

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

Veröffentlichungstag der Patentschrift:
08.02.89

Int. Cl.⁴: **C 14 C 3/08, C 14 C 1/08,
C 14 C 9/02, D 06 P 3/32**

Anmeldenummer: **86109234.4**

Anmeldetag: **07.07.86**

Lederbehandlungsmittel und ihre Verwendung.

Priorität: **18.07.85 DE 3525605**

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
28.01.87 Patentblatt 87/5

Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
08.02.89 Patentblatt 89/6

Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT LI

Entgegenhaltungen:
**DE-A- 1 469 014
FR-A- 2 354 383
US-A- 4 106 897**

Patentinhaber: **BAYER AG, Konzernverwaltung RP
Patentabteilung, D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk (DE)**

Erfinder: **Träubel, Harro, Dr., Dresdener Strasse 14,
D-5090 Leverkusen (DE)**
Erfinder: **Dietrich, Manfred, Dr., Dresdener Strasse 16,
D-5090 Leverkusen (DE)**
Erfinder: **Müller, Hans-Werner, Lohnskotterweg 4,
D-5000 Köln 80 (DE)**
Erfinder: **Held, Günther, Isidor-Caro-Strasse 21,
D-5000 Köln 80 (DE)**

EP 0 209 780 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

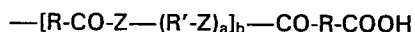
Gegenstand der Erfindung sind Lederbehandlungsmittel, die eine Mischung

a) einer Carbonsäure der allgemeinen Formel



worin

X für einen Rest der Formel

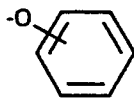


in der

a und b eine ganze Zahl von 1-100, bevorzugt 1-20,

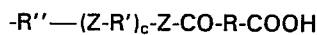
Z NR₁, O oder S mit R₁ = H oder C₁-C₄-Alkyl, das durch OH oder C₁-C₄-Alkoxy substituiert sein kann,

R C₁-C₂-Alkyl, das durch NH₂ substituiert sein kann, -CH = CH-, Phenyl, das durch C₁-C₄-Alkyl substituiert sein kann, oder eine direkte Bindung und R' C₂-C₂₀-Alkyl, das durch



O- oder -NR₁- unterbrochen sein kann,

Cyclohexylen oder Dicyclohexylenmethan bedeuten, oder



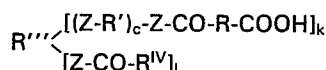
steht,

in der

Z, R und R' die gleiche Bedeutung wie in Formel 1 haben,

c Null oder eine ganze Zahl von 1-100,

R'' C₁-C₂₀-Alkyl oder Phenyl, das durch C₁-C₄-Alkyl substituiert sein kann, bedeuten, oder



in der

Z, R, R' und c die vorstehend genannte Bedeutung haben,

k eine ganze Zahl von 1 bis 6,

l Null oder eine ganze Zahl von 1 bis 5,

k+l höchstens 6,

R''' einen k+l-wertigen C₂-C₆-Alkylrest und

R^{IV} C₁-C₁₂-Alkyl, Phenyl, das durch C₁-C₄-Alkyl substituiert sein kann, oder

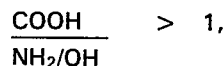


mit R^V = C₁-C₁₂-Alkyl bedeuten, und die Anzahl der Carboxylgruppen in (I) und (II) grösser ist als die Anzahl der Aminogruppen, und

b) einer mindestens eine primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppe enthaltenden Verbindung mit einem Molekulargewicht von 200-20 000, enthalten, und ihre Verwendung in Verfahren zur Gerbung, Vorgerbung, Nachgerbung, Färbung oder Färbung von Blöcke bzw. vorgegerbtem Leder oder ausgegerbtem Leder.

Die Verwendung der Komponenten der erfindungsgemässen Lederbehandlungsmittel zur Lederbehandlung ist bekannt.

Aus der DE-OS 2 626 430 ist die Verwendung von Verbindungen, die durch Kondensation von Carbonsäuren mit Hydroxy- oder Aminogruppen enthaltenen Verbindungen im Molverhältnis



hergestellt werden, beispielsweise der Carbonsäuren der Formeln (I) und (II), als Gerbstoff oder Nachgerbstoff bekannt.

Die (Nach-)Gerbung mit Aminogruppen enthaltenden Verbindungen, die Urethangruppen enthalten, wird z.B. in der DE-OS 2 416 485 und der EP-PS 0 001 067 beschrieben.

