6 Teilen Essigsäure 40%ig während 10 Minuten bei 30° gewaschen. Dann werden 3 Teile eines Oberflächenfettungsmittels aus chlorierten Kohlenwasserstoffen und n-Alkylderivaten zugesetzt und weitere 30 Minuten laufen gelassen. Hierauf wird in einer frischen, aus 200 Teilen Wasser von 30° und 2 Teilen eines Neutralisierungsmittels auf Basis von Ammoniumsalzen aromatischer Sulfosäuren und aliphatischer Dicarbonsäuren bestehenden Flotte neutralisiert. Nach 15minütiger Behandlungsdauer werden noch 3 Teile eines Polymergerbstoffes und nach weiteren 20 Minuten 2 Teile sulfitiertes Seetieröl, gefolgt von 2,5 Teilen Natriumbicarbonat, zugesetzt. Daraufhin wird die Neutralisation noch 45 Minuten lang fortgesetzt.

Nach dem Neutralisieren wird nochmals mit 300 Teilen Wasser während 10 Minuten bei 50° gewaschen.

Zum Färben des Leders wird eine Färbeflotte aus 200 Teilen Wasser von 50°, 1 Teil Ammoniak 24%ig und 1 Teil des oben erwähnten Neutralisationsmittels hergestellt. Das neutralisierte Leder wird 10 Minuten in dieser Flotte vorlaufen gelassen. Dann werden 0,9 Teile des schwarzen Farbstoffes der Formel



1:2-Chromkomplex

und 0,5 Teile Egalisierungsmittel vom Typ Alkylaminopolyglykoläther beige-

fügt. Nach einer Färbezeit von 30 Minuten erfolgt die Zugabe eines Fettungsmittelgemisches aus 2 Teilen sulfitiertem Seetieröl, 2 Teilen sulfitierten Fettsäureestern und animalischen Fettstoffen und 2 Teilen einer Formulierung auf Basis von sulfierten Kohlenwasserstoffen, Fettsäuren und deren Derivaten. Nach abermals 30 Minuten werden ausserdem 4 Teile Weissgerbstoff (Kondensationsprodukt eines Harnstoffderivates mit phenolischen Sulfosäuren) und nach weiteren 45 Minuten noch 1,25 Teile Ameisensäure 85%ig hinzugefügt.

Nach einer abschliessenden Behandlungsdauer von 30 Minuten wird die Flotte abgelassen und durch eine neue aus 0,4 Teilen des vorstehend aufgeführten schwarzen Farbstoffes und 200 Teilen Wasser von 50° ersetzt. Darin wird nochmals 20 Minuten lang gefärbt. Dann werden 2 Teile Fettungsmittel auf Basis natürlicher und modifizierter Öle und Fette sowie n-Alkylderivaten und 1,5 Teile eines aus einem Fettsäure-Polyamid-Kondensationsprodukt bestehenden Griffverbesserers nachgesetzt. Nach weiteren 20 Minuten wird mit 1 Teil Ameisensäure 85%ig angesäuert und dann nochmals 20 Minuten weitergefärbt.

Die schwarze Lederfärbung wird anschliessend wie im Beispiel 1 beschrieben in einem frischen Bad mit 3 Teilen der Mischung aus Kupferacetat und Salicylsäure bei 50° nachbehandelt. Dann wird das Leder wie üblich fertiggestellt und im Xenotest belichtet.

Die Lichtechtheit der nachbehandelten Färbung ist deutlich besser als die Lichtechtheit einer nicht nachbehandelten Färbung.

Beispiel 5

Arbeitet man wie in den Beispielen 1 bis 4 beschrieben, verwendet jedoch nur 0,1% (bezogen auf das Gewicht des Leders) der Kupferverbindungen, so erhält man ebenfalls eine Verbesserung der Lichtechtheit.

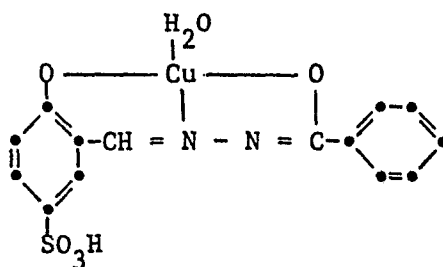
Beispiel 6

100 Teile nicht zwischengetrocknetes Möbelleder werden in einer aus 200 Teilen Wasser von 50° und 8 Teilen eines Kondensationsproduktes aus Formaldehyd und phenolischen Sulfosäuren bestehenden Flotte 90 Minuten lang nachgegerbt.

