



EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

 Anmeldenummer: 86106292.5

 Int. Cl.⁴: **D 06 P 1/642**
D 06 P 1/607, D 06 P 5/06
D 06 P 3/32

 Anmeldetag: 07.05.86

 Priorität: 17.05.85 DE 3517804

 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
 26.11.86 Patentblatt 86/48

 Benannte Vertragsstaaten:
 CH DE FR GB IT LI

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

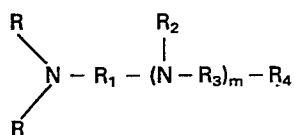
 Erfinder: Westphal, Jochen, Dr.
 Am Rittersberg 43
 D-4000 Düsseldorf 13(DE)

 Erfinder: Träubel, Harro, Dr.
 Dresdener Strasse 14
 D-5090 Leverkusen(DE)

 Erfinder: Dietrich, Manfred, Dr.
 Dresdener Strasse 16
 D-5090 Leverkusen(DE)

 Mittel für die Lederfärbung.

 Hilfsmittel für die Lederfärbung enthalten ein Amin der allgemeinen Formel

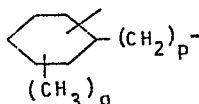
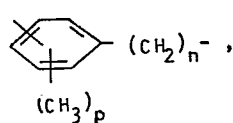


(I)

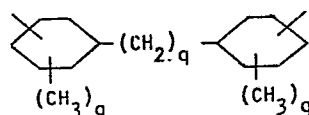
n 1 oder 2,
 p 0 oder 1,
 q 0, 1, 2 oder 3,
 R₂ Wasserstoff oder -R₃-R₄ oder
 R₁ R₂ und -N-R₁-N- gemeinsam einen Piperazinring,
 R₃ C₂-C₆-Alkyl und

worin

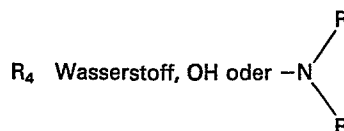
m 0 oder eine ganze Zahl von 1-7,
 R Wasserstoff, C₁-C₆-Aminoalkyl,
 R₁ C₂-C₉-Alkyl, einen Rest der Formel



oder



oder - wenn m = 0 und R₄ = H - auch CH₂,



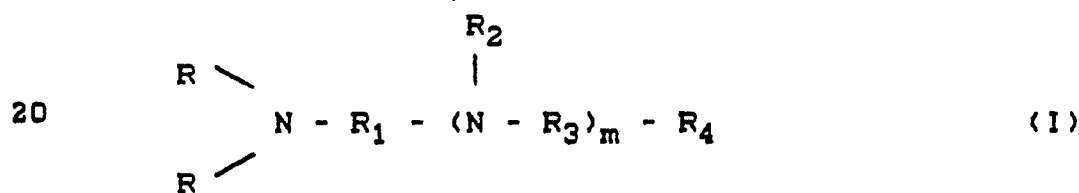
bedeuten,
 oder ein Anlagerungsprodukt eines solchenamins mit bis zu
 3 Mol eines Alkylenoxides.

5 BAYER AKTIENGESELLSCHAFT 5090 Leverkusen, Bayerwerk
 Konzernverwaltung RP
 Patentabteilung Mi/li-c

10

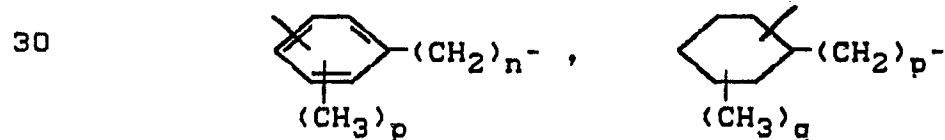
Mittel für die Lederfärbung

15 Gegenstand der Erfindung sind Hilfsmittel für die Lederfärbung, die ein Amin der allgemeinen Formel

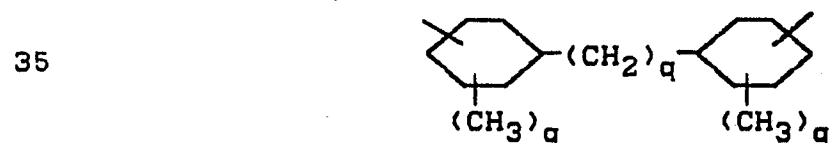


worin

25 m 0 oder eine ganze Zahl von 1-7,
 R Wasserstoff, C₁-C₆-Aminoalkyl,
 R₁ C₂-C₉-Alkylen, einen Rest der Formel



