

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑰ Anmeldenummer: **89810402.1**

⑸ Int. Cl.⁴: **C 14 C 3/08**

⑱ Anmeldetag: **30.05.89**

C 14 C 3/02, D 06 P 1/62,
D 06 P 3/32, D 06 P 5/10

⑳ Priorität: **06.06.88 CH 2137/88**

⑦ Anmelder: **CIBA-GEIGY AG**
Klybeckstrasse 141
CH-4002 Basel (CH)

④ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
20.12.89 Patentblatt 89/51

⑧ Erfinder: **Lauton, Alain, Dr.**
Rue de Baerenfels 8
F-68300 Saint-Louis (FR)

⑥ Benannte Vertragsstaaten:
CH DE ES FR GB IT LI

Püntener, Alois, Dr.
Pulverweg 13
CH-4310 Rheinfelden (CH)

Patentansprüche für folgenden Vertragsstaat: ES.

⑤ **Wässrige Lösungen von synthetischen Gerbstoffen.**

⑦ Wässrige Lösungen von synthetischen Gerbstoffen aus
(A) ein Lithiumsalz eines synthetischen, anionischen aromatischen Gerbstoffes oder dessen anionischen nicht kondensierten Vorproduktes und gegebenenfalls
(B) ein wasserlösliches Chrom-, Aluminium-, Eisen- oder Zirkoniumsalz oder dessen Gemische und
(C) ein Alkalimetallsalz der Ethylendiamintetraessigsäure oder eines Pyrophosphates werden durch Vermischen einer wässrigen Lösung der Komponenten (A) und gegebenenfalls (C) mit der gegebenenfalls als wässrige Lösung vorliegenden Komponente (B) hergestellt und finden als Gerbstoff zum Gerben von Blösse oder zum Nachgerben von Leder aller Art Verwendung. Die die Komponente (A) bildenden Lithiumsalze sind neu und können als Fleckenschutzmittel für Polyamidfasern oder als Verbesserer der Nassechtheit von Färbungen auf Polyamidfasern verwendet werden.

Beschreibung

Wässrige Lösungen von synthetischen Gerbstoffen

Die vorliegende Erfindung betrifft wässrige Lösungen von synthetischen Gerbstoffen, deren Verwendung zum Gerben von Blößen bzw. Nachgerben von Ledern sowie Lithiumsalze solcher Gerbstoffe.

In wässrigen Gerbstofflösungen liegen die Gerbstoffe im allgemeinen als Ammoniumsalze vor. Diese Salze verursachen beim Anwender Geruchsbelästigungen und belasten die entstehenden Abwässer.

Es wurde nun gefunden, dass Gerbstoffe in Form ihrer Lithiumsalze diese Nachteile nicht aufweisen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit eine wässrige Lösung von synthetischen Gerbstoffen, welche dadurch gekennzeichnet ist, dass sie

(A) ein Lithiumsalz eines synthetischen, anionischen aromatischen Gerbstoffes oder dessen anionischen nicht kondensierten Vorproduktes und gegebenenfalls

(B) ein wasserlösliches Chrom-, Aluminium-, Eisen- oder Zirkoniumsalz oder dessen Gemische und

(C) ein Alkalimetallsalz der Ethylendiamintetraessigsäure oder eines Pyrophosphates enthält.

Die synthetischen aromatischen Gerbstoffe der Komponente (A) sind an sich bekannt, z.B. aus Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie Bd. 16, (4) 138-140 (1979).

Die erfindungsgemäss verwendbaren Lithiumsalze sind neu und stellen einen weiteren Gegenstand vorliegender Erfindung dar.

Von besonderer Bedeutung sind die Lithiumsalze von synthetischen, anionischen, aromatischen Gerbstoffen (auch anionische aromatische Syntane genannt) sowie von deren anionischen nicht kondensierten Vorprodukten.

Als Vorprodukte kommen z.B. Naphthalin, Diphenyl, Terphenyl, Phenole, Kresole, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon, β -Naphthol, Dihydroxybenzole, Resorcin, 2,2'-Bis-(hydroxyphenyl)-propan und Diarylether wie Diphenylether und Ditolylder in Betracht, die in an sich bekannter Weise zu den anionischen nicht kondensierten Vorprodukten sulfoniert werden.

Als anionische aromatische Syntane sind jene zu erwähnen, welche durch Kondensation der sulfonierten Vorprodukte allein oder zusammen mit weiteren, meist unsulfonierten Vorprodukten mit Formaldehyd und/oder Harnstoff erhältlich sind, wie z.B.

(I) Kondensationsprodukte aus sulfonierten Phenol- oder Kresol- und Formaldehyd,

(II) Kondensationsprodukte aus Naphtalinsulfonsäure und Formaldehyd,

(III) Formaldehyd-Kondensationsprodukte von 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfonen mit (Hydroxy)arylsulfonsäuren,

(IV) Formaldehyd-Kondensationsprodukte von sulfogruppenhaltigen aromatischen Hydroxyverbindungen mit Aralkylhalogeniden,

(V) Harnstoff-Formaldehyd-Kondensationsprodukte von Phenolen und Phenolsulfonsäuren,

(VI) Umsetzungsprodukt aus Phenol und einem Sulfonierungsmittel, wobei das Molverhältnis (Phenol):(SO₃) (1):(1,1-2,2) beträgt.

