


EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

 Anmelde­nummer: 89112426.5

 Int. Cl.⁴: **D06P 1/44 , D06P 3/32 ,
D06P 1/56 , D06P 1/607**

 Anmelde­tag: 07.07.89

 Priorität: 14.07.88 DE 3823826

 Anmel­der: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT**
Postfach 80 03 20
D-6230 Frankfurt am Main 80(DE)

 Ver­öffent­lichungs­tag der Anmelde­ung:
17.01.90 Patentblatt 90/03

 Erfin­der: **Mast, Jan Hilbert**

Am Zollhaus 18
D-6257 Hünfelden(DE)

 Benannte Ver­trags­staaten:
DE ES FR GB IT NL

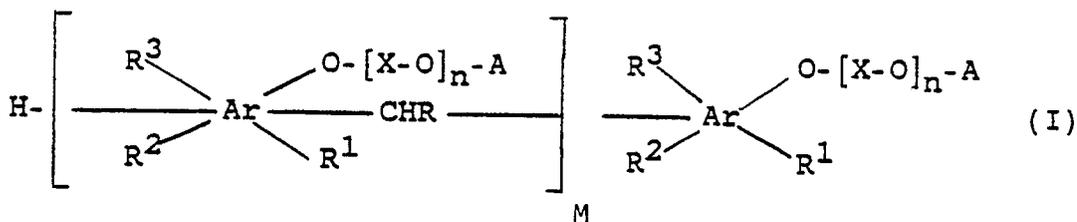
Erfin­der: **Schlösser, Lothar, Dr.**
Lindenau 5
D-6000 Frankfurt am Main 50(DE)

Erfin­der: **Winter, Rainer**

Weisskirchener Strasse 60
D-6370 Oberursel 6(DE)

 Ver­fahren zur Badpigmentierung von Leder.

 Ver­fahren zur Badpigmentierung von Leder, wobei man das Leder mit Pigmentdispersionen färbt, die eine Verbindung der Formel (I)



enthalten, in welcher

Ar Benzol der Naphthalin,

X -CH₂-CH₂- und/oder -CH₂-CH(CH₃)-,

0 bis (m-1) der Reste A Wasserstoff,

1 bis m der Reste A Benzoyl und/oder Naphthoyl,

1 bis m der Reste A -CO-CH=CH-COOM und/oder -CO-CH₂-CH(SO₃M)-COOM sind, wobei M für ein Kation steht,

R¹, R² und R³ Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 14 C-Atomen,

R Wasserstoff und/oder Alkyl mit 1 bis 9 C-Atomen,

n eine Zahl von 1 bis 150 und

m eine Zahl von 2 bis 12 bedeuten,

und worin das Pigment eine durchschnittliche Korngröße von 50 bis 500, vorzugsweise 80 bis 300 nm aufweist. Durch die Verwendung dieser Dispersionen, die die Pigmente in sehr feinteiliger Form enthalten, erreicht man eine gute Durchfärbung des Leders mit verbesserter Lichtechtheit.

EP 0 350 803 A2

Verfahren zur Badpigmentierung von Leder

Die Erfindung betrifft ein Pigmentfärbeverfahren, das auf chromfeuchte Leder (wetblue) oder zwischentrocknete (crusted) Leder und auf Leder sämtlicher Tierarten angewendet werden kann.

Pigmentfärbungen von Leder sind schon lange bekannt. Die ersten derartigen Färbungen erhielt man durch Einreiben von unlöslichen farbigen Pigmentteilchen (Marmorstaub, Ruß, Lehm) ins Leder. Auch heute sind Pigmentfärbungen noch von Interesse, so wird z.B. Titan-dioxid zum Schönen einer Weißgerbung in der Nachgerbung beziehungsweise nach dem Trocknen des Leders eingesetzt. Gelegentlich wird auch Ruß zur Farbtonvertiefung verwendet.

Nachteilig wirkt sich bei den heute gängigen Pigmentfärbungen die mangelhafte Bindung des Pigments an das Leder aus. Ungenügende Fixierung und schlechte Naß- und Trockenabriebswerte sind die Folge. Ein mit Pigmenten behandeltes Leder ist normalerweise nicht durchgefärbt.