oder



5 oder - wenn $m = 0$ und $R_4 = H$ - auch CH_2 ,

n 1 oder 2,

p 0 oder 1,

q 0, 1, 2 oder 3,

10 R_2 Wasserstoff oder $-R_3-R_4$ oder

R_1 , R_2 und $-N-R_1-N-$ gemeinsam einen Piperazinring,

R_3 C_2-C_6 -Alkylen und

R_4 Wasserstoff, OH oder $-N$ / R

15 \ R

bedeuten,

20 oder ein Anlagerungsprodukt eines solchenamins mit bis zu 3 Mol eines Alkylenoxides enthalten, sowie Verfahren zum Färben von Leder in Gegenwart dieser Amine.

Nach diesem Verfahren können chrom-, vegetabil- und/oder synthetisch gegerbte Leder gefärbt werden.

25

Zusammen mit den Aminen können bekannte Lederfarbstoffe eingesetzt werden. Vertreter dieser Farbstoffe werden beispielsweise von G. Otto in "Das Färben des Leders" (1962) S. 51-90 und 107-143 beschrieben.

30

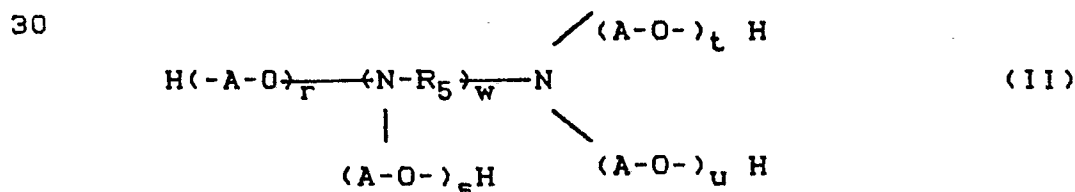
Als Amine der Formel (I) seien beispielsweise genannt:

Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentamin, Pentaethylenhexamin, 1,2- und 1,3-

35 Propylen-diamin sowie entsprechende Dipropylentriamine und

- 5 Tripropylentetramine, 1,4-Diaminobutan, 1,6-Diaminohexan, 3-Methyl-1,5-diaminopentan, 1,8-Diaminooctan, Trimethyl-1,6-diaminohexan (Isomerengemisch 2,2,4- und 2,4,4), 3,3'-Bisaminopropyl-methylamin, N,N'-Bis-2-aminoethylpiperazin, Piperazin, N-Methylpiperazin, Cyclohexylamin,
- 10 1-Amino-3,3,5-trimethyl-5-aminomethylcyclohexan, 4,4'-Diamino-dicyclohexylmethan und -propan, 1,4-Diaminocyclohexan, 2,4- und 2,6-Hexahydrotoluyldiamin und 3,3'-Dimethyl-4,4'-diamino-dicyclohexylmethan, N,N-Dimethylethylendiamin, 4-Aminobenzylamin, 4-Aminophenylethylamin,
- 15 an einem Stickstoff substituierte 1,3-Propylendiamine, die z. B. durch Addition von Acrylnitril an primäre Monoamine und anschließende Reduktion erhalten werden, disekundäre Diamine, die bei der katalytischen Hydrierung von diprimären aliphatischen Diaminen in Gegenwart von Aldehyden
- 20 und Ketonen erhalten werden, Alkanolamine wie Ethanolamin, Diethanolamin, Propanolamin, Dipropanolamin, Butanolamin, Dibutanolamin, N-Methyldiethanolamin, N-Dimethyl-ethanolamin, N-Diethylethanolamin und Triethanolamin.
- 25 Bevorzugte Alkylenoxide sind Ethylen-, Propylen- und/oder Butylenoxid.