Die Verwendung von Aminogruppen enthaltenden Polyethern bei Färben von Leder ist z.B. aus der GB-PS 705 335, der US-PS 3 334 960, der US-PS 4 272 243 und der DE-OS 2 539 671 bekannt.

Die erfindungsgemässen Lederbehandlungsmittel enthalten die Komponenten a) und b) vorzugsweise im Gewichtsverhältnis 5-95:95-5. Sie werden beispielsweise als wässrige Lösungen eingesetzt.

Der pH-Wert der gebrauchsfertigen wässrigen Lösungen liegt bei 1,5-10, insbesondere bei 3,5-7,5. Er kann durch Zugabe von Säuren oder Laugen eingestellt werden.

Die bevorzugte Gesamtkonzentration der Mischungskomponenten a) und b) in den wässrigen Lösungen liegt bei 20-60 Gew.-%.

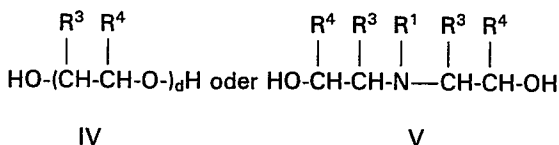
Die Molekulargewichte der Carbonsäuren (I) und (II) liegen zwischen 170 und 100 000. Bevorzugt sind solche Produkte, die zu mehr als 90% im Molgewichtsbereich zwischen 170 und 10 000 und besonders bevorzugt zwischen 300 und 10 000 liegen. Die Carbonsäuren (I) und (II) und bevorzugte Ausgangsprodukte werden in der DE-OS 2 626 430 beschrieben.

Besonders hervorzuhebende Verbindungen der Formeln (I) und (II) sind Ester aus Dicarbonsäuren der Formel



oder deren Anhydriden, worin

R₂ für C₁-C₄-Alkyl, -CH=CH-, o-, m- oder p-Phenyl, durch NH₂ substituiertes C₂- oder C₃-Alkyl oder eine direkte Bindung steht, und entweder Polyhydroxyverbindungen der Formeln



worin

R¹ die vorstehend genannte Bedeutung hat, und R³ und R⁴ für Wasserstoff oder Methyl und d für 1-8 stehen, oder mehrwertigen Alkoholen wie Glycerin, Trimethylolpropan oder Sorbit.

Die Aminogruppen enthaltenden Verbindungen b) können auch Ether-, Ester-, Carbonsäureamid- und/oder Urethangruppen enthalten. Sie sind aus der vorstehend genannten Literatur bekannt. Ihre bevorzugten Molekulargewichte liegen bei 300-12 000, insbesondere 300-3000.

Als Komponenten b) sind insbesondere Aminogruppen enthaltende Polyether zu nennen, die durch Addition von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Mono-, Di- oder Polyamine mit primären oder sekundären Aminogruppen oder an Alkanolamine hergestellt werden. Sie weisen in der Regel 1-6 Hydroxylgruppen auf.

Als Monoamine seien genannt:

Monoalkyl- und Dialkylamine mit C₁-C₁₈-Alkylgruppen, cycloaliphatische Amine wie Cyclohexylamin und Homologe, Anilin und N-Alkylaniline sowie am Benzolkern substituierte Anilinderivate.

Als Di- und Polyamine seien genannt:

Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, 1,2- und 1,3-Propylen-diamin sowie entsprechende Dipropylentriamine und 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-aminomethylpiperazin, 1-Amino-3,3,5-trimethyl-5-aminomethylcyclohexan, 4,4'-Diamino-dicyclohexylmethan und -propan, 1,4-Diaminocyclohexan, 2,4- und 2,6-Hexahydrotoluyldiamin, 3,3'-Dimethyl-4,4'-diamino-dicyclohexylmethan, N,N-Dimethyl-ethylendiamin, Piperazin, N-Methylpiperazin, 4-Aminobenzylamin, 4-Aminophenylethylamin, o-, m-, p-Phenylendiamin, 2,4- und/oder 2,6-Toluyldiamin, 4,4'-Diamino-diphenylmethan gegebenenfalls im Gemisch mit höheren Anilin/Formaldehyd-Kondensaten, Amine, die durch Addition von Acrylnitril an primäre Monoamine und anschließende Reduktion erhalten werden, disekundäre Diamine, wie sie bei der katalytischen Hydrierung von diprimären aliphatischen Diaminen in Gegenwart von Aldehyden und Ketonen erhalten werden.