(VII) Kondensationsprodukte aus sulfonierten Diarylethern und Formaldehyd,

(VIII) Kondensationsprodukte aus sulfonierten Di- oder Terphenylen und Formaldehyd,

(IX) Kondensationsprodukte aus 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon und sulfoniertem 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon mit Formaldehyd und

(X) Formaldehyd-Kondensationsprodukte aus Diarylethersulfonsäure und 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon.

Die Kondensationsprodukte der Typen (I)-(III), (V) und (VII)-(X) sind z.B. aus Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie Bd. 16, (4), 140 (1979) bekannt und können nach den in den dort angegebenen Referenzen beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

Kondensationsprodukte des Typs (IV) und deren Herstellung sind aus GB-C-986621 bekannt.

Kondensationsprodukte des Typs (V) und deren Herstellung sind aus GB-C-890160 und 935678 bekannt.

Das Umsetzungsprodukt des Typs (VI) und dessen Herstellung sind aus EP-A-0245205 bekannt. Diese Umsetzungsprodukte können nach an sich bekannten Methoden zu Produkten des Typs (V) kondensiert werden (vgl. z.B. GB-C-683084).

Die für die Komponente (B) in Betracht kommenden gebrauchsfertigen Gerbesalze sind in der einschlägigen Fachliteratur beschrieben. Es handelt sich hierbei in der Regel um Chrom-, Aluminium-, Eisen- oder Zirkoniumsalze. Als Beispiele solcher Salze sei basisches Chrom(III)-chlorid oder -sulfat, ein Chromalaun, gegebenenfalls basisches Aluminiumchlorid oder -sulfat, ein Alaun, Eisen(III)-chlorid oder -sulfat, Zirkonoxychlorid und Zirkoniumsulfat genannt. Auch Gemische der genannten Chrom- und Aluminiumsalze eignen sich gut dazu, als Komponente (B) eingesetzt zu werden. Bevorzugt sind indessen [CrCl₂(OH)₂]₄Cl•2 H₂O, [Cr(OH)₂]₆Cl₃, Cr(OH)SO₄, Cr₂(OH)₄SO₄, KCr(SO₄)₂•12 H₂O, AlCl₃•6 H₂O, Al₂(SO₄)₃•16 H₂O, Al₂(OH)₄SO₄, Al(OH)₂Cl, Al(OH)Cl₂, KAl(SO₄)₂•12 H₂O, Fe₂(SO₄)₃•9 H₂O, Zr(OH)₂SO₄, ZrOCl₂•8 H₂O und Zr(SO₄)₂•4 H₂O.

Im Vordergrund des Interesses stehen die basischen Chromsulfate Cr(OH)SO₄ und Cr₂(OH)₄SO₄, die aus Chromalaun und einem Alkali im Äquivalentverhältnis 3:1 und 3:2 erhältlich sind.

Sofern die fakultative Komponente (C) in der erfindungsgemässen Zusammensetzung mitverwendet wird, kommt bevorzugt das Tetranatriumsalz der Ethylendiamintetraessigsäure oder das neutrale oder saure

Natriumpyrophosphat ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ oder $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$) in Betracht. Die fakultative Komponente (C) wirkt als Komplexmierungsmittel und wird in der Zusammensetzung vorzugsweise bei eisenfreiem Gerbmittel mitverwendet, sofern der Eisengehalt des bei der Herstellung der Komponente (A) eingesetzten Oleums relativ hoch ist.

Da die Gerbesalze der angegebenen Art als Komponente (B) sehr unterschiedliche Molgewichte aufweisen, werden im Gewichtsverhältnis der Komponente (A) zur Komponente (B) die Gewichte der Komponente (B) vorteilhafterweise auf das Metallatom der entsprechenden Gerbesalze bezogen. Zudem kann bei Verwendung von Chromgerbesalzen als Komponente (C) höchstens 0,375 Teile Chrom pro Teil Komponente (A) eingesetzt werden. Höhere Chrommengen wären in der Zusammensetzung nicht mehr löslich und würden zu unhomogenen Zusammensetzungen führen. Somit enthalten bevorzugte Zusammensetzungen die Komponenten (A) und (B) in einem Gewichtsverhältnis (A):(B) von (1):(0,03 bis 0,5), bezogen auf das Metallatom der Komponente (B), wobei höchstens 0,375 Teile Chrom vorhanden sind. Erwünscht sind Zusammensetzungen, die möglichst hohe Gehalte an Gerbesalze aufweisen, da die Gerbesalze als Komponente (B) im Vergleich zu den Umsetzungsprodukten aus Phenol und Oleum als Komponente (A) billiger sind, wobei die Gerbwirkung der Zusammensetzung sowohl auf die Komponente (A) als auch auf die Komponente (B) zurückzuführen ist. Somit sind Zusammensetzungen besonders bevorzugt, welche die Komponenten (A) und (B) in einem Gewichtsverhältnis (A):(B) von (1):(0,3 bis 0,375) enthalten.