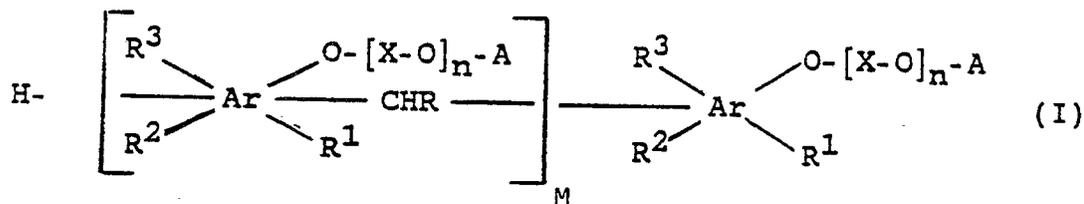
Auch die Färbung von Leder mit löslichen Farbstoffen weist teilweise Nachteile auf. Je nach Farbstoff erhält man geringere Werte der Licht-, Schweiß- oder Migrationsechtheit. Probleme mit ungenügender Naß- und/oder Trockenreibecktheit sind auch hier bekannt.

Diese Nachteile können mit der im folgenden beschriebenen Pigmentfärbung vermieden werden.

Seit einigen Jahren zeigt sich der Trend, alle Lederarten, insbesondere solche, die nicht oder kaum zugerichtet werden (Bekleidungsleder, Möbelleder, vollnarbiges Schuhoberleder), mit Hilfe von Pigmenten lichtechter zu machen. Auch soll das Sortiment durch Abdecken kleiner Narbenfehler mit Pigmenten verbessert werden. Die heute in der Lederindustrie verwendeten Pigmente zeichnen sich aber wie beschrieben, durch ungenügende Bindung, Unegalität und teilweise durch Unansehnlichkeit durch Verkrusten der Pigmente auf der Lederoberfläche aus.

Es wurde nun gefunden, daß diese Nachteile sich durch den Einsatz von äußerst feinteiligen Pigmenten umgehen lassen. Eine Durchfärbung des Leders ist möglich, die Lichtechtheitswerte des Leders sind besser als bei den mit Farbstoffen gefärbten Ledern. Die Naß- und Trockenreibecktheit ist einwandfrei, die Migrationsechtheit ist gut (keine Migration), die Schweißechtheit ist ausgezeichnet, kleinere Narbenfehler des Leders können abgedeckt werden, die Leder sind egal gefärbt und verändern nicht ihren Griff. Die Arbeitsmethoden entsprechen den üblichen Färbemethoden, so daß für die Durchführung dieses Verfahrens keine großen Umstellungen im betrieblichen Ablauf nötig sind.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Badpigmentierung von Leder, bei dem man das Leder mit Pigmentdispersionen färbt, die eine Verbindung der Formel (I)



enthalten, in welcher

Ar Benzol der Naphthalin,

X -CH₂-CH₂- und/oder -CH₂-CH(CH₃)-,

0 bis (m-1) der Reste A Wasserstoff,

1 bis m der Reste A Benzoyl und/oder Naphthoyl,

1 bis m der Reste A -CO-CH=CH-COOM und/oder -CO-CH₂-CH(SO₃M)-COOM sind, wobei M für ein

Kation steht,

R¹, R² und R³ Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 14 C-Atomen,

R Wasserstoff und/oder Alkyl mit 1 bis 9 C-Atomen,

n eine Zahl von 1 bis 150 und

m eine Zahl von 2 bis 12 bedeuten,

und worin das Pigment eine durchschnittliche Korngröße von bis 500, vorzugsweise 80 bis 300 nm aufweist.

Die zuvor genannten Verbindungen und die Herstellung von Pigmentdispersionen mit Hilfe dieser Verbindungen sind in der DE-A 31 20 697 beschrieben. Bevorzugt sind solche Verbindungen der obigen Formel, worin R¹ Wasserstoff, R² und R³ Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen, zweckmäßigerweise 1 bis 9 C-Atomen, R Wasserstoff und/oder Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen, zweckmäßigerweise Wasserstoff,

n eine Zahl von 2 bis 20, zweckmäßigerweise 8 bis 20, m eine Zahl von 4 bis 10, zweckmäßigerweise 4 bis 8, M Wasserstoff, ein Alkalimetall, zweckmäßigerweise Natrium, ein Äquivalent Erdalkalimetall und/oder eine Ammoniumgruppe, die durch niederes Alkyl und/oder niederes Hydroxyalkyl substituiert sein kann, sowie eine aus Ammoniak oder niederen Alkylaminen durch Anlagerung von bis zu 150, zweckmäßigerweise von 5 bis 30 Ethylenoxid- und/oder Propylenoxideinheiten erhaltene Ammoniumgruppe bedeuten.