Hierauf wird das Leder während 15 Minuten in 500 Teilen Wasser bei 30° gewaschen und dann in einer aus 300 Teilen Wasser von 30° und 1,5 Teilen Natriumformiat zusammengesetzten Flotte, der man nach 10 Minuten ausserdem noch 2,5 Teile Natriumbikarbonat beifügt, 80 Minuten lang neutralisiert. Anschliessend an das Neutralisieren folgt wiederum eine 10 Minuten dauernde Waschoperation in 500 Teilen Wasser von 40°.

Das derart behandelte Leder wird nun in einer aus 200 Teilen Wasser, 2 Teilen Ammoniak 24% und 1,0 Teilen des im Beispiel 1 verwendeten gelben Farbstoffes bestehenden Flotte während 30 Minuten bei 40° gefärbt. Dann wird der Färbeflotte ein Fettungsmittelgemisch aus 8 Teilen einer Formulierung aus sulfitierten Kohlenwasserstoffen, Fettsäuren und deren Derivaten und 4 Teilen sulfitiertem Tran und nach weiteren 90 Minuten ausserdem noch 3 Teile Ameisensäure 85% zugesetzt. Hierauf wird noch 30 Minuten bei unveränderter Temperatur weitergefärbt.

Das gefärbte und gefettete Leder wird anschliessend in einem neuen mit Ameisensäure auf pH 5 gestellten Nachbehandlungsbad, bestehend aus 200 Teilen Wasser von 50° und 1,0 Teilen der Kupferverbindung der Formel



30 Minuten nachbehandelt. Dann wird wie üblich fertiggestellt und ein Abschnitt der nachbehandelten Färbung zusammen mit einer gleichartigen, aber nicht nachbehandelten Färbung 100 Stunden in einem Xenotest 450 Belichtungsapparat belichtet. Dabei kann festgestellt werden, dass die mit der Kupferverbindung nachbehandelte Färbung eine deutlich bessere Lichtechtheit besitzt.

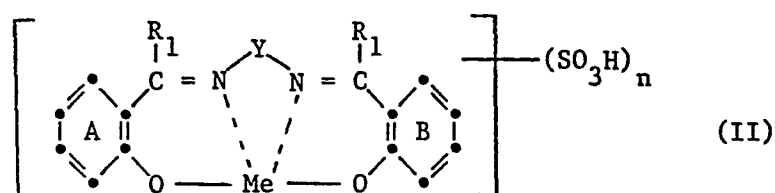
Wird die Nachbehandlung nicht wie oben beschrieben in einem neuen Bad sondern gleich anschliessend an das Färben und Fetten im Färbebad selbst durchgeführt, so erhält man eine ähnliche Lichtechtheitsverbesserung. In diesem Fall liegt der pH-Wert der Behandlungsflotte, bedingt durch den Färbeprozess, bei ca. 4 und die Temperatur bei 40°.

Die Kupferverbindung der oben angegebenen Formel wird folgendermassen hergestellt:

2,24 Teile des Natriumsalzes von 2-Hydroxybenzaldehyd-5-sulfonsäure werden in 20 Teilen Wasser bei 70° gelöst. Nach Zugabe von 1,36 Teilen Benzoessäurehydrazid wird das Reaktionsgemisch 1 Stunde bei 90 bis 95° gehalten, wobei eine klare, gelbe Lösung der Hydrazonverbindung entsteht. Zur Ueberführung in den Kupferkomplex wird die erhaltene Reaktionslösung mit einer Lösung von 1,7 Teilen $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und 4 Teilen kristallisiertem Natriumacetat in 10 Teilen Wasser versetzt und anschliessend 30 Minuten bei 70 bis 75° gehalten. Der als grüngelber Niederschlag ausgefallene 1:1-Kupferkomplex wird durch Zugabe von 2n-Natriumhydroxidlösung bis zum pH-Wert 9,0 bis 9,5 vollständig gelöst. Die gelbstichig grüne Lösung wird zur Trockne eingeeengt, wobei 7 Teile Kupferkomplex in Form eines olivgrünen, leicht wasserlöslichen Pulvers erhalten werden.