Sofern die fakultative Komponente (C) mitverwendet wird, ist der Einsatz von 0,04 Gewichtsteilen der Komponente (C) pro Gewichtsteil der Komponente (A) genügend, um die Komplexmierungswirkung der Komponente (C) zu erzielen. Somit enthalten in der Regel die Zusammensetzungen die Komponenten (A) und (C) in einem Gewichtsverhältnis (A):(C) von (1):(0 bis 0,04).

Eine mit Wasser auf 1 % bezogene auf Trockensubstanz der Komponenten (A) und gegebenenfalls (B) und (C), verdünnte erfindungsgemässe Lösung weist einen pH-Wert von höchstens 5 auf. Die 1%-igen wässrigen Lösungen von erfindungsgemässen Zusammensetzungen, weisen vorzugsweise einen pH-Wert von 0 bis 3,5 auf.

Im allgemeinen weisen die erfindungsgemässen Zusammensetzungen einen Wassergehalt von 40 bis 80, vorzugsweise 45 bis 62 Gewichtsprozent auf.

Bei der Herstellung der erfindungsgemässen Zusammensetzung wird im allgemeinen so verfahren, dass man eine wässrige Lösung der Komponente (A) und gegebenenfalls die Komponente (C) mit der gegebenenfalls als wässrige Lösung vorliegenden Komponente (B) vermischt. Vor dem Vermischen mit gegebenenfalls der Komponente (C) sollte die Komponente (A) aus sicherheitstechnischen Gründen zuerst mit Wasser verdünnt werden, wobei etwa 50 bis 70 gewichtsprozentige Lösungen der Komponente (A) erhalten werden. Hierbei wird in der Regel die fakultative Komponente (C) zur wässrigen Lösung der Komponente (A) langsam gegeben.

Erst am Schluss wird gegebenenfalls die Komponente (B) zum Gemisch der Komponenten (A) und gegebenenfalls (C) gegeben. Hierbei kann die Komponente (C) als Feststoff unter intensivem Rühren zugegeben werden. Diese trifft insbesondere bei Einsatz von z.B. Aluminiumgerbesalzen als Komponente (B) zu. Bei Verwendung von Chromgerbesalzen hat es sich jedoch als besonders vorteilhaft erwiesen, die Komponente (B) als wässrige Lösung einzusetzen, wobei diese wässrige Lösung vor dem Vermischen mit den Komponenten (A) und gegebenenfalls (C) in der Regel auf 60 bis 90°C aufgeheizt wird. Nach dem Vermischen aller Komponenten wird die Zusammensetzung im allgemeinen mit Wasser auf den bevorzugten Wassergehalt von 40 bis 80 Gewichtsprozent verdünnt.

Bevorzugt enthalten die erfindungsgemässen wässrigen Lösungen von synthetischen Gerbstoffen 5 bis 60 Gew.-% der Komponente (A), 0 bis 60 Gew.-% der Komponente (B), 0 bis 60 Gew.-% der Komponente (C) und ad 100 Gew.-% Wasser

Die so erhaltenen, erfindungsgemässen Zusammensetzungen sind flüssig und eignen sich besonders gut zum Gerben von Blösse oder zum Nachgerben von Leder aller Art.

Hierbei geht man nach konventionellen Methoden so vor, dass man Blösse oder vorgegerbtes Leder mit einer wässrigen Lösung behandelt, welche die erfindungsgemässe, wässrige Zusammensetzung enthält, und anschliessend das so gegerbte Material auf übliche Weise z.B. durch Neutralisieren, Auswaschen, Fetten und Trocknen fertigstellt. Falls erwünscht, kann eine Färbung durchgeführt werden. In der Regel werden auf 100 Gewichtsteile Blösse oder Leder 100 bis 200, vorzugsweise 140 bis 180 Gewichtsteile Wasser und 5 bis 40 Gewichtsteile der wässrigen, erfindungsgemässen Zusammensetzung eingesetzt.

Im Speziellen werden 100 Gewichtsteile vorzugsweise entkalkte Blösse mit 140 bis 160 Gewichtsteilen Wasser und 10 bis 20 Teilen der erfindungsgemässen Zusammensetzung gegerbt oder 100 Gewichtsteile auf übliche Art und Weise mit z.B. Formiaten oder Bicarbonaten neutralisiertes chromgegerbtes Leder mit 140 bis 160 Gewichtsteilen Wasser und 5 bis 15 Teilen der erfindungsgemässen Zusammensetzung nachgegerbt. Das gegerbte Material wird nachgespült und gegebenenfalls anschliessend mit einem handelsüblichen Fettungsmittel auf der Basis von z.B. sulfoniertem Fischöl, Spermöl oder Klauenöl gefettet. Nach dem Trocknen erhält man ein helles, brillantes Leder, welches eine gute Lichtechtheit, einen festen, kompakten, glatten Narben und einen weichen Griff aufweist.

