



(19) Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 344 555 B1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift: **08.09.93**

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>: **D06P 3/32, D06P 1/44,  
D06P 1/607, D06P 1/613**

(21) Anmeldenummer: **89109121.7**

(22) Anmeldetag: **20.05.89**

(54) **Verfahren zum Färben von Leder mit Pigmenten.**

(30) Priorität: **28.05.88 DE 3818183**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**06.12.89 Patentblatt 89/49**

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die  
Patenterteilung:  
**08.09.93 Patentblatt 93/36**

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

(56) Entgegenhaltungen:  
**EP-A- 0 013 369  
GB-A- 976 529  
US-A- 3 841 888  
US-A- 4 083 681**

(73) Patentinhaber: **BASF Aktiengesellschaft  
Carl-Bosch-Strasse 38  
D-67063 Ludwigshafen(DE)**

(72) Erfinder: **Streicher, Rolf  
Rudolf-Heilgers-Strasse 8  
D-6520 Worms 15(DE)  
Erfinder: Schaffer, Ortwin, Dr.  
Luitpold-Strasse 119  
D-6700 Ludwigshafen(DE)  
Erfinder: Belde, Horst  
Dubliner Strasse 21  
D-6700 Ludwigshafen(DE)  
Erfinder: Guenthert, Paul, Dr.  
Johannes-Brahms-Strasse 2  
D-6707 Schifferstadt(DE)**

**EP 0 344 555 B1**

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

**Beschreibung**

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zum Färben von Leder mittels Pigmenten, wobei man die Färbung in Gegenwart eines oxalkylierten Amins, wobei das Amin mindestens 20 Kohlenstoffatome aufweist, vornimmt.

Bei der Färbung von Leder werden üblicherweise Farbstoffe als Farbmittel verwendet. Mit Farbstoffen gefärbtes Leder weist aber häufig anwendungstechnische Mängel, z.B. eine zu geringe Lichtechtheit oder eine mangelhafte Anfärbung von Narbenbeschädigungen auf.

Bei der Verwendung von Pigmenten als Farbmittel erhält man im allgemeinen Lederfärbungen, die eine

gute Lichtechtheit aufweisen. Es hat sich jedoch gezeigt, daß die Verteilung der Pigmente, insbesondere auf der Oberfläche aber auch im Lederquerschnitt, bei einem solchermaßen gefärbten Leder schlecht ist. Die Pigmente lagern sich bevorzugt auf der Fleischseite und an offenen Narbenbeschädigungen des Leders ab. Die Haarlöcher bleiben oft ungefärbt.

Für viele Lederarten, z.B. Polsterleder, Bekleidungsleder oder spezielle Schuhoberleder wird aber heute eine Durchfärbung verlangt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es deshalb, ein Verfahren zum Färben von Leder mit Pigmenten als Farbmittel bereitzustellen, bei dem eine gleichmäßig gefärbte Oberfläche und bei dünnen Ledern auch eine Durchfärbung des Leders erreicht wird.

Es wurde nun gefunden, daß das Färben von Leder mittels Pigmenten in wäßriger Flotte vorteilhaft

gelingt, wenn man das Leder mit Pigmenten in Gegenwart eines oxalkylierten Amins, das mindestens 20 Kohlenstoffatome aufweist, bei einer Temperatur von 20 bis 60 °C behandelt.

Unter oxalkylierten Aminen, die im erfindungsgemäßen Verfahren zur Anwendung kommen können und die mindestens 20 Kohlenstoffatome aufweisen, sind sekundäre oder tertiäre Amine zu verstehen, die Kohlenwasserstoffreste aufweisen, die gesättigt oder ungesättigt sind, wobei mindestens einer dieser Reste durch ein oder mehrere Sauerstoffatome unterbrochen ist. Die Kohlenwasserstoffreste sind dabei geradketting, verzweigt oder cyclisch und gegebenenfalls durch eine oder mehrere Iminogruppen unterbrochen und/oder durch Hydroxy substituiert.

Diese Amine können z.B. erhalten werden, wenn man C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkylamine, C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub>-Alkenylamine oder C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-Hydroxyalkylamine mit Alkylenoxiden der Formel I

30



35

in der R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind und abhängig voneinander jeweils Wasserstoff, Methyl oder Ethyl bedeuten, umsetzt.