Als Alkanolamine seien genannt:

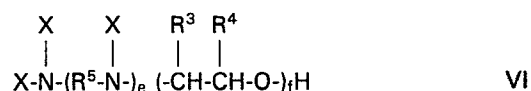
Ethanolamin, Diethanolamin, Propanolamin, Di-propanolamin, Dibutanolamin, N-Methyldiethanolamin, N-Dimethylethanolamin, N-Diethylethanolamin und Triethanolamin.

Als bevorzugte Komponenten b) sind auch Aminogruppen enthaltende Oligourethane zu nennen. Sie werden durch Umsetzung von Polyisocyanaten wie 1,4-Tetramethyldiisocyanat, 1,6-Hexamethyldiisocyanat, 1,12-Dodecandiisocyanat, Cyclohexan-1,3- und -1,4-diisocyanat, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan, 2,4- und 2,6-Hexahydrotoluyldiisocyanat, Hexahydro-1,3- und -1,4-phenylen-diisocyanat, Perhydro-2,4'- und -4,4'-diphenylmethan-diisocyanat, 1,3- und 1,4-Phenylendiisocyanat, 2,4- und 2,6-Toluyldiisocyanat, Diphenylmethan-2,4'- und -4,4'-diisocyanat, Naphthylen-1,5-diisocyanat und Triphenylmethan-4,4',4''-triisocyanat

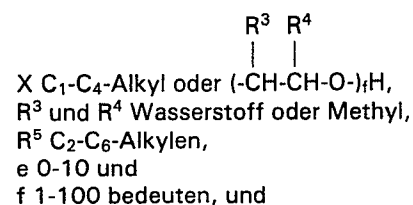
mit mono- oder polytertiären Alkanolaminen, insbesondere mit Mono-hydroxyalkyl- oder Di-hydroxyalkylaminen wie

Dimethylaminoethanol, Dimethylaminopropanol, Diethylaminoethanol, Diethylaminopropanol, N-Hydroxyethylpyrrolidin, N-Hydroxyethylpiperidin, N-Methyldiethanolamin, N-Ethyldiethanolamin und N-Methyldiisopropanolamin erhalten.

Besonders bevorzugte Komponenten b) sind die der Formel



worin



deren Umsetzungsprodukte mit Diisocyanaten.

Die Verfahren zur Lederbehandlung werden nach bekannten Methoden in beispielsweise Gerbfässern oder Gerbmischern durchgeführt. Die Temperaturen liegen im allgemeinen bei 10-90°C, vorzugsweise bei 20-60°C. Die wässrigen Behandlungsflotten enthalten insgesamt vorteilhafterweise 0,5-20 Gew.-% der Komponenten a) und b).

Die erfindungsgemässen Mittel können an verschiedenen Stellen der Lederbehandlung bzw. -herstellung eingesetzt werden. Beispielsweise können sie zum Nachgerben von chrom- und vegetabilgerbtem Leder oder gleichzeitig mit Chromgerbstoffen oder Austauschgerbstoffen angewandt werden. Sie können aber auch in der Färbeflotte oder bei der Fettung zum Einsatz gelangen.

Durch die gemeinsame Behandlung mit den anionischen Verbindungen a) und den kationischen Verbindungen b) werden unterschiedliche Ladungsverhältnisse auf der Lederoberfläche ausgeglichen, und ein tieferes Eindringen in das Leder wird vermieden. Dadurch wird ein Effekt erzielt, der in der Lederindustrie als Glanzfettung bezeichnet wird. Gleichzeitig werden durch den relativ oberflächigen Sitz der Mittel Färbungen mit hoher Egalität, Brillanz und Tiefe und ein gutes Ausziehen der Färbeflotte erreicht. Es werden weiche, glatte Leder mit gutem Narbenwurf erhalten.

Demgegenüber dringen die Komponenten a) und b) wenn sie — wie bekannt — einzeln eingesetzt werden, tief in das Leder ein und verursachen eine ungleichmässiger geladene Lederoberfläche. Dadurch werden die Färbungen weniger egal.

Beispiele

1. Herstellung der Ausgangsmaterialien

Beispiel 1.1

In einem Glaskolben, der mit einer Vorrichtung zur

Azeotrop-Entwässerung versehen ist, werden 1117 g Diethylethanolamin und 1500 ml Toluol vorgelegt und die Luft gegen Stickstoff ausgetauscht. Man gibt bei 80°C 100 g 50%ige wässrige Kaliumhydroxidlösung zu und entfernt bei 100-115°C 66 g Wasser aus dem Reaktionsgemisch durch azeotrope Destillation. Anschliessend werden bei 90-100°C und 1,4-1,6 bar Stickstoff 8883 g Ethylenoxid langsam zudosiert und das Gemisch 3 Stunden bei 100°C nachgerührt. Das alkalische Reaktionsprodukt wird mit 1000 g Wasser versetzt und mit 350 g einer 12,5%igen wässrigen Schwefelsäure neutralisiert. Anschliessend wird nach Zugabe von 0,05% 2,6-Bis-t-butyl-p-kresol, das Wasser im Vakuum bei 70 bis 90°C abdestilliert und die abgeschiedenen Salze abfiltriert. Das so erhaltene farblose Wachs hat eine OH-Zahl von 80, eine Viskosität von $\eta_{50^\circ\text{C}} = 56$ mPas und Molekulargewicht von 1047.