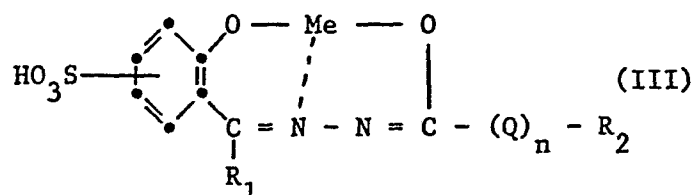
Patentansprüche

1. Verfahren zur Verbesserung der Lichtechtheit von mit anionischen Farbstoffen gefärbtem Leder, dadurch gekennzeichnet, dass man das Leder vor, während oder nach der Färbung mit einer Verbindung des Nickels, Kobalts oder Kupfers behandelt.
2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man das Leder mit einer Kupferverbindung behandelt.
3. Verfahren gemäss Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass man als Kupferverbindung ein Kupfersalz einer anorganischen oder organischen Säure, gegebenenfalls in Mischung mit einer weiteren organischen Carbon-säure, verwendet.
4. Verfahren gemäss Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass man Kupferchlorid, -sulfat, -nitrat, -acetat, -tartrat oder -salicylat verwendet.
5. Verfahren gemäss Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass man Kupferchlorid, -sulfat, -nitrat oder -acetat in Mischung mit einer organischen Hydroxycarbonsäure, insbesondere Weinsäure oder Salicylsäure, verwendet.
6. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man das Leder mit einem gegebenenfalls sulfogruppenhaltigen Kupfer-, Nickel- oder Kobaltkomplex von Bisazomethinen, Acylhydrazonen, Semicarbazonen oder Thiosemicarbazonen aromatischer Aldehyde oder Ketone behandelt.
7. Verfahren gemäss Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass man zur Verbesserung der Lichtechtheit einen Bisazomethin-Metallkomplex der Formel II



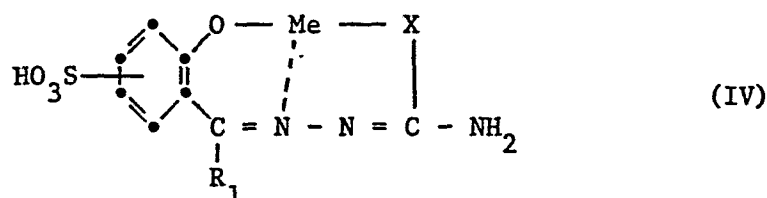
worin R_1 für Wasserstoff oder einen gegebenenfalls substituierten Alkyl- oder Arylrest steht, Y einen gegebenenfalls substituierten Alkyl- oder Arylrest und Me Kupfer, Kobalt oder Nickel bedeutet und $n = 1$ bis 3 ist, verwendet.

8. Verfahren gemäss Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass man zur Verbesserung der Lichtechtheit einen Acylhydrazon-Metallkomplex der Formel III



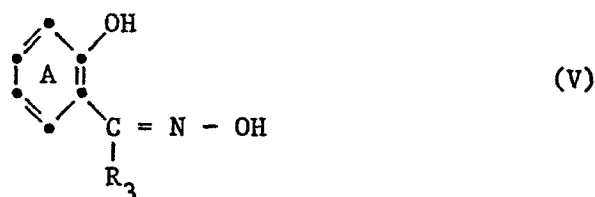
verwendet, worin R_1 und Me die unter der Formel II angegebene Bedeutung aufweisen, R_2 Wasserstoff oder einen gegebenenfalls substituierten Alkyl- oder Arylrest, Q Sauerstoff oder NH und n null oder 1 bedeutet.

9. Verfahren gemäss Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass man zur Verbesserung der Lichtechtheit einen Komplex der Formel IV



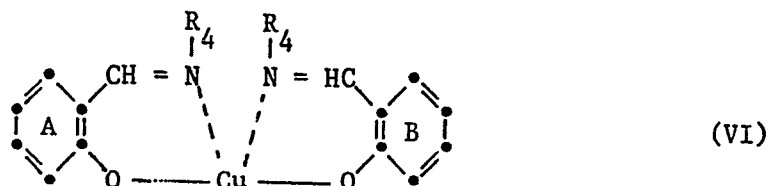
verwendet, worin R_1 und Me die unter der Formel II angegebene Bedeutung aufweisen und X Sauerstoff oder Schwefel ist.

10. Verfahren gemäss Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass man zur Verbesserung der Lichtechtheit einen Komplex des Kupfers, Nickels oder Kobalts von Verbindungen der Formel V



verwendet, worin R_3 Wasserstoff, OH, Alkyl oder Cycloalkyl bedeutet, und worin der Ring A gegebenenfalls weitere Substituenten tragen kann.