Sie können außerdem beispielsweise erhalten werden, wenn man Polyamine der Formel II

40



45

in der L für C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylen (z.B. Ethylen, 1,2-Propylen oder 1,2- oder 1,4-Butylen), R<sup>3</sup> für Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl und n für 1 bis 5, vorzugsweise 1 bis 3 stehen, oder aromatische oder cycloaromatische Diamine mit Alkylenoxiden der obengenannten Formel I umsetzt.

Die obere Grenze der Anzahl der Kohlenstoffatome bei den erfindungsgemäß zu verwendenden

oxalkylierten Aminen ist abhängig von der Molzahl der bei der Oxalkylierung zur Reaktion kommenden gleichen oder verschiedenen Alkylenoxiden der Formel I. Sie ist häufig nicht exakt anzugeben, jedoch liegt die obere Grenze des Molekulargewichts der oxalkylierten Amine üblicherweise bei ca. 30000.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise mit solchen oxalkylierten Aminen durchgeführt, deren mittleres Molekulargewicht 2000 bis 20000, insbesondere 4000 bis 15000 und ganz besonders 7000 bis 13000 beträgt.

Im erfindungsgemäßen Verfahren ist weiterhin die Verwendung von solchen oxalkylierten Aminen bevorzugt, die sich aus der Umsetzung von C<sub>12</sub>-C<sub>25</sub>-Alkylaminen oder C<sub>12</sub>-C<sub>25</sub>-Alkenylaminen mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid ableiten.

Weiterhin bevorzugt ist die Verwendung von oxalkylierten Aminen, die durch Umsetzung von Polyaminen der Formel II oder aromatischen oder cycloaliphatischen Diaminen mit 3 bis 50 Mol Propylenoxid je Äquivalent reaktionsfähigem Aminowasserstoff und anschließender Umsetzung mit 2 bis 70 Mol Ethylenoxid je Äquivalent reaktionsfähigem Aminowasserstoff erhalten werden und wobei der Anteil an endständigen

- 5 Polyethylenoxidblöcken 35 bis 80 Gew.%, vorzugsweise 35 bis 45 Gew.% und insbesondere ca. 40 Gew.% beträgt. Solche Blockcopolymeren weisen im allgemeinen ein mittleres Molekulargewicht von 4000 bis 15000, vorzugsweise 11000 bis 15000, auf.

Geeignete Amine, die mit Alkylenoxiden der Formel I umgesetzt werden können, sind z.B. Methylamin, Ethylamin, Propylamin, Isopropylamin, Butylamin, Isobutylamin, sec-Butylamin, Pentyamin, Isopentylamin,

- 10 Neopentylamin, tert-Pentylamin, Hexylamin, Heptylamin, Octylamin, 2-Ethylhexylamin, Nonylamin, Decylamin, Dodecylamin, Tetradecylamin, Hexadecylamin, 2-Hexyldecylamin, 2-Heptyldecylamin, Octadecylamin, Eicosylamin, 2-Octyldodecylamin, Docosylamin, Hexacosylamin, Triacontylamin, Octadec-9(cis)-enyamin, Octadec-9(trans)-enyamin, Octadec-9(cis),12(cis)-dienylamin, Octadec-9(cis),12(cis),15(cis)-triensamin, die technischen Fettamine Kokosamin, Talgamin, Oleylamin, n-Kokospropylendiamin oder n-Talgpropylendiamin, Ethanolamin, Propanolamin, Isopropanolamin, Ethylendiamin, Diethylentriamin, 1,2- oder 1,3-Proplendiamin, Di(1,2- oder 1,3-propenyl)triamin, o-, m- oder p-Phenylendiamin, Toluylendiamine, 1,1-Bis(4-aminophenyl)cyclohexan, 1,2- oder 1,4-Diaminocyclohexan oder 4,4'-Diaminodiocyclohexylmethan.

Bei den erfundungsgemäß zu verwendenden Aminen handelt es sich im allgemeinen um an sich bekannte Produkte. In vielen Fällen sind diese Produkte handelsüblich. Amine der genannten Art sind z.B.

- 20 in K. Lindner, Tenside-Textilhilfsmittel-Waschrohstoffe, Band 1, S. 963 ff., 1964, beschrieben.