Diese Verbindungen werden hergestellt indem man Novolak-Oxalkylate der Formel I, in welchen A Wasserstoff ist und Ar, X, R¹, R², R³, R, n sowie m die vorstehend genannte Bedeutung haben, mit 1 bis m Mol einer den Benzoyl- und/oder Naphthoylrest einführenden O-acylierenden Verbindung sowie mit 1 bis m Mol Maleinsäureanhydrid und gegebenenfalls 1 bis m Mol Sulfit bzw. Hydrogensulfit oder 0,5 bis 0,5 m Mol Disulfit behandelt und gegebenenfalls freie Säuregruppen mit einer den Rest M einführenden Base neutralisiert.

Neben den oben genannten Verbindungen der Formel I können die Pigmentdispersionen auch Lecithin als weiteres Dispergiermittel enthalten.

Mit diesen Dispergiermitteln können in bekannter Weise wäßrige Pigmentdispersionen hergestellt, indem man die Pigmente, wie z.B. Azopigmente, verlackte Azopigmente, Triphenylmethanpigmente, Thioindigopigmente, Perylentetracarbonsäurepigmente, Dioxazinpigmente, Chinacridonpigmente, Phthalocyanin-pigmente oder anorganische Pigmente mit diesen Dispergiermitteln unter Zusatz von Ethylenglykol, Wasser und gegebenenfalls geringen Mengen anderer Dispergiermittel in einer geeigneten Dispergiervorrichtung, wie zum Beispiel einer Rührwerksmühle, Perlmühle oder einem Doppelmuldenknetter dispergiert. Das Verhältnis von Verteilungsmitteln zu Pigmentpulver kann in weiten Grenzen variieren und beträgt im allgemeinen 0,1 bis 0,2 Gewichtsteile Dispergiermittel auf ein Teil trockenes Pigmentpulver. Außer als Dispergiermittel können die genannten Verbindungen der Formel (I) auch als Kupplungshilfsmittel eingesetzt werden. Die Menge an Lecithin beträgt 0,05 bis 0,25 Gew.-%, bezogen auf das Pigmentpulver. Die Dispersionen aus Pigmentpulver und Verbindungen der Formel 1 wurden in Gegenwart von Wasser hergestellt und fallen in Form von Teigen an, die in dieser Form im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzt werden können. Man kann diese wasserhaltigen Dispersionen jedoch auch trocknen. Das so erhaltene Pulver eignet sich ebenfalls zum Färben von Leder im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens. Der Begriff Dispersion umfaßt also hier und im folgenden sowohl die wasserhaltigen Dispersionen als auch die wasserfreien Pulver.

Zur Vorbereitung für das erfindungsgemäße Verfahren wird das Leder zuvor nach üblichen Methoden broschiert, beispielsweise mit ca. 2 % konz. Ammoniak-Lösung und 0,1 bis 2, vorzugsweise 0,2 bis 0,5 % eines Netzmittels, bezogen auf das Trockengewicht des Leders. Als Netzmittel für diese Stufe eignen sich beispielsweise Polyethylenglykole mit einem Molgewicht von 100 bis 2000, vorzugsweise von 200 bis 1000, Ester der Formel R₁-COO-(CH₂)_n-SO₃Na, wobei R₁ C₈-C₂₅-, vorzugsweise C₁₂-C₁₈-Alkyl und n Zahlen von 1 bis 12, vorzugsweise 2 bis 5 bedeuten, oder oxethylierte Fettalkohole, Fettsäuren, Fettsäureamide, sek. Alkansulfonate, Phenol, Naphthol und Alkylphenole mit einem Gehalt von 1 bis 100, vorzugsweise 3 bis 20 Oxethyleinheiten.

Nach der Broschur wird das Leder gespült und in frische ammoniakalische Flotte gebracht. Anschließend erfolgt eine Behandlung, die dazu dient, Substanzen in das Leder einzubringen, die die nachfolgende Pigmentfärbung fixieren. Diese Behandlung wird nachfolgend "Vorfixierung" genannt.

Zur Vorfixierung eignen sich wasserlösliche Polyurethane sowie Kondensationsprodukte des Formaldehyds mit Melamin (Molverhältnis 3:1 bis 12:1, vorzugsweise 4:1 bis 6:1), Dicyandiamid (Molverhältnis 1:1 bis 3:1), Harnstoff (Molverhältnis 1:1 bis 3:1, vorzugsweise 1,5:1 bis 2,8:1), Phenol (Molverhältnis 0,5:1 bis 2:1), Naphthol (Molverhältnis 0,5:1 bis 2:1) und aromatischen Sulfosäuren, vorzugsweise Naphthalinsulfonsäure (Molverhältnis 3:1 bis 12:1, vorzugsweise 5:1 bis 8:1).