11. Verfahren gemäss Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass man zur Verbesserung der Lichtechtheit einen Komplex der Formel VI



verwendet, worin $R_4 = C_1-C_{18}$ -Alkyl oder Cycloalkyl bedeutet und die Ringe A und B durch C_1-C_4 -Alkyl, Cycloalkyl, C_1-C_4 -Alkoxy, Halogen oder OH substituiert sein können oder auch weitere ankondensierte Ringe aufweisen oder durch heterocyclische Ringe ersetzt sein können.

12. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass man die Metallverbindung zur Verbesserung der Lichtechtheit in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.%, bezogen auf das Gewicht des Leders, verwendet.

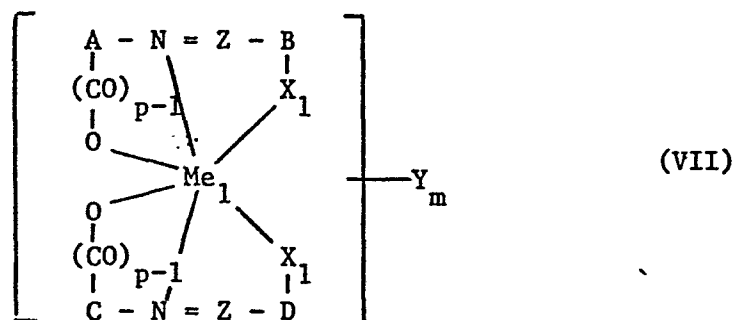
13. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass man das Leder nach dem Färben mit einem Salz des Nickels, Kobalts oder Kupfers zur Verbesserung der Lichtechtheit behandelt.

14. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als anionischen Farbstoff einen schwermetallhaltigen oder metallfreien Mono-, Di- oder Polyazo-, Azomethin-, Formazan-, Anthrachinon-, Xanthen-, Nitro-, Triphenylmethan-, Naphthochinonimin- oder Phthalocyaninfarbstoff verwendet.

15. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass man als anionischen Farbstoff einen Kupfer-, Nickel-, Eisen- und insbesondere Chrom- oder Kobaltkomplexfarbstoff verwendet.

16. Verfahren gemäss Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass man einen 1:2-Kobalt- oder -Chromkomplex eines Azo- oder Azomethinfarbstoffes verwendet.

17. Verfahren gemäss Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass man einen Farbstoff der Formel VII



verwendet, worin

Z unabhängig voneinander Stickstoff oder eine CH-Gruppe,

A und C unabhängig voneinander je einen Rest der Benzol- oder Naphthalinreihe, welcher in o-Stellung zur Azo- oder Azomethingruppe eine Hydroxy- oder Carboxygruppe enthält,

B und D unabhängig voneinander je den Rest einer Kupplungskomponente, wenn Z Stickstoff ist, wobei die Kupplungskomponente in o- bzw. α-Stellung zur Azogruppe die Gruppe X enthält, oder unabhängig voneinander den Rest eines o-Hydroxyaldehyds, wenn Z die CH-Gruppe darstellt,

X₁ unabhängig voneinander je Sauerstoff oder eine Gruppe der Formel -NR₅-, worin R₅ Wasserstoff oder eine C₁-C₄-Alkylgruppe darstellt,

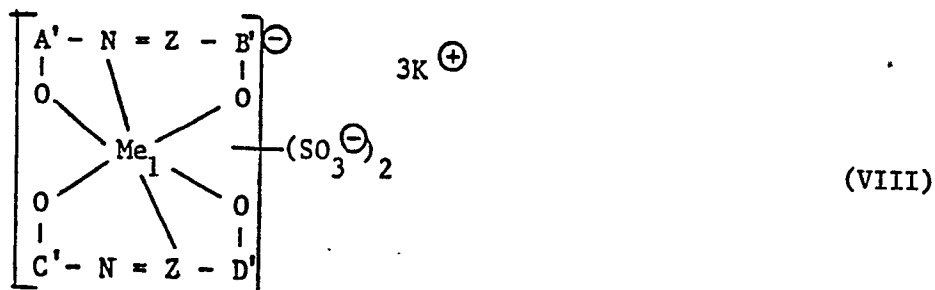
Me₁ Chrom oder Kobalt,

Y die SO₃H-, COOH-, PO₃H₂- oder SO₂-V-Gruppe, wobei V C₁-C₄-Alkyl, gegebenenfalls substituiert durch Halogen, Vinyl, Amino, N-Mono- oder N,N-Dialkylamino, bedeutet,

p 1 oder 2 und

m eine ganze Zahl von 0 bis 6 bedeutet.