Als Pigmente, die im erfundungsgemäßen Verfahren verwendet werden können, kommen sowohl anorganische wie auch organische Pigmente in Betracht, wobei die Verwendung von organischen Pigmenten bevorzugt ist.

Anorganische Pigmente, die im erfundungsgemäßen Verfahren als Farbmittel dienen, sind beispielswei-

- 25 se Eisenoxide, Titandioxide oder Ruße.

Organische Pigmente, die im erfundungsgemäßen Verfahren als Farbmittel dienen, sind beispielsweise solche aus der Klasse der Monoazopigmente (z.B. Produkte, die sich von Acetessigarylidderivaten oder von  $\beta$ -Naphtholderivaten ableiten), verlackten Monoazofarbstoffe, wie verlackte  $\beta$ -Oxynaphthoësäurefarbstoffe, Disazopigmente, kondensierten Disazopigmente, Isoindolinderivate, Derivate der Naphthalin- oder Perylene-30 tracarbonsäure, Anthrachinonpigmente, Thioindigoderivate, Azomethinderivate, Chinacridone, Dioxazine, Pyrazolochinazolone, Phthalocyaninpigmente oder verlackten basischen Farbstoffe, wie verlackte Triarylmethanfarbstoffe, zu nennen.

Beispielhaft seien die anorganischen Pigmente Pigment Yellow 42 (C.I. 77 492), Pigment White 6 (C.I. 77 891), Pigment Blue 27 (C.I. 77 510), Pigment Blue 29 (C.I. 77 007), oder Pigment Black 7 (C.I. 77 266), sowie die organischen Pigmente Pigment Yellow 1 (C.I. 11 680), Pigment Yellow 3 (C.I. 11 710), Pigment Yellow 16 (C.I. 20 040), Pigment Yellow 17 (C.I. 21 705), Pigment Yellow 42 (C.I. 77 492), Pigment Yellow 74 (C.I. 11 741), Pigment Yellow 83 (C.I. 21 108), Pigment Yellow 106, Pigment Yellow 108 (C.I. 68 240), Pigment Yellow 113, Pigment Yellow 117, Pigment Yellow 126, Pigment Yellow 139, Pigment Yellow 185, Pigment Orange 5 (C.I. 12 075), Pigment Orange 13 (C.I. 21 110), Pigment Orange 34 (C.I. 21 115), Pigment Orange 36 (C.I. 11 780), Pigment Orange 43 (C.I. 71 105), Pigment Orange 67, Pigment Red 3 (C.I. 12 120), Pigment Red 48:1 (C.I. 15 865:1), Pigment Red 48:4 (15 865:4), Pigment Red 101 (C.I. 77 491), Pigment Red 112 (C.I. 12 370), Pigment Red 122 (C.I. 73 915), Pigment Red 123 (C.I. 71 145), Pigment Red 146 (C.I. 12 485), Pigment Red 169 (C.I. 45 160:2), Pigment Red 170, Pigment Violett 19 (C.I. 46 500), Pigment Violet 23 (C.I. 51 319), Pigment Violet 27 (C.I. 42 555:3), Pigment Blue 1 (C.I. 42 595 : 2), Pigment Blue 15 : 1 (C.I. 74 160), Pigment Blue 15 : 3 (C.I. 74 160), Pigment Blue 61 (C.I. 42 765:1), Pigment Green 7 (C.I. 74 260), Pigment Green 8 (C.I. 10 008) oder Pigment Green 36 (C.I. 74 265) genannt.

Die oxalkylierten Amine werden beispielsweise in einer Menge von 0,1 bis 5 %, vorzugsweise 0,3 bis 3 % und insbesondere 0,3 bis 2 %, jeweils bezogen auf das Feuchtgewicht des zu färbenden Leders, angewendet. Eine Erhöhung der Aminmenge ist möglich. Sie bringt jedoch keine weiteren Vorteile.

- 50 Die Pigmente werden beispielsweise in einer Menge von 0,02 bis 4 % bezogen auf das Feuchtgewicht des zu färbenden Leders, angewendet.