Dergleichen sind diese Kondensationsprodukte in ihrer sulfonierten Form zum Vorfixieren geeignet. Die Menge solcher Kondensationsprodukte beträgt ca. 0,2 bis 4, vorzugsweise 1,5 bis 2,5 %, bezogen auf das Falzgewicht des Leders und ca. 0,3 bis 5, vorzugsweise 1 bis 3 %, bezogen auf das Trockengewicht des Leders.

Nach der Vorfixierung erfolgt in der gleichen Flotte die eigentliche Pigmentfärbung. Dieser Arbeitsschritt macht den Einsatz von Substanzen erforderlich, die ein gleichmäßiges Aufziehen der Pigmente auf das Leder ermöglichen (Egalisiermittel).

Als Egalisiermittel kommen in Frage die zuvor für die Broschur beschriebenen Netzmittel und darüberhinaus auch Lecithin und Kondensationsprodukte aus Eiweißhydrolysaten mit einem Molgewicht von ca. 100 bis 10 000, vorzugsweise 300 bis 3000 und C₆-C₃₀-, vorzugsweise C₈-C₁₈-Fettsäuren. Diese Egalisiermittel werden in Mengen von 0,1 bis 3 %, vorzugsweise 0,8 bis 1,2 % bezogen auf das Falzgewicht des Leders und 0,5 bis 2, vorzugsweise 0,8 bis 1,5, bezogen auf das Trockengewicht des Leders eingesetzt.

Neben diesen Egalisiermitteln enthält die Flotte noch das Pigment, das mit den eingangs beschriebe-

nen Dispergiermitteln behandelt wurde und worin das Pigment in einer durchschnittlichen Korngröße von 50 bis 500, vorzugsweise 80 bis 300 nm vorliegt. Die Menge an Pigmentdispersion beträgt 0,5 bis 3, vorzugsweise 1 bis 2 %, bezogen sowohl auf das Falzgewicht als auch auf das Trockengewicht des Leders. Um eine unegale Pigmentfärbung durch zu schnelles Aufziehen der Pigmente zu vermeiden, wird in kurzer
 5 Flotte (ca. 30 bis 300%) und bei Temperaturen von 20 bis 40 °C gearbeitet.

Bei der Auswahl der Pigmente ist es empfehlenswert, nur solche Pigmente zu verwenden, die eine gute Fettbeständigkeit aufweisen. Insbesondere in der Trichromie-Pigmentierung besteht die Gefahr eines ungleichmäßigen Aufziehens der Einzelbestandteile.

Bei einer vorgesehenen Glanzstoßzurichtung ist außerdem darauf zu achten, daß nur Pigmente
 10 genommen werden, welche eine ausreichende Temperaturbeständigkeit besitzen. Hierdurch werden Farbtonänderungen beim Glanzstoßen vermieden. Auch wenn badpigmentierte Leder unzugewandt in Bügelmaschinen mit Temperaturen über 120 °C bearbeitet werden, sollte die Temperaturbeständigkeit der Pigmente überprüft werden. Dies gilt auch bei einer etwaigen Vulkanisierung in der Schuhherstellung.

Das so gefärbte Leder kann anschließend nach bekannten Methoden gefettet werden. Im Anschluß an
 15 die Fettung oder auch direkt nach der Pigmentfärbung erfolgt die Fixierung und eine Nachfixierung der Pigmente. Sowohl Fixierung als auch Nachfixierung erfolgen durch Behandlung des Leders nach bekannten Methoden mit einer organischen Säure, beispielsweise mit Ameisensäure oder Essigsäure oder Glykoldiformiat. Die Menge dieser Säuren beträgt ca. 2 bis 5, vorzugsweise 2 bis 4%, bezogen auf das Falzgewicht des Leders oder 5 bis 8 %, vorzugsweise 4 bis 6 %, bezogen auf das Trockengewicht des Leders.

Es ist auch möglich, das Leder zusätzlich noch einer Nachpigmentierung zu unterwerfen. In dieser
 20 Nachpigmentierung sollen nur die Pigmente oberflächlich abgelagert werden, um eine Abdeckung der Fehler im Narben des Leders zu erreichen und so die Lederqualität zu verbessern. Diese Nachpigmentierung erfolgt entweder mit üblichen grobteiligen Pigmenten oder auch mit den feinteiligen Pigmenten, wie sie zuvor für die erste Pigmentfärbung genommen wurden.