Neben den guten, erwähnten Eigenschaften der damit gegerbten Materialien bringt die erfindungsgemässe Zusammensetzung den wesentlichen Vorteil mit sich besonders lagerstabil zu sein. Selbst nach

mehrmonatiger Lagerung können nämlich keine Trübungen oder Ausflockungen in der Zusammensetzung festgestellt werden.

Zusätzlich können die erfindungsgemässen Lithiumsalze auch bei Polyamidfasern zu Verbesserung der Nassechtheiten von Färbungen oder als Fleckenschutzmittel (Stainblocker) verwendet werden.

5 Ausserdem können diese Lithiumsalze auch Anwendung als Dispergatoren, besonders für Farbstoffe und Chemikalien finden.

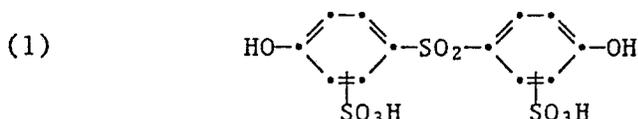
Die neuen Lithiumsalze werden dadurch hergestellt, dass die anionischen Syntane mit Lithiumhydroxid oder Lithiumhydroxid-monohydrat neutralisiert werden.

10 Die in der nachfolgenden Herstellungsvorschrift und in den nachfolgenden Beispielen angegebenen Prozenzte und Teile beziehen sich auf das Gewicht.

Herstellungsvorschrift für die Komponente (A)

Vorschrift A:

15 136,5 Teile Phenol (1,45 Mol) werden bei 45°C geschmolzen. Zu dieser Schmelze werden 193,4 Teile Oleum 20 % (2,08 Mol SO₃) langsam so gegeben, dass die Temperatur des Reaktionsgemisches nicht über 160°C steigt. Nun wird das Reaktionsgemisch unter vermindertem Druck bei 26 mbar und bei 160°C während 6 Stunden unter Rühren gehalten, wobei das durch die Reaktion gebildete Wasser zusammen mit geringen Anteilen geschmolzenen Phenols aus dem Reaktionsgemisch azeotropisch entfernt werden. Anschliessend wird das Reaktionsgemisch unter Normaldruck auf 40°C abgekühlt. Man erhält 253 Teile eines geschmolzenen Gemisches aus Polyhydroxy-polyphenylsulfon-Sulfonsäuren, das die Disulfonsäure der Formel



als Hauptbestandteil enthält.

Herstellungsbeispiel

Beispiel 1:

500 Teile geschmolzenes Phenol werden bei 60 bis 70°C langsam mit 440 Teilen 66%-igem Oleum versetzt und anschliessend 1 Stunde bei 100°C sulfoniert. Die gebildete Phenolsulfonsäure wird dann langsam im Vakuum von etwa 14 bis 17 mbar auf 160 bis 165°C erhitzt, so dass nur wenig Phenol abdestilliert, und so lange bei dieser Temperatur gehalten, bis 1 g des Kondensationsproduktes 3,5 bis 3,7 cm³ 1N Natronlauge gegen Kongorot neutralisiert. Das auf diese Weise entstandene Kondensationsprodukt wird mit 90 bis 100 Teilen Phenol versetzt, und sobald das Phenol gut durchgemischt ist, wird die Reaktionsmasse wieder langsam unter Vakuum gesetzt und solange bei 165°C erhitzt, bis 1 g des Kondensationsproduktes nur noch 2,7 bis 2,5 cm³ 1N Natronlauge gegen Kongorot neutralisiert. Ausbeute 900-940 Teile.

82 Teile des erhaltenen Kondensationsproduktes werden mit 36 Teilen Wasser verdünnt und mit 16,2 Teilen Lithiumhydroxydmonohydrat neutralisiert und mit 13,1 Teilen 37%iger Formaldehydlösung versetzt und so lange (etwa 6 Stunden) bei 100 bis 105°C kondensiert, bis eine Probe mit wenig Wasser verdünnt bei Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure klar bleibt. Die Reaktionsmasse wird dann mit 50 Teilen Wasser verdünnt, der entstandene Gerbstoff mit 13 Teilen 40%iger Schwefelsäure auf pH-Wert 3,5 gestellt und mit 14 Teilen 85%iger Ameisensäure angesäuert.

Man erhält eine klare und stabile Gerbstofflösung mit einem Gesamtrückstand von ca. 47 %. Dieser Gerbstoff eignet sich vorzüglich zur Herstellung weisser Leder.