Bei organischen Pigmenten verwendet man vorzugsweise 0,1 bis 2 % und insbesondere 0,2 bis 1 % Pigment, bezogen auf das Feuchtgewicht des zu färbenden Leders. Bei anorganischen Pigmenten verwendet man vorzugsweise 0,2 bis 4 % und insbesondere 0,4 bis 2 %, jeweils bezogen auf das Feuchtgewicht des zu färbenden Leders.

55 Als zu färbendes Leder kommt im allgemeinen handelsübliches mineralisch (z.B. auf Basis der Metalle Chrom, Aluminium, Titan oder Zirkonium) gegerbtes Leder in Betracht. Solche Lederarten werden z.B. für die Herstellung von Lederbekleidung, als Polsterleder oder als Schuhoberleder verwendet.

Es wurde weiterhin gefunden, daß wenn man die Behandlung des Leders mit dem Pigment zusätzlich in Gegenwart eines oxalkylierten Alkohols vornimmt, der mindestens 16 Kohlenstoffatome aufweist, man zu sehr günstigen Färbeergebnissen gelangt.

Unter oxalkylierten Alkoholen, die im erfindungsgemäßen Verfahren zur Anwendung kommen können, sind solche Alkohole zu verstehen, die einen Kohlenwasserstoffrest aufweisen, der gesättigt oder ungesättigt und durch ein oder mehrere Sauerstoffatome unterbrochen ist. Der Kohlenwasserstoffrest ist dabei geradkettig, verzweigt oder cyclisch und gegebenenfalls durch weitere Hydroxygruppen substituiert.

Diese Alkohole können z.B. erhalten werden, wenn man C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkanole, C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub>-Alkenole oder C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-Alkanpolyole mit Alkylenoxiden der Formel I umsetzt.

Im erfindungsgemäßen Verfahren ist die Verwendung von solchen oxalkylierten Alkoholen bevorzugt, die sich aus der Umsetzung von C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub>-Alkanolen, C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub>-Alkenolen oder C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkanpolyolen mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid ableiten.

Die obere Grenze der Anzahl der Kohlenstoffatome bei den erfindungsgemäß zu verwendenden oxalkylierten Alkoholen ist abhängig von der Molzahl der bei der Oxalkylierung zur Reaktion kommenden gleichen oder verschiedenen Alkylenoxiden der Formel I. Sie ist häufig nicht exakt anzugeben, jedoch liegt die obere Grenze des Molekulargewichts der oxalkylierten Alkohole üblicherweise bei ca. 10000.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise mit solchen oxalkylierten Alkoholen durchgeführt, deren Molekulargewicht 300 bis 2000 und insbesondere 500 bis 1500 beträgt.

Geeignete Alkohole, die mit Alkylenoxiden der Formel I umgesetzt werden können, sind z.B. Methanol,

Ethanol, Propanol, Isopropanol, Butanol, Isobutanol, Pentanol, Isopentanol, Neopentanol, Hexanol, Heptanol, Octanol, 2-Ethylhexanol, Nonanol, Decanol, 2-Propylheptanol, Dodecanol, 2-Butyloctanol, Tetradecanol, 2-Pentylnonanol, Hexadecanol, Octadecanol, Eicosanol, Tetracosanol, Hexacosanol, Octacosanol, Tricosanol, Octadec-9(cis)-enol, Octadec-9(trans)-enol, Octadec-9(cis),12(cis)-dienol, Octadec-9(cis),12(cis),15(cis)-trieneol, Eicosa-5,8,11,14-tetraenol, Ethan-1,2-diol, Propan-1,2- oder 1,3-diol, Butan-1,2-1,3-, -1,4- oder -2,3-diol, Hexan-1,6-diol, Octadec-9(cis)-en-1,12-diol, Glycerin, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Hexan-1,2,5- oder 1,2,6-triol, 3-Hydroxymethylpentan-2,4-diol, Erythrit, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Mannit oder Sorbit oder technische Fettalkohole, wie Talgfettalkohol.

Bei den erfindungsgemäß zu verwendenden oxalkylierten Alkoholen handelt es sich im allgemeinen um an sich bekannte Produkte. In vielen Fällen sind diese Produkte handelsüblich. Alkohole der genannten Art sind z.B. in K. Lindner, Tenside-Textilhilfsmittel-Waschrohstoffe, Band 1, S. 837 ff., 1964 oder in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 22, Seite 488 ff., beschrieben.