18. Verfahren gemäss Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass man einen Farbstoff der Formel VIII

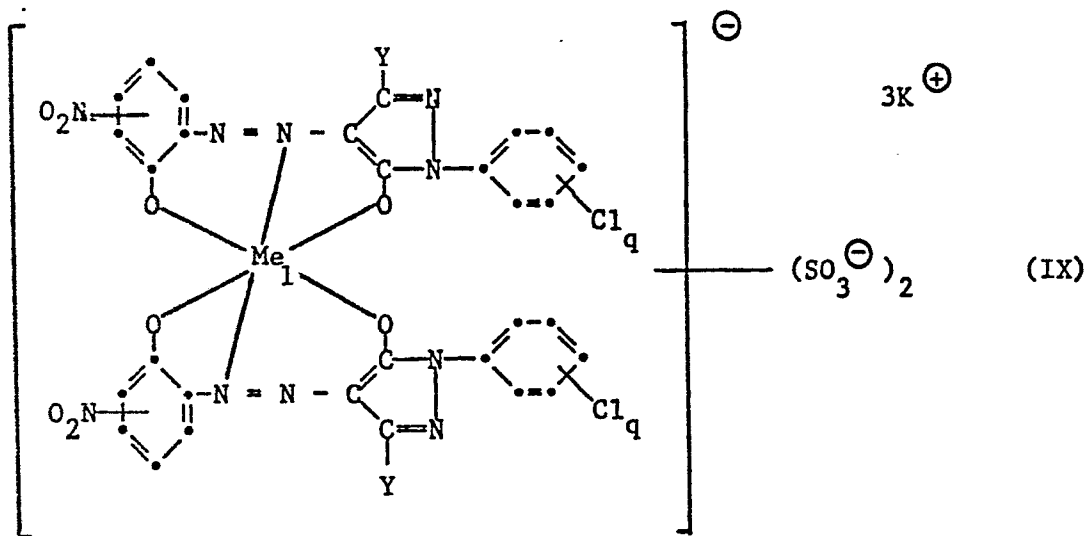


verwendet, worin

Z unabhängig voneinander eine CH-Gruppe oder vorzugsweise Stickstoff, A' und C' jeweils den Rest eines 1-Hydroxy-2-aminobenzols bedeuten, der in 4- oder 5-Stellung eine Nitrogruppe trägt, oder den Rest eines 1-Hydroxy-2-aminobenzols, der in 4-Stellung eine Nitrogruppe und in 6-Stellung eine Sulfogruppe trägt oder den Rest eines 1-Hydroxy-2-aminobenzols, der in 6-Stellung eine Nitrogruppe trägt und in 4-Stellung eine Sulfogruppe, B' und D' unabhängig voneinander jeweils den Rest einer der folgenden Kupplungskomponenten bedeutet, falls Z Stickstoff ist: 1- oder 2-Naphthol gegebenenfalls substituiert mit einer Sulfogruppe, m-Phenylendiamin, Resorcin, p-Alkyl(C₁-C₆)-phenol, 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon oder Acetessigsäure-anilid, wobei die Phenylgruppe in den beiden letztgenannten Verbindungen durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Chlor oder Sulfo substituiert sein kann, oder, falls Z die CH-Gruppe ist, den Rest eines o-Hydroxybenzaldehyds oder o-Hydroxy-naphthaldehyds, die durch Phenylazo oder Sulfophenylazo substituiert sein können,

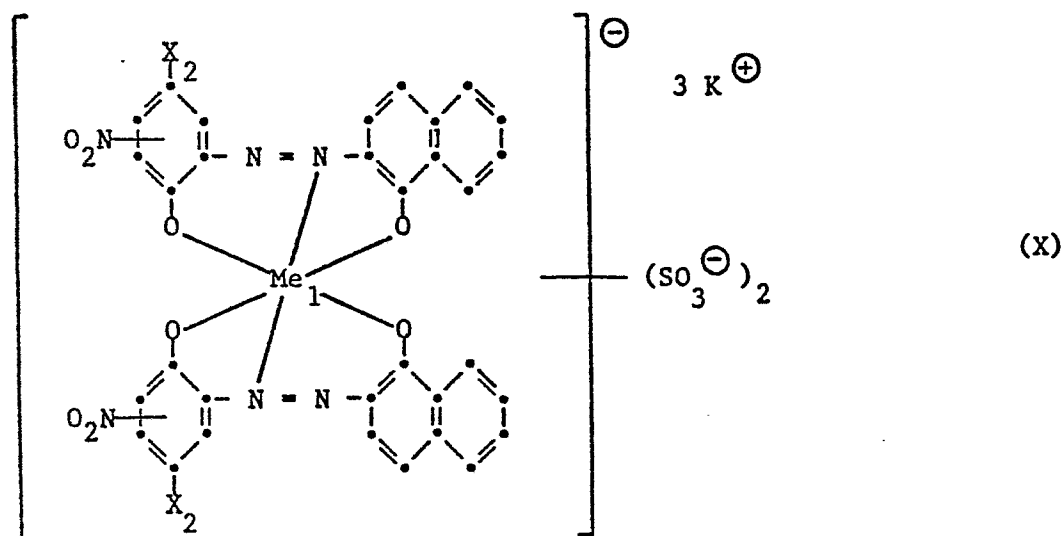
Me₁ Kobalt oder Chrom und
 Ka[⊕] ein Kation bedeutet.