Beispiel 2:

Zu einer Lösung aus 70 Teilen des gemäss Vorschrift A hergestellten Umsetzungsproduktes aus Phenol und Oleum werden langsam 30 Teile Wasser zugegeben und mit 20 Teilen Lithiumhydroxydmonohydrat auf pH 3,5 gestellt. Die Temperatur des Reaktionsgemisches soll nicht über 70°C steigen. Die erhaltene Lösung wird mit 10 Teilen 75%iger Essigsäure angesäuert (Gesamtrückstand ca. 56 %). Die Behandlung eines Chromnarbenleders mit dieser stabilen Gerbstofflösung nach üblicher Methode weist einen vollen Narben und einen weichen Griff auf.

Beispiel 3:

Zu einer Lösung aus 166,5 Teilen des gemäss Vorschrift A hergestellten Umsetzungsproduktes aus Phenol und Oleum, 100 Teilen Wasser und 4 Teilen Tetranatriumsalz der Ethylendiamintetraessigsäure werden 4,5 Teile Lithiumhydroxydmonohydrat langsam so gegeben, dass die Temperatur des Reaktionsgemisches nicht über 70°C steigt. Das Reaktionsgemisch wird bei 70°C während 15 Minuten unter Rühren gehalten, wobei eine klare Lösung entsteht. Nun wird zur Reaktionslösung eine auf 70°C vorgewärmte Lösung aus 198 Teilen Cr(OH)SO₄ (entsprechend 62,3 Teilen Chrom) in 360,5 Teilen Wasser gegeben. Die Reaktionslösung wird anschliessend bei 70°C während 20 Minuten unter Rühren gehalten, dann mit 166,5 Teilen Wasser verdünnt

und auf 20°C abgekühlt. Nach 3-monatiger Lagerung bleibt die Zusammensetzung homogen, d.h. weist keinerlei Trübungen oder Ausflockungen auf.

Beispiel 4:

Zu einer Lösung aus 150 Teilen eines durch Erhitzen auf 105 bis 110°C von 51 Teilen eines Naphthalinsulfonsäuregemisches, 51 Teilen 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon, 25 Teilen Wasser und 23 Teilen 30%iger Formaldehydlösung erhaltenen Umsetzungsproduktes werden langsam 1,5 Teile Pyrophosphattetra-natriumsalz und 20 Teile Wasser zugegeben und mit 11,5 Teilen Lithiumhydroxymonohydrat auf pH 3,5 gestellt. Die Temperatur des Reaktionsgemisches soll nicht über 70°C steigen. Die erhaltene Lösung wird mit 20,9 Teilen 75%iger Essigsäure angesäuert (Gesamtrückstand ca. 57 %).

Verfährt man wie in den Beispielen 1, 2 und 4 beschrieben, verwendet man aber die Kondensationsprodukte (II), (IV), (V) und (VII) bis (X) so erhält man die entsprechenden Lithiumsalze.

Applikationsbeispiele

Beispiel A

100 Teile entkalkte Kalbsblöße werden mit 150 Teilen Wasser und 51 Teilen der gemäss Beispiel 1 hergestellten Zusammensetzung während 24 Stunden bei 20°C im rollenden Fass behandelt. Nach dem Waschen, Fetten, Ausrecken, Trocknen, Konditionieren, Stollen und Spannen erhält man ein weiss gegerbtes Leder, das einen vollen Narben und einen weichen Griff aufweist.

Beispiel B

100 Teile gefalztes Chromnarbenkalbsleder werden mit 150 Teilen Wasser und 10 Teilen der gemäss Beispiel 3 hergestellten Zusammensetzung während 2 Stunden bei 50°C im rollenden Fass behandelt. Nach dem Auswaschen wird das Leder mit Natriumformiat und Natriumbicarbonat nach üblichen Methoden neutralisiert, gewaschen, mit 1 Teil des Lederfarbstoffes C.I. Acid Brown 189 gefärbt und mit einem handelsüblichen Fettungsmittel auf Basis von sulfoniertem Fischöl nachbehandelt. Nach Fertigstellung des Leders wie in Beispiel A angegeben, erhält man ein nachgegerbtes, braun gefärbtes, brillantes Leder, das ebenfalls einen vollen Narben und einen weichen Griff aufweist.

Beispiel C

100 Teile Polyamid Teppich werden bei 60°C mit einer wässrigen Lösung bestehend aus 5 Teile des gemäss Beispiel 4 hergestellten Lithiumsalzes, 1 Teile Magnesiumsulfat und 5 Teile Ammoniumacetat, die mit Ameisensäure auf pH 2,5 gestellt wurde, 15 Minuten behandelt. Darauf wird der behandelte Teppich mit kaltem Wasser gespült und getrocknet. Der behandelte Teppich zeigt keine Affinität bei Raumtemperatur gegenüber C.I. FD&C Rot 40.