Die oxalkylierten Alkohole werden beispielsweise in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.%, vorzugsweise 0,3 bis 3 Gew.% und insbesondere 0,2 bis 2 Gew.%, jeweils bezogen auf das zu färbende Leder, angewendet.

Die im neuen Verfahren als Farbmittel eingesetzten Pigmente können zweckmäßig in Form von an sich bekannten Pigmentpräparationen, z.B. als wässrige Dispersionen verwendet werden. Dabei sind solche wässrige Pigmentpräparationen bevorzugt, die nichtionische Tenside als Dispergierhilfsmittel enthalten. Als nichtionische Tenside sind beispielsweise die oben bezeichneten erfindungsgemäß zu verwendenden Komponenten oder auch Anlagerungsprodukte von Alkylenoxiden an Fettsäuren, Phenole, Alkylphenole, Säureamide oder Mercaptane zu nennen.

Besonders hervorzuheben sind solche wässrigen Pigmentpräparationen, die als Dispergierhilfsmittel ein oxalkyliertes Amin, das mindestens 20 Kohlenstoffatome aufweist, enthalten. Sie sind z.B. in der DE-A-2 156 603 beschrieben.

Es hat sich gezeigt, daß Pigmente, die eine Teilchengröße von unter 1 µm, z.B. von 0,01 bis 0,2 µm aufweisen, besonders günstige Ergebnisse liefern.

Eine bevorzugte Verfahrensweise besteht darin, das Leder mit einer wässrigen Pigmentpräparation, die ein oxalkyliertes Amin, das mindestens 20 Kohlenstoffatome aufweist, als Dispergierhilfsmittel enthält, zu behandeln.

Eine besonders bevorzugte Verfahrensweise besteht darin, die Behandlung des Leders mit einer ein oxalkylierten Amin enthaltenden, wässrigen Pigmentpräparation und zusätzlichem oxalkylierten Amin vorzunehmen.

Ganz besonders bevorzugt ist eine Verfahrensweise, in der die Behandlung des Leders mit einer ein oxalkylierten Amin enthaltenden, wässrigen Pigmentpräparation und zusätzlichem oxalkylierten Amin sowie einem oxalkylierten Alkohol, der mindestens 16 Kohlenstoffatome aufweist, vorgenommen wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird zweckmäßig so durchgeführt, daß man ein in üblicher Weise vorbehandeltes Leder in wässriger Flotte im Walkfaß vorlegt und bei einer Temperatur von 20 bis 60 °C, vorzugsweise 40 bis 50 °C das Pigment wie oben ausgeführt, vorzugsweise in Form einer wässrigen Präparation, die ein oxalkyliertes Amin als Dispergierhilfsmittel enthält, gegebenenfalls zusätzliches oxalky-

liertes Amin sowie gegebenenfalls oxalkylierten Alkohol zugibt. Danach wird die Färbung des Leders bei der obengenannten Temperatur und bei einem pH-Wert von 4 bis 7, vorzugsweise 4,5 bis 6 unter Walken vorgenommen. Der Färbeprozeß ist im allgemeinen nach 0,5 bis 2 Stunden beendet. Nach üblicher Fixierung mit Ameisensäure wird dann das Leder aus der Färbeflotte entnommen, mit Wasser gewaschen und nach an sich bekannten Verfahren aufgearbeitet.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann auch in Gegenwart weiterer, bei der Lederfärbung üblicher Hilfsmittel oder Zusatzstoffe, z.B. handelsübliche Salze von Kondensationsprodukten von Phenol- oder Naphthalinsulfonsäuren mit Formaldehyd und Harnstoff, Fettlicker auf Basis emulgierter Paraffine oder wasserlösliche Polymere auf Acrylatbasis, die ein Molekulargewicht von ca. 2000 bis 5000 aufweisen, betrieben werden.

Diese üblichen Hilfsmittel oder Zusatzstoffe können entweder vor dem Färbeprozeß oder zusammen mit dem Pigment und dem oxalkylierten Amin der wäßrigen Flotte zugesetzt werden.

Insbesondere bei der Färbung von Polsterleder kann es in manchen Fällen von Vorteil sein, den Färbeprozeß zweistufig durchzuführen, d.h. nachdem das Polsterleder einmal mit den Pigmenten behandelt wurde, wird es in einer zweiten Stufe nochmals mit Pigmenten gefärbt, wobei der Pigmentgehalt dann in der zweiten Färbeflotte im allgemeinen niedriger ist als in der ersten Flotte.