19. Verfahren gemäss Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass man einen der Farbstoffe der folgenden Formeln verwendet:



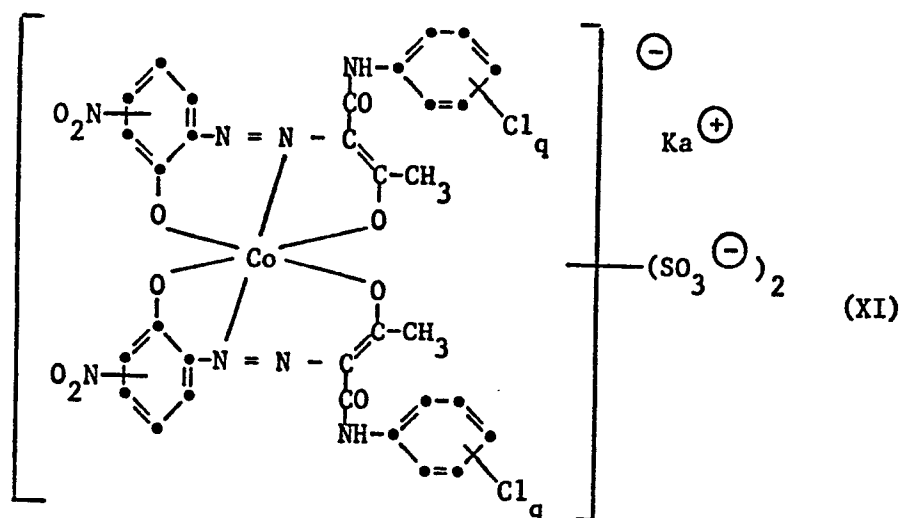
worin q eine ganze Zahl von 0 bis 2, Me_1 Kobalt oder Chrom, Ka^+ ein Kation und Y Methyl, $-CONH_2$ oder $-CO-NHR$ bedeutet, wobei R eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen darstellt,

oder der Formel X



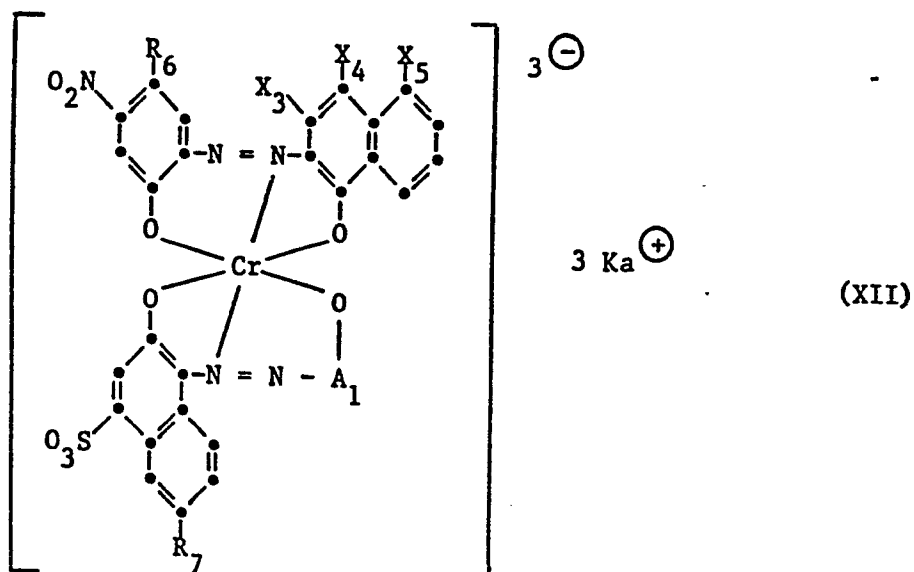
worin X_2 Wasserstoff, Chlor, Methyl oder Methoxy, Me_1 Kobalt oder Chrom und Ka^+ ein Kation bedeutet,