Beispiel D

100 g eines Polyamid 6,6-Trikots werden in einem Färbeapparat bei 40°C in eine Flotte eingebracht (Flottenverhältnis 1:40), die 2 g eines handelsüblichen anionischen Egalisierungsmittels und 1,2 g eines Farbstoffes enthält und mit Essigsäure auf pH 5 eingestellt ist. Man erhitzt das Färbebad, bei ständig zirkulierender Flotte, innerhalb von 30 Minuten auf 98°C und färbt bei dieser Temperatur 30 Minuten lang. Alsdann wird das Färbebad abgekühlt und das Substrat gespült. Anschliessend wird das Substrat bei 70°C in eine Flotte eingebracht (Flottenverhältnis 1:40), die 3 g des Kondensationsproduktes aus 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon und sulfoniertem Phenol mit Formaldehyd enthält und mit Essigsäure auf pH 4 eingestellt ist. Man behandelt das Substrat bei 70°C während 15 Minuten und kühlt danach das Bad ab. Das Substrat wird gespült und getrocknet. Das erhaltene Trikot weist eine verbesserte Nassechtheit auf.

Patentansprüche

1. Wässrige Lösung von synthetischen Gerbstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass sie (A) ein Lithiumsalz eines synthetischen, anionischen aromatischen Gerbstoffes oder dessen anionischen nicht kondensierten Vorproduktes und gegebenenfalls (B) ein wasserlösliches Chrom-, Aluminium-, Eisen- oder Zirkoniumsalz oder dessen Gemische und (C) ein Alkalimetallsalz der Ethylendiamintetraessigsäure oder eines Pyrophosphates enthält.
2. Wässrige Lösung gemäss Anspruch 1, enthaltend als Komponente (A) ein Lithiumsalz eines synthetischen, anionischen, aromatischen Gerbstoffes.
3. Wässrige Lösung gemäss Anspruch 2, enthaltend als Komponente (A) ein Lithiumsalz eines Kondensationsproduktes aus sulfonierten Phenol- oder Kresol- und Formaldehyd.
4. Wässrige Lösung gemäss Anspruch 2, enthaltend als Komponente (A) ein Lithiumsalz eines Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsproduktes.
5. Wässrige Lösung gemäss Anspruch 2, enthaltend als Komponente (A) ein Lithiumsalz eines

Formaldehyd-Kondensationsproduktes von 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfonen mit (Hydroxy)arylsulfonsäuren.