Es hat sich gezeigt, daß man zu besonders vorteilhaften Lederfärbungen gelangt, wenn man das erfindungsgemäße Verfahren zusätzlich in Gegenwart eines oder mehrerer wasserlöslicher Säurefarbstoffe durchführt.

Als wasserlösliche Säurefarbstoffe kommen z.B. an sich bekannte, Sulfonsäuregruppen enthaltende Azofarbstoffe, die entweder metallfrei sein oder als Metallkomplex vorliegen können, Sulfonsäuregruppen enthaltende Metallphthalocyanine oder Sulfonsäuregruppen enthaltende Anthrachinone in Betracht.

Die wasserlöslichen Säurefarbstoffe werden zweckmäßig pulverförmig oder in Form einer Flüssigpräparation zur Färbeflotte gegeben. Ihre Zugabe erfolgt vorteilhaft mit der des Pigments.

Im allgemeinen wendet man 0,1 bis 6, vorzugsweise 0,5 bis 5 % und insbesondere 0,5 bis 3 %, jeweils bezogen auf das Feuchtgewicht des zu färbenden Leders, an wasserlöslichem Säurefarbstoff an.

Im erfindungsgemäßen Verfahren kann das Leder sowohl mit einzelnen Pigmenten als auch mit Mischungen von Pigmenten behandelt werden. Bevorzugt ist dabei die Färbung des Leders mit einer Mischung aus gelben, roten und blauen Pigmenten, bei der braune Farbtöne resultieren.

Mittels des neuen Verfahrens gelangt man zu Lederfärbungen, die sich durch hervorragende Egalität, Farbtiefe, Brillanz sowie durch hohe Lichtechnheits-, Naßechtheits- und Migrationsechtheitswerte auszeichnen. Darüber hinaus zeigen sie eine gute Durchfärbung.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern. Die Prozentangaben sind Gewichtsprozenten und beziehen sich dabei auf falzfeuchtes Chromleder.

Die in den Beispielen verwendeten Pigmente wurden jeweils in Form einer wäßrigen Präparation eingesetzt, die als oxalkyliertes Amin Ethylendiamin, das zuerst mit Propylenoxid und dann mit Ethylenoxid umgesetzt wurde (Ethylenoxidegehalt: 40 %;  $\bar{M}$  10500), enthalten. Bezogen auf das Gewicht des Pigments, betrug der Aminanteil 20 %.

Die Säurefarbstoffe kamen in Form einer wäßrigen Lösung zur Anwendung.

Bei dem oxalkylierten Amin handelt es sich um Oleylamin, das mit ca. 10 Mol Ethylenoxid oxethyliert wurde. Bei dem oxalkylierten Alkohol handelt es sich um Talgfettalkohol, der mit ca. 80 Mol Ethylenoxid oxethyliert wurde.

#### A) Färbung von Polsterleder

##### Allgemeine Färbevorschrift

###### - Vorbehandlung

Polsterleder wurde nach üblichen Methoden nachgegerbt und danach ausgewaschen.

###### - Färbestufe 1

Polsterleder wurde bei einer Temperatur von 50 °C in 200 % einer wäßrigen Flotte, die 1 % Ammoniak enthielt, 10 Minuten behandelt. Anschließend wurde der Färbeflotte Pigment, gegebenenfalls Säurefarbstoff, oxalkyliertes Amin und oxalkylierter Alkohol zugesetzt. Das Leder wurde dann 30 Minuten gewalkt, mit 10 % eines handelsüblichen Fettlickers versetzt und weitere 60 Minuten gewalkt.

Nach Zugabe von 2,5 % Ameisensäure (in 2 Portionen, in 15 Minuten Abstand) wurde weitere 30 Minuten gewalkt. Danach wurde die Färbeflotte abgelassen.

###### - Färbestufe 2

Das Leder wurde dann bei einer Temperatur von 50 °C in 200 % einer Färbeflotte, die Pigment,

## EP 0 344 555 B1

Säurefarbstoff, oxalkyliertes Amin und oxalkylierten Alkohol enthielt 30 Minuten gewalkt. Nach Zugabe von 1 % Ameisensäure wurde weitere 30 Minuten gewalkt.