Beispiel 1.2

In einem Glaskolben werden 900 g Diethylethanolamin vorgelegt und die Luft gegen Stickstoff ausgetauscht. Man gibt bei 80°C 100 g 50%ige wässrige Kaliumhydroxidlösung zu und entfernt bei 100°C 66 g Wasser aus dem Reaktionsgemisch durch Vakuumdestillation. Anschliessend werden bei 100 bis 105°C und 1,4-1,6 bar Stickstoff 6946 g Propylenoxid langsam zudosiert. Das Gemisch wird 4 Stunden bei 105°C nachgerührt. Dann werden 1138 g Phthalsäureanhydrid zugegeben. Nach weiteren 2 Stunden werden bei 105°C 1015 g Ethylenoxid langsam zudosiert. Nach weiteren 4 Stunden Nachreaktion wird neutralisiert, 0,05% 2,6-Bis-t-butyl-p-kresol zugesetzt. Nach dem Abdestillieren des Wassers werden die abgeschiedenen Salze abfiltriert. Man erhält einen Polyether mit Estergruppen einer OH-Zahl von 40, einer Viskosität von $\eta_{25^\circ\text{C}} = 1000$ mPas und einem Molekulargewicht von 1300.

2. Herstellung der erfindungsgemässen Mischungen

Beispiel 2.1

200 g des Polyethers aus Beispiel 1.1 (0,19 mol) werden mit 250 g (0,44 mol) eines nach DE-OS 2 626 430 hergestellten Kondensationsproduktes aus 1 mol Octaethylenglykol und 2 mol Maleinsäureanhydrid in 300 g Wasser bei 40°C unter Rühren vermischt und der pH mit Ammoniakwasser auf 3,5 eingestellt.

Beispiel 2.2

250 g (0,38 mol) eines nach DE-OS 2 626 430 hergestellten Kondensationsproduktes aus 1 mol Octaethylenglykol und 2 mol Phthalsäureanhydrid werden in 1500 g Wasser gelöst. Zu dieser Lösung gibt man 1000 g (0,81 mol) eines nach DE-AS 2 504 081 hergestellten Oligourethans aus 2 mol Octaethylenglykol, 1 mol N-Propyl-di-propanolamin und 1,8 mol 2,4-/2,6-Toluylendiisocyanat. Das entstehende Hydrosol wird mit Ameisensäure auf pH 9 eingestellt.

Beispiel 2.3

In 800 g Wasser werden 800 g (0,62 mol) des Pro-

duktes aus Beispiel 1.2 eingerührt und 1000 g einer gemäss DE-OS 2 626 430 hergestellten Verbindung aus 1 mol eines Gemisches von Tetra- bis Dekäethylenglykols mit 2 mol Maleinsäureanhydrid zugefügt. Mit ca. 400 g 25%igem Ammoniak wird auf pH 4,2 eingestellt.

Beispiel 2.4

56,3 g (0,05 mol) eines aus Triethanolamin gestarteten Propylenoxidpolyethers vom Molgewicht 1125 und 92,8 g (0,1 mol) eines nach DE-AS 2 504 081 hergestellten Oligourethans aus 2 mol Tetraethylenglykol, 1 mol Methyl-diethanolamin und 2 mol Isophorondiisocyanat werden mit 56,6 g (0,1 mol) eines nach DE-OS 2 626 430 hergestellten Kondensationsproduktes aus 1 mol Octaethylenglykol und 2 mol Maleinsäureanhydrid in 200 g Wasser bei 40°C unter Rühren vermischt. Der pH wird mit Ammoniakwasser auf 4,8 eingestellt.

3. Verwendung der erfindungsgemässen Mischungen

Die %-Angaben beziehen sich auf das Gewicht des Leders.

Beispiel 3.1 (Veloursleder)

Arbeitsweise A

Wet-blue-Spalte unterschiedlicher Provenienz werden in 50% 50°C warmem Wasser mit Hilfe von 1% einer Mischung nichtionogener Emulgatoren aufbroschiert.