- 5 6. Wässrige Lösung gemäss Anspruch 2, enthaltend als Komponente (A) ein Lithiumsalz eines Formaldehyd-Kondensationsproduktes von sulfogruppenhaltigen aromatischen Hydroxyverbindungen mit Aralkylhalogeniden
7. Wässrige Lösung gemäss Anspruch 2, enthaltend als Komponente (A) ein Lithiumsalz eines Harnstoff-Formaldehyd-Kondensationsproduktes von Phenolen oder Phenolsulfonsäuren.
8. Wässrige Lösung gemäss Anspruch 2, enthaltend als Komponente (A) ein Lithiumsalz eines Kondensationsproduktes aus sulfonierten Diarylethern und Formaldehyd.
- 10 9. Wässrige Lösung gemäss Anspruch 2, enthaltend als Komponente (A) ein Lithiumsalz eines Kondensationsproduktes aus sulfonierten Di- oder Terphenylen und Formaldehyd.
10. Wässrige Lösung gemäss Anspruch 2, enthaltend als Komponente (A) ein Lithiumsalz eines Kondensationsproduktes aus 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon und sulfoniertem 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon mit Formaldehyd.
- 15 11. Wässrige Lösung gemäss Anspruch 2, enthaltend als Komponente (A) ein Lithiumsalz eines Kondensationsproduktes aus Diarylethersulfonsäure und 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon und Formaldehyd.
12. Wässrige Lösung gemäss Anspruch 1, enthaltend als Komponente (A) ein Lithiumsalz eines Umsetzungsproduktes aus Phenol und einem Sulfonierungsmittel, wobei das Molverhältnis (Phenol):(SO₃) (1):(1,1-2,2) beträgt.
- 20 13. Wässrige Lösung gemäss Anspruch 1, enthaltend als Komponente (B) basische Chrom(III)-chlorid oder -sulfat, ein Chromalaun, gegebenenfalls basisches Aluminiumchlorid oder -sulfat, ein Alaun, Eisen(III)-chlorid oder -sulfat, Zirkonoxychlorid oder gegebenenfalls basisches Zirkoniumsulfat oder Gemische der genannten Chrom- oder Aluminiumsalze.
- 25 14. Wässrige Lösung gemäss Anspruch 9, enthaltend als Komponente (B) [CrCl₂(OH₂)₄]Cl•2 H₂O, [Cr(OH₂)₆]Cl₃, Cr(OH)SO₄, Cr₂(OH)₄SO₄, KCr(SO₄)₂•12 H₂O, AlCl₃•6 H₂O, Al₂(SO₄)₃•16 H₂O, Al₂(OH)₄SO₄, Al(OH)₂Cl, Al(OH)Cl₂, KAl(SO₄)₂•12 H₂O, Fe₂(SO₄)₃•9 H₂O, Zr(OH)₂SO₄, ZrOCl₂•8 H₂O und Zr(SO₄)₂•4 H₂O.
- 30 15. Wässrige Lösung gemäss Anspruch 1, enthaltend als Komponente (C) das Tetranatriumsalz der Ethylendiamintetraessigsäure oder das neutrale oder saure Natriumpyrophosphat.
16. Wässrige Lösung gemäss Anspruch 1, enthaltend
5 bis 60 Gew.-% der Komponente (A),
0 bis 60 Gew.-% der Komponente (B),
0 bis 60 Gew.-% der Komponente (C) und
35 ad 100 Gew.-% Wasser
17. Lithiumsalze von synthetischen, anionischen, aromatischen Gerbstoffen oder von deren anionischen nicht kondensierten Vorprodukten.
18. Lithiumsalze gemäss Anspruch 17 von Kondensationsprodukten aus sulfonierten Phenolen oder Kresolen und Formaldehyd als anionische, synthetische, aromatische Gerbstoffe.
- 40 19. Lithiumsalze gemäss Anspruch 17 von Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsprodukten als anionische, synthetische, aromatische Gerbstoffe.
20. Lithiumsalze gemäss Anspruch 17 von Formaldehyd-Kondensationsprodukten von Dihydroxydiarylsulfonen mit Hydroxybenzolsulfonsäuren als anionische, synthetische, aromatische Gerbstoffe.
- 45 21. Lithiumsalze gemäss Anspruch 17 von Formaldehyd-Kondensationsprodukten von sulfogruppenhaltigen aromatischen Hydroxyverbindungen mit Aralkylhalogeniden als anionische, synthetische, aromatische Gerbstoffe.
22. Lithiumsalze gemäss Anspruch 17 von Harnstoff-Formaldehyd-Kondensationsprodukten von Phenolen oder Phenolsulfonsäuren als anionische, synthetische, aromatische Gerbstoffe.
- 50 23. Lithiumsalze gemäss Anspruch 17, von Kondensationsprodukten aus sulfonierten Diarylethern und Formaldehyd als anionische, synthetische, aromatische Gerbstoffe.
24. Lithiumsalze gemäss Anspruch 17 von Kondensationsprodukten aus sulfonierten Di- oder Terphenylen und Formaldehyd als anionische, synthetische, aromatische Gerbstoffe.
25. Lithiumsalze gemäss Anspruch 17 von Kondensationsprodukten aus 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon und sulfoniertem 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon mit Formaldehyd als anionische, synthetische, aromatische Gerbstoffe.
- 55 26. Lithiumsalze gemäss Anspruch 17 von Kondensationsprodukten aus Diarylethersulfonsäure und 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon mit Formaldehyd als anionische, synthetische, aromatische Gerbstoffe.
27. Lithiumsalze gemäss Anspruch 17 vom Umsetzungsprodukt aus Phenol und einem Sulfonierungsmittel, wobei das Molverhältnis (Phenol):(SO₃) (1):(1,1:2,2) beträgt, als nicht kondensiertes Vorprodukt eines synthetischen, anionischen, aromatischen Gerbstoffes.
- 60 28. Verwendung der wässrigen Lösung gemäss Anspruch 1 zum Gerben von Blösse oder zum Nachgerben von Leder.
29. Verwendung der Lithiumsalze gemäss Anspruch 17 als Fleckenschutzmittel für Polyamidfasern.
- 65 30. Verwendung der Lithiumsalze gemäss Anspruch 17 zur Nassechtheitsverbesserung von Färbungen auf Polyamidfasern.