- Nachfixierung

Danach wurde das Leder aus der Flotte entnommen und bei einer Temperatur von 40 °C in 200 % einer wäßrigen Flotte, die 0,3 % Ameisensäure enthielt, 5 Minuten gewalkt. Dann wurden 0,3 % eines handelsüblichen kationischen Nachfixiermittels zugesetzt und weitere 30 Minuten gewalkt. Das Leder wurde dann nach üblichen Methoden aufgearbeitet, d.h. naß gespannt, getrocknet, angefeuchtet und gemillt.

10 Beispiel 1

Färbestufe 1

1,0 % C.I. Pigment Red 146

15 1,0 % C.I. Acid Red 310

1,5 % C.I. Acid Red 282

0,3 % oxalkyliertes Amin

0,35 % oxalkylierter Alkohol

20 Färbestufe 2

0,5 % C.I. Pigment Red 146

0,5 % C.I. Acid Red 310

0,75 % C.I. Acid Red 282

25 0,15 % oxalkyliertes Amin

0,18 % oxalkylierter Alkohol

Farbton des gefärbten Leders: rot

Beispiel 2

30

Färbestufe 1

0,5 % Kupferphthalocyanin ( $\alpha$ -Modifikation)

0,5 % C.I. Vat Violet 9

35 1,0 % C.I. Acid Blue 134

1,0 % C.I. Acid Blue 54

0,3 % oxalkyliertes Amin

0,35 oxalkylierter Alkohol

40 Färbestufe 2

0,25 % Kupferphthalocyanin ( $\alpha$ -Modifikation)

0,25 % C.I. Vat Violet 9

0,5 % C.I. Acid Blue 134

45 0,5 % C.I. Acid Blue 254

0,15 % oxalkyliertes Amin

0,18 % oxalkylierter Alkohol

Farbton des gefärbten Leders: blau.

50 Beispiel 3

Die Durchführung erfolgte gemäß der allgemeinen Färbevorschrift, jedoch ohne Stufe 2.

0,8 % C.I. Pigment Orange 13

3,0 % C.I. Acid Brown 422

55 0,3 % oxalkyliertes Amin

0,35 % oxalkylierter Alkohol

Farbton des gefärbten Leders: gelbbraun.

**Beispiel 4**

Die Durchführung erfolgte analog Beispiel 3.

1,5 % C.I. Pigment Orange 13

5 0,3 % oxalkyliertes Amin

0,35 % oxalkylierter Alkohol

Farbton des gefärbten Leders: braun

**B) Färbung von Oberleder**

10

**Allgemeine Färbevorschrift**

- Vorbehandlung

Oberleder wurde nach üblichen Methoden mit einem Polymergerbstoff auf Basis Acrylsäure/Acrylnitril, 15 einem amphoteren Gerbstoff auf Basis eines Kondensationsprodukts von Phenolsulfonsäure und Formaldehyd und einem Harzgerbstoff auf Basis eines Kondensationsprodukts von Melamin und Formaldehyd nachgegerbt und danach ausgewaschen.

- Färbestufe

Das nachgegerbte Leder wurde bei einer Temperatur von 55 °C in 150 % einer wäßrigen Flotte, die 20 Pigment, Säurefarbstoff, oxalkyliertes Amin und gegebenenfalls oxalkylierten Alkohol enthielt, 40 Minuten gewalkt. Danach wurden 6 % eines handelsüblichen Fettlickers zugesetzt und 40 Minuten gewalkt. Schließlich wurde noch 1 % Ameisensäure in 2 Portionen zugegeben, wobei nach Zugabe der 1. Portion 20 Minuten und nach Zugabe der 2. Portion 30 Minuten gewalkt wurde. Danach wurde 25 das Leder der Flotte entnommen und nach üblichen Methoden aufgearbeitet, d.h. unter verminderter Druck getrocknet, angefeuchtet und gestollt.