Nach 30 Minuten lässt man die Flotte ab, spült bei 40°C 10 Minuten, gibt 50% 40°C warmes Wasser und nach 20 Minuten 2% der Mischung gemäss Beispiel 2.1, 2.2, 2.3 bzw. 2.4 zu, versetzt mit 4% eines selbstabstumpfenden Chromgerbfarbstoffs (®BAY-CHROM CL), gibt nach 60 Minuten 1% Natriumformiat und nach 10 Minuten 2% Natriumbicarbonat zu, lässt 60 Minuten laufen, fettet vor, lässt die Flotte ab und spült.

Dann werden 100% Wasser von 50°C vorgelegt und 1% Ammoniak zugesetzt und nach 5 Minuten mit 3% Acid Brown 83 (C.I. 20 250) gefärbt, nach 60 Minuten mit 3% Ameisensäure abgesäuert und noch weitere 30 Minuten laufengelassen. Das Leder wird wie üblich fertiggestellt.

Arbeitsweise B

Die oben beschriebene Chromgerbung wird ohne Zusatz einer erfindungsgemässen Mischung durchgeführt. Der Zusatz von 1% der Mischung gemäss Beispiel 2.1, 2.2, 2.3 bzw. 2.4 erfolgt erst in der Färbeflotte nach der Färbung. Die Nachbehandlungszeit beträgt 20 Minuten.

Nach beiden Arbeitsweisen werden Leder mit ausgezeichneter Farbegalität und Farbtiefe, egalem Schliff, offener Faser und glattem, schmalzigem Griff mit Schreibeffect (Oberflächenglanz) erhalten.

Beispiel 3.2 (Oberleder)

Die %-Angaben beziehen sich auf das Falzgewicht.

Arbeitsweise A

Zur Nachgerbung wird Chromrindleder (Handelsklasse II; gefalzt 1,6-1,8 mm) mit 100% Wasser von 40°C und 2% eines Neutralisationsgerbstoffes mit stark puffernde Wirkung (®TANTIGAN PC) versetzt bis zur Erreichung eines pH-Wertes von 4,5. Nach 45 Minuten gibt man 3% eines carboxylgruppenhaltigen Polyacrylat Nachgerbstoffes (®BAYTIGAN AR) zu. Nach 20 Minuten werden 2% der Mischungen gemäss Beispiel 2.1, 2.2, 2.3 oder 2.4 zugesetzt. Nach weiteren 30 Minuten erfolgt eine Zugabe von 4% eines synthetischen Austauschgerbstoffes auf Phenolbasis (®TANTIGAN LD). Nach 45 Minuten wird die Flotte abgelassen, und die Leder werden mit Wasser von 50°C 10 Minuten gespült. Zur Färbung werden 100% Wasser von 50°C sowie

0,8% Acid Brown 83 (C.I. 20 250) und
0,2% Acid Brown 85 (C.I. 34 900)

ins Fass gegeben; die Laufzeit beträgt 20 Minuten. Nach einer in bekannter Weise durchgeführten Fettung erfolgt eine Farbstofffixierung durch eine 20minütige Behandlung mit Ameisensäure. Das Leder wird wie üblich fertiggestellt.

Arbeitsweise B

Die Mischungen gemäss Beispiel 2.1, 2.2, 2.3 oder 2.4 werden nicht wie bei A der Nachgerbung, sondern der Fettung zugesetzt. Im übrigen wird wie unter A beschrieben verfahren.

Nach beiden Arbeitsweisen werden Leder mit guter Nabefestigkeit, Weichheit, Fülle, Farbegalität und Farbtiefe erhalten.

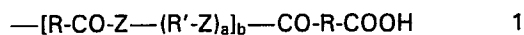
Patentansprüche

1. Mittel zur Behandlung von Leder, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine Mischung
a) einer Carbonsäure der allgemeinen Formel



worin

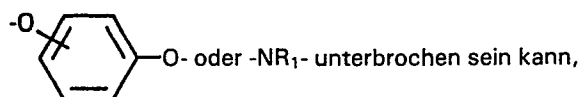
X für einen Rest der Formel



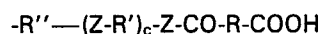
in der

a und b eine ganze Zahl von 1-100,

Z NR₁, O oder S mit R₁ = H oder C₁-C₄-Alkyl, das durch OH oder C₁-C₄-Alkoxy substituiert sein kann, R C₁-C₂-Alkylen, das durch NH₂ substituiert sein kann, -CH = CH-, Phenylen, das durch C₁-C₄-Alkyl substituiert sein kann, oder eine direkte Bindung und R' C₂-C₂₀-Alkylen, das durch