Insbesondere sind Amine der allgemeinen Formeln



35

5 und



10

worin

- A und R₅ C₂-C₅-Alkylen,
 R₆ C₁-C₄-Alkyl,
 15 R₇ und R₈ C₁-C₄-Alkyl oder -(A-O)_rH, r, s, t und u 0, 1,
 2 oder 3, wobei die Summe von r, s, t und u höchstens 3
 ist, und w 1-6 bedeuten,

als Hilfsmittel für die Lederfärbung geeignet.

20

Bevorzugte nicht oxalkylierte Ausgangsamine der Formel (II)
 sind Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin,
 Tetraethylenpentamin, Pentaethylenhexamin, Hexaethylen-
 heptamin bzw. Gemische dieser Amine.

25

Die Amine der Formel (I) werden beispielsweise in einer
 Menge von 1-30, insbesondere 5-15 Gew.-% - bezogen auf das
 Gewicht des Farbstoffs - eingesetzt.

- 30 Die Amine der Formel (I) können vor und nach dem Färben
 oder auch gleichzeitig mit dem Farbstoff mit dem Leder in
 Kontakt gebracht werden. Sie können auch in handelsübliche
 Farbstoff-Kompositionen eingearbeitet werden.

35

5 Das Färben des Leders erfolgt in bekannter Weise in wäß-
rigem Medium. Dabei werden auf Falz- bzw. Trockengewicht
bezogen zwischen 50 und 1000 Gew.-% Wasser angewandt. Die
angebotene Farbstoffmenge liegt je nach Substrat, ge-
wünschter Nuance und Farbtiefe zwischen 0,01 und 15 Gew.-%
10 bezogen auf das Falz- oder Trockengewicht des Leders. Der
pH-Wert der Färbeflotte liegt vorzugsweise zwischen 4,0
und 7,0.

15 Es wurde überraschend gefunden, daß man mit Hilfe der er-
findungsgemäßen Hilfsmittel hervorragende Färbungen auf
Leder erhält. Die Färbungen zeichnen sich durch Egalität,
Farbtiefe und Echtheiten wie Schweißechtheit, Migrierechtheit
und Lichtechtheit aus. Darüber hinaus verbessern die
Hilfsmittel das Aufziehverhalten der Farbstoffe, die
20 Flottenauszehrung und die Wassertropfenbeständigkeit des
Leders.

Die Effekte der Hilfsmittel treten bei den verschiedensten
Ledertypen wie Chromleder, synthetisch und/oder vegetabil
25 nachgegerbten Chromledern, rein vegetabil gegerbten Ledern,
Spaltvelours oder Nubuk auf.

30

35

5 Beispiel 1

Wet blue Leder wird (in 200 Gew.-% Wasser) mit einer Mischung aus 3 Gew.-% eines Kondensationsproduktes aus einer Naphthalinsulfonsäure mit Formaldehyd und 3 Gew.-% eines vegetabilen Gerbstoffs nachgegerbt. 0,2 Gew.-% des Additionsproduktes aus Diethylentriamin mit 2 Mol Propylenoxid werden gemeinsam mit 2 Gew.-% des Farbstoffs (A) in 250 Gew.-% Wasser zur Färbung eingesetzt. Nach 20 Minuten Färbezeit bei 40°C wird mit 2 % Ameisensäure abgesäuert, das Leder gefettet und fertiggestellt. Die Gew.-%-Angaben beziehen sich auf das Falzgewicht. Die Färbung ist egaler und voller als die des Leders, das mit der gleichen Farbstoffmenge ohne Hilfsmittel gefärbt wurde.

20 Beispiel 2

Ersetzt man in Beispiel 1 das nachgegerbte Chromleder durch rein vegetabil gegerbtes Leder (15 % Mimosa, 15 % Quebracho auf Blößengewicht), das Hilfsmittel durch 0,4 Gew.-% des Additionsproduktes aus Ethylendiamin und 3 Mol Propylenoxid und Farbstoff (A) durch 4 Gew.-% des Farbstoffs (B), so findet man entsprechende Effekte im Vergleich zur Färbung ohne Hilfsmittel.