Patentansprüche für folgenden Vertragsstaat: ES

1. Verfahren zum Gerben von Blössen oder zum Nachgerben von Leder mit synthetischen Gerbstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass man die Blössen oder das Leder mit einer wässrigen Lösung von synthetischen Gerbstoffen, die
5
(A) ein Lithiumsalz eines synthetischen, anionischen aromatischen Gerbstoffes oder dessen anionischen nicht kondensierten Vorproduktes und gegebenenfalls
(B) ein wasserlösliches Chrom-, Aluminium-, Eisen- oder Zirkoniumsalz oder dessen Gemische und
(C) ein Alkalimetallsalz der Ethylendiamintetraessigsäure oder eines Pyrophosphates
10
enthält, auf übliche Weise behandelt.
2. Verfahren gemäss Anspruch 1, worin die Komponente (A) ein Lithiumsalz eines synthetischen, anionischen, aromatischen Gerbstoffes ist.
3. Verfahren gemäss Anspruch 2, worin die Komponente (A) ein Lithiumsalz eines Kondensationsproduktes aus sulfonierten Phenol- oder Kresol- und Formaldehyd ist.
15
4. Verfahren gemäss Anspruch 2, worin die Komponente (A) ein Lithiumsalz eines Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsproduktes ist.
5. Verfahren gemäss Anspruch 2, worin die Komponente (A) ein Lithiumsalz eines Formaldehyd-Kondensationsproduktes von 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfonen mit (Hydroxy)arylsulfonsäuren ist.
6. Verfahren gemäss Anspruch 2, worin die Komponente (A) ein Lithiumsalz eines Formaldehyd-Kondensationsproduktes von sulfogruppenhaltigen aromatischen Hydroxyverbindungen mit Aralkylhalogeniden ist.
20
7. Verfahren gemäss Anspruch 2, worin die Komponente (A) ein Lithiumsalz eines Harnstoff-Formaldehyd-Kondensationsproduktes von Phenolen oder Phenolsulfonsäuren ist.
8. Verfahren gemäss Anspruch 2, worin die Komponente (A) ein Lithiumsalz eines Kondensationsproduktes aus sulfonierten Diarylethern und Formaldehyd ist.
25
9. Verfahren gemäss Anspruch 2, worin die Komponente (A) ein Lithiumsalz eines Kondensationsproduktes aus sulfonierten Di- oder Terphenylen und Formaldehyd ist.
10. Verfahren gemäss Anspruch 2, worin die Komponente (A) ein Lithiumsalz eines Kondensationsproduktes aus 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon und sulfoniertem 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon mit Formaldehyd ist.
30
11. Verfahren gemäss Anspruch 2, worin die Komponente (A) ein Lithiumsalz eines Kondensationsproduktes aus Diarylethersulfonsäure und 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon und Formaldehyd ist.
12. Verfahren gemäss Anspruch 1, worin die Komponente (A) ein Lithiumsalz eines Umsetzungsproduktes aus Phenol und einem Sulfonierungsmittel ist, wobei das Molverhältnis (Phenol):(SO₃) (1):(1,1-2,2) beträgt.
35
13. Verfahren gemäss Anspruch 1, worin die Komponente (B) basisches Chrom(III)-chlorid oder -sulfat, ein Chromalaun, gegebenenfalls basisches Aluminiumchlorid oder -sulfat, ein Alaun, Eisen(III)-chlorid oder -sulfat, Zirkonoxychlorid oder gegebenenfalls basisches Zirkoniumsulfat oder Gemische der genannten Chrom- oder Aluminiumsalze ist.
40
14. Verfahren gemäss Anspruch 9, worin die Komponente (B) [CrCl₂(OH)₂]₄Cl•2 H₂O, [Cr(OH)₂]₆Cl₃, Cr(OH)SO₄, Cr₂(OH)₄SO₄, KCr(SO₄)₂•12 H₂O, AlCl₃•6 H₂O, Al₂(SO₄)₃•16 H₂O, Al₂(OH)₄SO₄, Al(OH)₂Cl, Al(OH)Cl₂, KAl(SO₄)₂•12 H₂O, Fe₂(SO₄)₃•9 H₂O, Zr(OH)₂SO₄, ZrOCl₂•8 H₂O und Zr(SO₄)₂•4 H₂O ist.
15. Verfahren gemäss Anspruch 1, worin die Komponente (C) das Tetranatriumsalz der Ethylendiamintetraessigsäure oder das neutrale oder saure Natriumpyrophosphat ist.
45
16. Verfahren gemäss Anspruch 1, worin man
5 bis 60 Gew.-% der Komponente (A),
0 bis 60 Gew.-% der Komponente (B),
0 bis 60 Gew.-% der Komponente (C) und
50
ad 100 Gew.-% Wasser verwendet.
17. Verfahren zum Schützen von Polyamidfasermaterial gegen Flecken, dadurch gekennzeichnet, dass man auf die Fasern ein Lithiumsalz eines synthetischen, anionischen aromatischen Gerbstoffes oder dessen anionischen nicht kondensierten Vorproduktes aufbringt.
18. Verfahren zur Verbesserung der Nassechtheit von Färbungen auf Polyamidfasern, dadurch gekennzeichnet, dass man die gefärbten Fasern mit einem Lithiumsalz eines synthetischen, anionischen aromatischen Gerbstoffes oder dessen anionischen nicht kondensierten Vorproduktes behandelt.
55
60
65



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
A,D	EP-A-0 245 205 (CIBA) * Ansprüche * ---	1,13-16 ,28	C 14 C 3/08 C 14 C 3/02
A	EP-A-0 024 014 (BAYER) * ZUSAMMENFASSUNG * ---	1,2,17, 28	D 06 P 1/62 D 06 P 3/32 D 06 P 5/10
A	US-A-4 110 367 (J.G. PAPALOS) * Ansprüche; Spalte 5, Zeile 28 - Spalte 6, Zeile 4 * ---	1,2,17, 28	
A	FR-A-2 330 795 (CASSELLA FARBWERKE) ---	1,2,17, 30	
A	GB-A-1 296 304 (CELANESE CORP.) ---		
A	GB-A-2 006 276 (BAYER) ---		
A	FR-A-2 137 557 (SNIA VISCOSE) ---		
A	DE-A-2 856 883 (HOECHST) -----		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
			C 14 C D 06 P C 09 B
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 25-09-1989	Prüfer GIRARD Y.A.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE 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 Patentdokument, 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			