Cyclohexylen oder Dicyclohexylenmethan bedeuten, oder



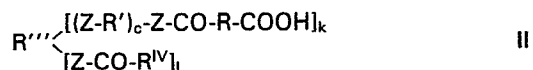
2

steht,
in der

Z, R und R' die gleiche Bedeutung wie in Formel 1 haben,

c Null oder eine ganze Zahl von 1-100,

R'' C₁-C₂₀-Alkylen oder Phenylen, das durch C₁-C₄-Alkyl substituiert sein kann, bedeuten, oder



in der

Z, R, R' und c die vorstehend genannte Bedeutung haben,

k eine ganze Zahl von 1 bis 6,

l Null oder eine ganze Zahl von 1 bis 5,

k+l höchstens 6,

R''' einen k+l-wertigen C₂-C₆-Alkylenrest und

R^{IV} C₁-C₁₂-Alkyl, Phenyl, das durch C₁-C₄-Alkyl substituiert sein kann, oder



mit R^V = C₁-C₁₂-Alkyl bedeuten, und

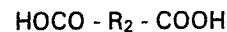
die Anzahl der Carboxylgruppen in (I) und (II) grösser ist als die Anzahl der Aminogruppen, und

b) einer mindestens eine primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppe enthaltenden Verbindung mit einem Molekulargewicht von 200-20 000, enthalten.

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie die Komponenten a) und b) im Gewichtsverhältnis 5-95:95-5 enthalten.

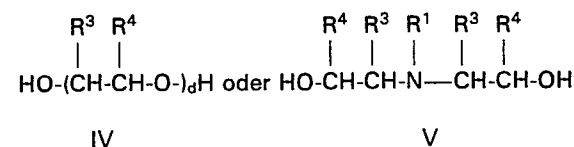
3. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie wässrige Lösungen der Komponenten a) und b) mit einer Gesamtkonzentration von 20-60 Gew.-% und einem pH-Wert von 1,5-10 darstellen.

4. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Komponente a) einen Ether enthalten, der aus einer Carbonsäure der Formel



oder deren Anhydrid, worin

R₂ für C₁-C₄-Alkylen, -CH = CH-, o-, m- oder p-Phenylen, durch NH₂ substituiertes C₂- oder C₃-Alkylen oder eine direkte Bindung steht, und entweder Polyhydroxyverbindungen der Formeln



worin

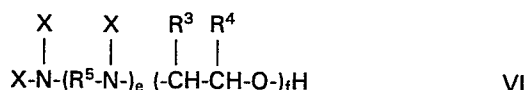
R¹ die vorstehend genannte Bedeutung hat, und R³ und R⁴ für Wasserstoff oder Methyl und d für 1-8 stehen,

oder mehrwertigen Alkoholen wie Glycerin, Trimethylolpropan oder Sorbit hergestellt wird.

5. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,

net, dass sie als Komponente b) eine mindestens eine Aminogruppe enthaltende Verbindung die eine Ether-, Ester-, Carbonsäureamid- und/oder Urethangruppe enthält und ein Molekulargewicht von 300 bis 12 000 hat, enthalten.

6. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Komponente b) eine Verbindung der Formel



enthalten, worin

X C₁-C₄-Alkyl oder $(-\text{CH}-\text{CH}-\text{O})_f\text{H}$,
 R^3 und R^4 Wasserstoff oder Methyl,
 R^5 C₂-C₆-Alkylen,
 e 0-10 und
 f 1-100 bedeuten, und

deren Umsetzungsprodukte mit Diisocyanat.

7. Verfahren zum Gerben, Vorgerben, Nachgerben, Färben oder Fetten von Blösse bzw. vorgegerbtem oder ausgegerbtem Leder, dadurch gekennzeichnet, dass in Gegenwart von Mitteln des Anspruchs 1 gearbeitet wird.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Behandlung mit einer wässrigen Flotte, die 0,5-20 Gew.-% von Mitteln des Anspruchs 1 enthält, durchgeführt wird.