30 Beispiel 3

Läßt man in Beispiel 2 das Hilfsmittel vor der Farbstoffzugabe 5 bis 10 Min. vorlaufen, so sind die Effekte entsprechend.

35

5 Beispiel 4

Zwischengetrocknete Spalten werden broschiert, mit
0,8 Gew.-% des Additionsproduktes aus Ethylamin und
2-3 Mol Ethylenoxid entweder im Vorlauf oder gemeinsam
10 mit 8 Gew.-% des Farbstoffs (C) behandelt. Die Gew.-%-
Angaben beziehen sich auf das Trockengewicht des Leders.
Man erhält nach der üblichen Fertigstellung egale, farb-
starke rotstichig braune Velourfärbungen.

15 Beispiel 5

Arbeitet man wie Beispiel 4, jedoch ausgehend von Wet-
Blue-Spalten, so erhält man ohne Zwischentrocknung eben-
falls eine egale und farbstarke Velourfärbung. Die Gew.-%-
20 Angaben beziehen sich auf das Falzgewicht.

Die Tabelle auf der folgenden Seite gibt weitere Beispiele
des erfindungsgemäßen Verfahrens.

25

30

35

Bei- spiel	Leder	Amin	Gew.-%* Farb- stoff	Gew.-%	Nuance
6	wet blue, nachgegerbt	Isophorondiamin	0,3	A	3 Dunkelbraun
7	" "	Isophorondiamin + 1 Mol Ethylenoxid	0,2	C	2 rotstichiges Braun
8	Velourspalt, zwischen- getrocknet	Diethylenetriamin	0,6	A	6 Dunkelbraun
9	wet blue, Spalt	1,2 Diaminopropan	0,3	B	3 Rotbraun
10	Handschuhleder, zwi- schengetrocknet	Tetraethylenpentamin	1,0	A	10 Dunkelbraun
11	"	Ethylendiamin + 3 Mol Propylenoxid	0,3	D	3 Orange
12	"	"	0,6	B	6 Rotbraun
13	wet blue, nachgegerbt	Pentaethylenhexamin	0,25	B	2,5 Rotbraun
14	wet blue, Spalt	Diethylenetriamin + 2 Mol Propylenoxid	0,2	E	2 Grau
15	Möbelleder, wet blue nachgegerbt	Pentaethylenhexamin	0,3	E	3 Grau
16	Nubuk, zwischenge- trocknet	Tetraethylenpentamin	0,4	B	4 Rotbraun

*bezogen auf das Ledergewicht

5

Farbstofftabelle

Farbstoff A: 1-Amino-3-hydroxynaphthalin-3,6-disulfon-
säure / 4-Amino-4'-nitrodiphenyl-2'-sulfon-
10 säure / p-Nitroanilin → Resorcin / Tolamin

Farbstoff B: Acid Orange 51 (= C.I. 26550)

Farbstoff C: Direct Brown 80 (= C.I. 20210)

15

Farbstoff D: Acid Orange 7 (= C.I. 15510)

Farbstoff E: 2:1-Chromkomplex aus 2-Amino-4-nitro-phenol-
6-sulfonsäure → 2-Amino-8-hydroxy-naphtha-
lin-6-sulfonsäure / 2-(3'-Sulfophenyl)-ami-
20 no-8-hydroxy-naphthalin-6-sulfonsäure