oder der Formel XI



worin q eine ganze Zahl von 0 bis 2 und $Ka^{\oplus}$ ein Kation bedeutet,

oder der Formel XII



worin

A_1 den Rest von 1-Hydroxynaphthalin oder 2-Hydroxynaphthalin,

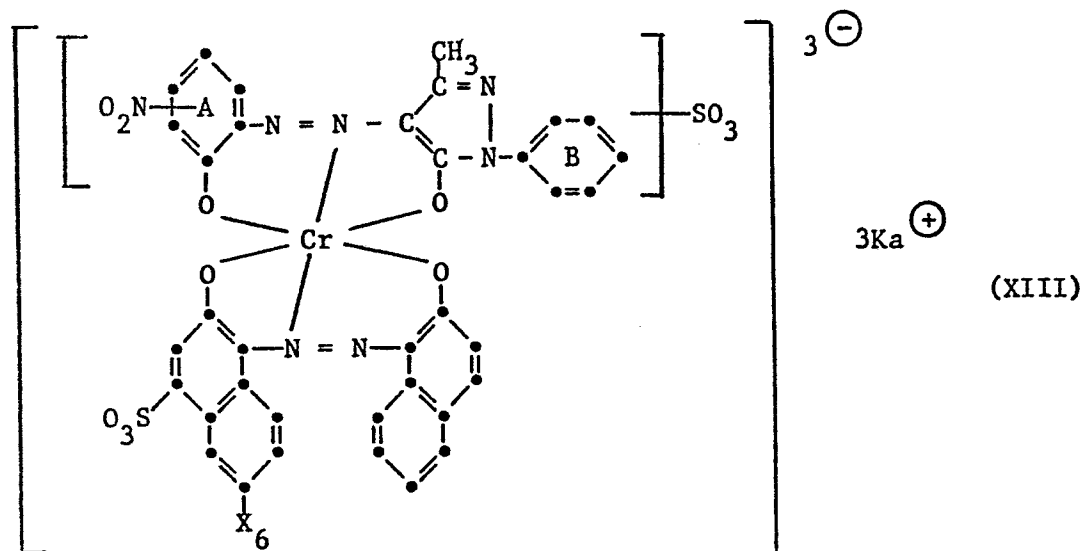
R_6 Wasserstoff, Chlor oder Methyl,

R_7 Wasserstoff, Nitro oder Chlor und

$Ka^{\oplus}$ ein Kation bedeutet, und

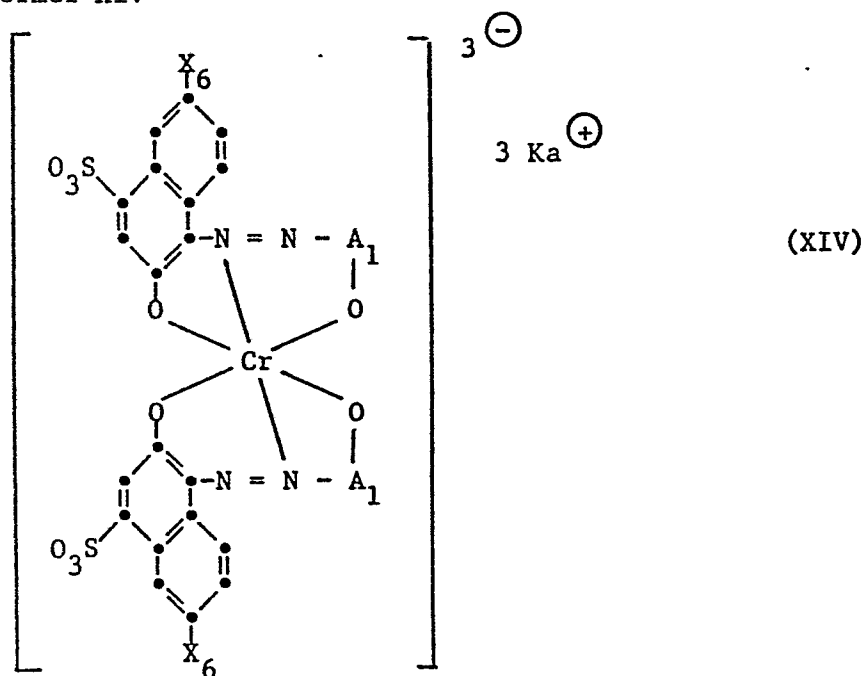
von den Substituenten X_3 , X_4 und X_5 einer eine SO_3 -Gruppe und die beiden anderen Wasserstoff darstellen, wobei X_5 Wasserstoff ist, wenn R_6 Chlor und R_7 Wasserstoff bedeutet,