Claims

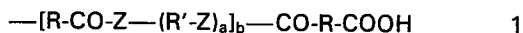
1. Agents for the treatment of leather, characterized in that they contain a mixture

a) of a carboxylic acid of the general formula



wherein

X represents a radical of the formula



in which

a and b denote an integer from 1-100,

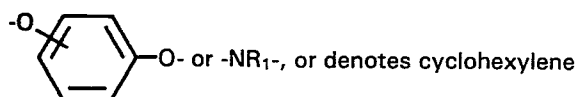
Z denotes NR_1 , O or S ,

wherein

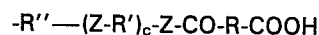
$\text{R}_1 = \text{H}$ or C₁-C₄-alkyl, which can be substituted by OH or C₁-C₄-alkoxy,

R denotes C₁-C₂-alkylen, which can be substituted by NH_2 , $-\text{CH}=\text{CH}-$, phenylene, which can be substituted by C₁-C₄-alkyl, or a direct bond and

R' denotes C₂-C₂₀-alkylene, which can be interrupted by



or represents

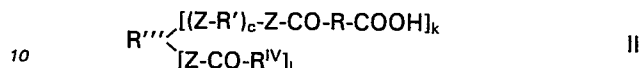


2

in which

Z , R and R' have the same meaning as in formula 1,
 c denotes zero or an integer from 1-100,

R'' denotes C₁-C₂₀-alkylene or phenylene, which can be substituted by C₁-C₄-alkyl, or



in which

Z , R , R' and c have the abovementioned meaning,
 k denotes an integer from 1 to 6,

l denotes zero or an integer from 1 to 5,

$k+l$ denotes not more than 6,

R''' denotes a $k+l$ -valent C₂-C₆-alkylene radical and

R^{IV} denotes C₁-C₁₂-alkyl, phenyl, which can be substituted by C₁-C₄-alkyl, or



wherein $\text{R}^{\text{V}} = \text{C}_1\text{-C}_{12}\text{-alkyl}$,

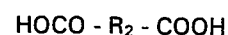
and the number of carboxyl groups in (I) and (II) is greater than the number of amino groups, and

b) a compound containing at least one primary, secondary or tertiary amino group, with a molecular weight of 200-20,000.

2. Agents according to Claim 1, characterized in that they contain components a) and b) in a weight ratio of 5-95:95-5.

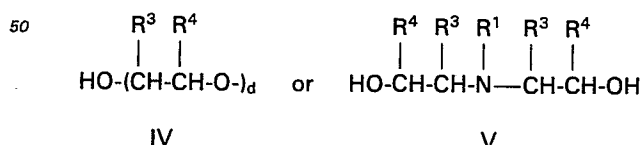
3. Agents according to Claim 1, characterized in that they are aqueous solutions of components a) and b) with a total concentration of 20-60% by weight and a pH value of 1.5-10.

4. Agents according to Claim 1, characterized in that they contain, as component a), an ester prepared from a carboxylic acid of the formula



or the anhydride thereof,
 wherein

R_2 represents C₁-C₄-alkylene, $-\text{CH}=\text{CH}-$, o -, m - or p -phenylene, C₂- or C₃-alkylene which is substituted by NH_2 or a direct bond
 and either polyhydroxy compounds of the formulae



IV

V

wherein

R^1 has the abovementioned meaning,

R^3 and R^4 represent hydrogen or methyl and

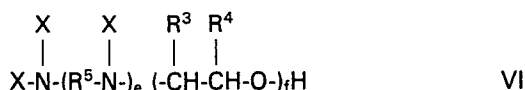
d represents 1-8,

or polyhydric alcohols, such as glycerol, trimethylolpropane or sorbitol.

5. Agents according to Claim 1, characterized in that they contain, as component b), a compound containing at least one amino group and containing an ether, ester, carboxylic acid amide and/or ure-

thane group and with a molecular weight of 300 to 12,000.

6. Agents according to Claim 1, characterized in that they contain, as component b), a compound of the formula



wherein

X denotes C₁-C₄-Alkyl or (-CH-CH-O)_fH,
R³ and R⁴ denote hydrogen or methyl,
R⁵ denotes C₂-C₆-alkylene,
E denotes 0-10 and
f denotes 1-100,

and reaction products thereof with a diisocyanate.

7. Process for tanning, pretanning, retanning, dyeing or fat liquoring pelt or pretanned or fully tanned leather, characterized in that it is carried out in the presence of agents of Claim 1.

8. Process according to Claim 7, characterized in that the treatment is carried out with an aqueous liquor containing 0.5-20% by weight of agents of Claim 1.