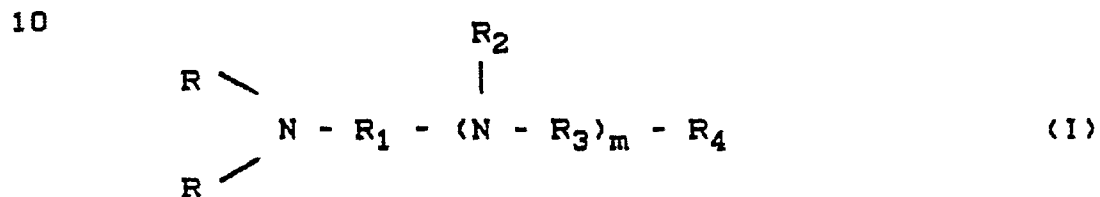
25

30

35

5 Patentansprüche

1. Hilfsmittel für die Lederfärbung, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein Amin der allgemeinen Formel

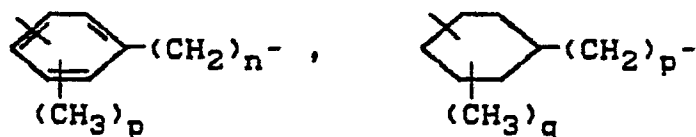


15 worin

m 0 oder eine ganze Zahl von 1-7,

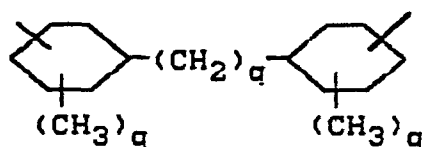
R Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Hydroxyalkyl oder C₂-C₆-Aminoalkyl,

20 R₁ C₂-C₉-Alkylen, einen Rest der Formel



25

oder



30

oder - wenn m = 0 und R₄ = H - auch CH₂,

n 1 oder 2,

p 0 oder 1,

35 q 0, 1, 2 oder 3,

R₂ Wasserstoff oder -R₃-R₄ oder

5 R, R₂ und N-R₁-N- gemeinsam einen Piperazinring,
 R₃ C₂-C₆-Alkylen und

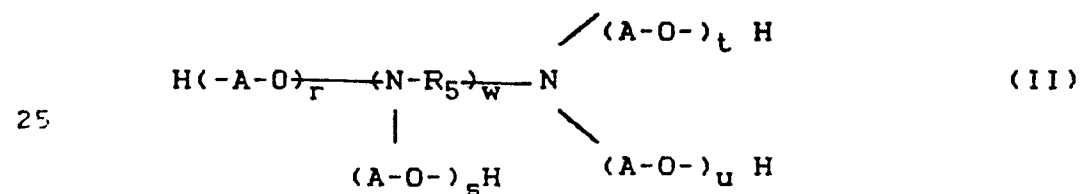
R₄ Wasserstoff, OH oder -N $\begin{array}{c} \diagup R \\ \diagdown R \end{array}$

10 bedeuten,

oder ein Anlagerungsprodukt eines solchen Amins mit
 bis zu 3 Mol eines Alkylenoxides enthalten.

15 2. Hilfsmittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
 daß sie ein Anlagerungsprodukt des Amins mit bis
 3 Mol Ethylen-, Propylen- und/oder Butylenoxid ent-
 halten.

20 3. Hilfsmittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
 daß sie ein Amin der allgemeinen Formel



oder

30



35

5 worin

A und R₅ C₂-C₅-Alkylen,

R₆ C₁-C₄-Alkyl,

10 R₇ und R₈ C₁-C₄-Alkyl oder -(A-O-) H, r, s, t und u
0, 1, 2 oder 3, wobei die Summe von r, s, t und u
höchstens 3 ist, und w 1-6 bedeuten, enthalten.

15 4. Verfahren zum Färben von Leder, dadurch gekennzeichnet,
daß man die Färbung in Gegenwart eines Hilfsmittels gemäß Anspruch 1 durchführt.

20 5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet,
daß man das Amin der Formel des Anspruchs 1 in einer
Menge von 5-15 Gew.-% - bezogen auf Farbstoffmenge -
einsetzt.

25 6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet,
daß man das Amin der Formel des Anspruchs 1 vor,
gleichzeitig mit oder nach dem Farbstoff auf das Leder
einwirken läßt.

30 7. Leder, erhalten durch Behandlung mit einem Hilfsmittel
gemäß Anspruch 1.

35

35