oder der Formel XIII



worin X_6 Wasserstoff, Chlor oder Nitro und Ka^+ ein Kation bedeutet und worin die Sulfogruppe im Pyrazolonfarbstoff im Ring A oder B und die Nitrogruppe im Ring A dieses Farbstoffes in 4-, 5- oder 6-Stellung des 1-Hydroxy-2-aminobenzols angeordnet ist,

oder der Formel XIV



worin X_6 Wasserstoff, Chlor oder Nitro, Ka^+ ein Kation und A_1 den Rest von 1-Hydroxynaphthalin oder 2-Hydroxynaphthalin bedeutet.

20. Das nach dem Verfahren gemäss einem der Patentansprüche 1 bis 19 gefärbte und mit einem Mittel zur Verbesserung der Lichtechtheit behandelte Leder.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0181836

Nummer der Anmeldung

EP 85 81 0512

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
X	DE-C- 417 209 (KALLE) * Ansprüche; Seite 1, Zeile 27 - Seite 2, Zeile 2; Seite 2, Zeilen 24-30, 41-46 *	1-5, 14, 20	D 06 P 3/32 D 06 P 1/673 D 06 P 5/02 D 06 P 1/642 C 14 C 11/00
X	DE-B-1 079 248 (CASSELLA) * Spalte 1, Zeile 39 - Spalte 2, Zeile 28; Spalte 4, Zeilen 49-61 *	1, 2, 14, 20	
X	US-A-2 908 543 (JOSEPH S. KIRK) * Spalte 2, Zeile 72 - Spalte 4, Zeile 28; Spalte 4, Zeile 58 - Spalte 5, Zeile 25; Spalte 6, Beispiel 2 *	1-4, 12, 15, 20	
X	CH-A- 261 948 (CIBA) * Seite 2, Zeilen 41-45, 89-93; Seiten 3, 4, Ansprüche *	1, 14, 20	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4) D 06 P C 14 C
A	DERWENT JAPANESE PATENTS REPORT, Band 4, Nr. 47, Sektion 2, Seite 6, 1965, London, GB; & JP - B - 65 26 876 (KANEGAFUCHI SPINNING CO., LTD.) 24-11-1965 * Zusammenfassung *	1, 14, 20	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 11-02-1986	Prüfer DEKEIREL M.J.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE																	
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)														
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 82, Nr. 24, 26. Juni 1975, Seite 89, Zusammenfassung Nr. 157846w, Columbus, Ohio, US; & JP - A - 74 117 601 (HODOGAYA CHEMICAL CO., LTD.) 11-11-1974 * Zusammenfassung *	1															
A	--- US-A-2 090 396 (EDWARDS S. CHAPIN et al.) * Anspruch 1; Seite 2, linke Spalte, Zeilen 22-42; Seite 3, linke Spalte, Zeilen 10-13; Seite 4, rechte Spalte, Zeilen 24-40; Seite 6, linke Spalte, Zeilen 19-25 *	1															
A	--- SOVIET INVENTIONS ILLUSTRATED, Woche B20, 20. Juni 1979, Zusammenfassung Nr. 38414B/20, London, GB; & SU - A - 614 142 (FUR IND RES INST) 05-06-1978 * Zusammenfassung *	1	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)														
A	--- DAS LEDER, Band 29, Nr. 7, Juli 1978, Seiten 105-111, Darmstadt, DE; B. MARTINELLI et al.: "Die Lichtechtheit von Leder" * Seite 105, "Zusammenfassung"; Seite 109, Abschnitt 4.2 *	1															
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.																	
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 11-02-1986	Prüfer DEKEIREL M. J.														
<table border="0"><tr><td>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</td><td>E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</td></tr><tr><td>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet</td><td>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument</td></tr><tr><td>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie</td><td>L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</td></tr><tr><td>A : technologischer Hintergrund</td><td></td></tr><tr><td>O : mündliche Offenbarung</td><td></td></tr><tr><td>P : Zwischenliteratur</td><td>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</td></tr><tr><td>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</td><td></td></tr></table>				KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN	E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument	A : technologischer Hintergrund		O : mündliche Offenbarung		P : Zwischenliteratur	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN	E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist																
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument																
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument																
A : technologischer Hintergrund																	
O : mündliche Offenbarung																	
P : Zwischenliteratur	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument																
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze																	