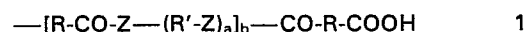
Revendications

1. Agents pour le traitement du cuir, caractérisés en ce qu'ils contiennent un mélange de
a) un acide carboxylique de formule générale



dans laquelle

X représente un reste de formule



dans laquelle

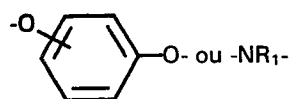
a et b représentent un nombre entier de 1 à 100

Z représente un groupe NR₁ ou un atome O ou S et

R₁ est un atome d'hydrogène ou un groupe alkylène en C₁-C₄, qui peut être substitué par OH ou alcoxy en C₁-C₄,

R représente un groupe alkylène en C₁ ou C₂ qui peut être substitué par NH₂, -CH=CH-, phénylène, qui peut être substitué par alkyle en C₁-C₄, ou une liaison directe et

R' représente un groupe alkylène en C₂-C₂₀, qui peut être interrompu par



un groupe cyclohexylène ou un groupe dicyclohexylène-méthane, ou un reste de formule

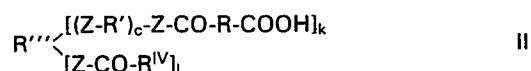


dans laquelle

Z, R et R' ont la même signification que dans la formule 1,

c est égal à 0 ou un entier de 1 à 100,

R'' représente un groupe alkylène en C₁-C₂₀ ou phénylène, qui peut être substitué par alkylène en C₁-C₄, ou de formule générale



dans laquelle

Z, R, R' et c ont la même signification que précédemment,

k est un entier de 1 à 6,

l est égal à 0 ou à un entier de 1 à 5,

la somme k + l est au plus égale à 6,

R''' représente un reste alkylène de valence k + l et

R^{IV} représente un groupe alkyle en C₁-C₁₂, un groupe phényle qui peut être substitué par alkyle en C₁-C₄, ou un groupe de formule



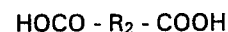
où R^V représente un groupe alkyle en C₁-C₁₂, et le nombre des groupes carboxyles dans (I) et (II) est supérieur au nombre des groupes amino, et de

b) un composé contenant au moins un groupe amino primaire, secondaire ou tertiaire, d'un poids moléculaire de 200-20 000.

2. Agents selon la revendication 1, caractérisés en ce qu'ils contiennent les composants a) et b) dans le rapport de 5-95:95-5 en poids.

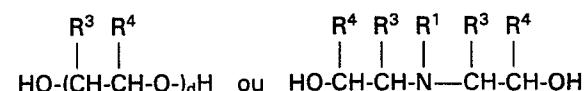
3. Agents selon la revendication 1, caractérisés en ce qu'ils sont constitués par des solutions aqueuses des composants a) et b) d'une concentration totale de 20-60% en poids et d'un pH de 1,5-10.

4. Agents selon la revendication 1, caractérisés en ce qu'ils contiennent comme composant a) un ester qui est fabriqué à partir d'un acide carboxylique de formule



dans laquelle

R₂ représente un groupe alkylène en C₁-C₄, un groupe -CH=CH-, un groupe o-, m- ou p-phénylène, un groupe alkylène en C₂ ou C₃ substitué par NH₂, ou une liaison directe, ou de son anhydride, et soit des composés polyhydroxylés de formules



IV

V

dans lesquelles

R¹ a la signification indiquée précédemment et

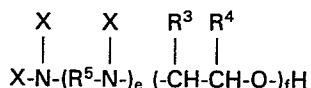
R³ et R⁴ représentent l'hydrogène ou un groupe méthyle et

d représente un nombre de 1 à 8,

soit des polyalcools tels que glycérol, triméthylolpropane ou sorbitol.

5. Agents selon la revendication 1, caractérisés en ce qu'ils contiennent comme composant b) un composé contenant au moins un groupe amino, qui contient un groupe éther, ester, amide carboxylique et/ou uréthane et qui a un poids moléculaire de 300-12 000.

6. Agents selon la revendication 1, caractérisés en ce qu'ils contiennent comme composant b) un composé de formule



VI

dans laquelle

X représente un groupe alkyle en C₁-C₄ ou un

$\begin{array}{cc} R^3 & R^4 \\ | & | \\ \text{groupe } (-CH-CH-O-)_f H, \end{array}$

R³ et R⁴ représentent un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle,

R⁵ représente un groupe alkylène en C₂-C₆,

e est un nombre de 0 à 10 et

f est un nombre de 1 à 100, et

leurs produits de réaction avec un diisocyanate.

7. Procédé pour le tannage, le prétannage, le re-tannage, la teinture ou le nourrissage de cuir ou de cuir prétanné ou complètement tanné, caractérisé en ce que l'on opère en présence d'agents selon la revendication 1.

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que le traitement est mis en oeuvre dans un bain aqueux qui contient 0,5-20% en poids d'agents selon la revendication 1.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

8