**Beispiel 5**

0,23 % C.I. Pigment Yellow 83

30 0,2 % C.I. Pigment Red 146

0,04 % Kupferphthalocyanin ( $\alpha$ -Modifikation)

0,04 % C.I. Vat Violet 9

2,0 % C.I. Acid Brown 434

0,1 % oxalkyliertes Amin

35 0,1 % oxalkylierter Alkohol

Farbton des gefärbten Leders: braun

**Beispiel 6**

40 0,25 % C.I. Pigment Yellow 83

0,15 % C.I. Pigment Red 146

0,05 % Kupferphthalocyanin ( $\alpha$ -Modifikation)

0,05 % C.I. Vat Violet 9

2,0 % C.I. Acid Brown 290

45 0,1 % oxalkyliertes Amin

0,1 % oxalkylierter Alkohol

Farbton des gefärbten Leders: braun.

**Beispiel 7**

50

0,23 % C.I. Pigment Yellow 83

0,2 % C.I. Pigment Red 146

0,04 % Kupferphthalocyanin ( $\alpha$ -Modifikation)

0,04 % C.I. Vat Violet 9

55 2,0 % C.I. Acid Brown 434

0,3 % oxalkyliertes Amin

Farbton des gefärbten Leders: braun.

In den Beispielen 1 bis 7 wurde jeweils egal gefärbtes Leder erhalten, das eine klare Nuance und eine hohe Lichtechtheit aufweist.

### Patentansprüche

- 5 1. Verfahren zum Färben von Leder mittels Pigmenten in wäßriger Flotte, dadurch gekennzeichnet, daß man das Leder mit Pigmenten in Gegenwart eines oxalkylierten Amins, das mindestens 20 Kohlenstoffatome aufweist, bei einer Temperatur von 20 bis 60 °C behandelt.
- 10 2. Verfahren zum Färben von Leder gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das Leder mit 0,1 bis 5 %, bezogen auf das Feuchtgewicht des zu färbenden Leders, eines oxalkylierten Amins behandelt.
- 15 3. Verfahren zum Färben von Leder gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Behandlung zusätzlich in Gegenwart eines oxalkylierten Alkohols, der mindestens 16 Kohlenstoffatome aufweist, vornimmt.
- 20 4. Verfahren zum Färben von Leder gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Behandlung mit einer vorgefertigten wäßrigen Pigmentpräparation durchführt, die ein oxalkyliertes Amin, das mindestens 20 Kohlenstoffatome aufweist, enthält.
- 25 5. Verfahren zum Färben von Leder gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Behandlung zusätzlich in Gegenwart eines wasserlöslichen Säurefarbstoffs durchführt.

### Claims

- 30 1. A process for dyeing leather with a pigment in an aqueous liquor, which comprises treating the leather with a pigment at from 20 to 60 °C in the presence of an alkoxylated amine of 20 or more carbon atoms.
2. A process for dyeing leather as claimed in claim 1, wherein the leather is treated with from 0.1 to 5 %, based on the moist weight of the leather to be dyed, of an alkoxylated amine.
- 35 3. A process for dyeing leather as claimed in claim 1, wherein the treatment is carried out in the additional presence of an alkoxylated alcohol of 16 or more carbon atoms.
4. A process for dyeing leather as claimed in claim 1, wherein the treatment is carried out with a ready-prepared aqueous pigment preparation which contains an alkoxylated amine of 20 or more carbon atoms.
- 40 5. A process for dyeing leather as claimed in claim 1, wherein the treatment is carried out in the additional presence of a water-soluble acid dye.

### Revendications

- 45 1. Procédé de teinture de cuir au moyen de pigments en bain aqueux, caractérisé en ce qu'on traite le cuir par des pigments, à une température de 20 à 60 °C, en présence d'une amine oxalkylée qui comporte au moins 20 atomes de carbone.
- 50 2. Procédé de teinture de cuir selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on traite le cuir par 0,1 à 5%, par rapport au poids humide du cuir à teindre, d'une amine oxalkylée.
3. Procédé de teinture de cuir selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on procède au traitement en présence supplémentaire d'un alcool oxalkylé qui comporte au moins 16 atomes de carbone.
- 55 4. Procédé de teinture de cuir selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on effectue le traitement avec une composition aqueuse de pigment préalablement préparée, contenant une amine oxalkylée qui comporte au moins 20 atomes de carbone.

**EP 0 344 555 B1**

5. Procédé de teinture de cuir selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on effectue le traitement en présence supplémentaire d'un colorant acide soluble dans l'eau.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55