Werden zur Nachpigmentierung die feinteiligen Pigmente eingesetzt, ist vor ihrem Einsatz eine
 25 spezielle Vorbehandlung des Leders erforderlich (Grundierung). Für diese Vorbehandlung kommen Polyurethane in Frage oder Polymerisate, die aus folgenden Monomeren in verschiedenen Mengenverhältnissen polymerisiert werden können:

Acrylsäure und deren Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Hexyl-, Methylhexyl-, Octadecylester; Methacrylsäure
 30 und deren Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Hexyl-, Methylhexyl-, Octadecylester; Acrylamid, Acrylnitril, Vinylacetat, Ethylen, Styrol, Maleinsäureanhydrid, Maleinsäure, Maleinsäuremono- und diester, N-Vinyl-N-methylacetamid, Acrylamidomethylenpropylsulfonat, Vinylformamid, Glycidylmethacrylat, Dialyldimethylammoniumchlorid.

Die Molekulargewichte dieser Polymere liegen im Bereich 100 bis 10 000, vorzugsweise 150 bis 3000.
 35 Bevorzugt sind Polymere aus Vinylacetat (50-80 %) und Ethylen (20-50 %) oder Styrol (30-60 %) und Maleinsäureanhydrid (40-70 %) oder Hydroxystyrol. Die Menge dieser Hilfsmittel beträgt 1 bis 4, vorzugsweise 1,5 bis 2,5 %, bezogen auf das Falzgewicht des Leders oder 1 bis 6, vorzugsweise 2 bis 3 %, bezogen auf das Trockengewicht des Leders. Die eigentliche Nachpigmentierung erfolgt in der gleichen Weise wie die oben beschriebene erste Pigmentierung mit 0,5 bis 4 vorzugsweise 1,5 bis 3 % Pigment,
 40 bezogen auf das Falzgewicht des Leders oder mit 1 bis 4, vorzugsweise 1,5 bis 3 %, bezogen auf das Trockengewicht des Leders. Auch bei dieser Nachpigmentierung werden die gleichen Egalisiermittel in der gleichen Menge genommen wie zuvor bei der ersten Pigmentierung. Nach der Nachpigmentierung wird fixiert und nachfixiert, wie oben beschrieben.

Der zuvor beschriebene Arbeitsablauf bezieht sich auf zwischengetrocknete Leder. Bei der Badpigmen-
 45 tierung von gefalzten Ledern entfällt die Broschur. Stattdessen wird das Leder vor der Badpigmentierung gespült, neutralisiert und wieder gespült. Nach der Badpigmentierung, aber vor einem eventuellen Fetten, wird das Leder dann nachgegerbt. Bei allen Verfahren ist es auch möglich, das Leder zusätzlich noch mit löslichen Farbstoffen nach bekannten Methoden zu färben. Dies kann vor der Badpigmentierung, im
 50 Anschluß an die Badpigmentierung oder nach der Fixierung erfolgen.

Beispiel 1

55

	Ablassen, spülen:	Wasser 50 %	10 min
	Färben:	500 % Wasser 50°C	
5		2 % Acid Brown 270 (wasserlösl. Farbstoff)	
		0,3 % Polyethylenglykol (Molgewicht 500)	40 min.
10	Absäuern:		
	+	3 % Ameisensäure 85 %	20 min.
15	Spülen:	Wasser 20°C	10 min.
	Vorfixieren:	500 % Wasser 20°C	
		4 % Ammoniak 25 %	
20		2 % Sulfontiertes Melamin-Formaldehyd Kondensationsprodukte, Molverhältnis 1:4	
25		3 % Nußbeize	10 min.
	Badpigmentieren 1:		
	+	2 % Pigmentmischung II	
30		0,15% Nonylphenoloxethylat (15 Einheiten Ethylenoxid)	
		2 % Eiweißhydrolysat-Stearinsäure Kondensationsprodukt (Molgewicht ca. 2000)	40 min.
35			
	Absäuern:		
40	+	4 % Ameisensäure 85 %	20 min.
	Spülen:	Wasser 20°C	10 min.
45	Badpigmentieren 2:		
		500 % Wasser 20°C	
		1 % Pigmentmischung III	
50		2 % Pigmentpaste IV (gröbeteiligt)	
		1 % Octylphenol + 15 Mol Ethylenoxid	40 min.
55			

	Fetten:			
	+	5	% Lederfettungsmittel	40 min.
5				
	Absäuern:			
	+	500	% Wasser 60°C (Badtemp. 40°C)	
		3	% Ameisensäure 85 %	20 min.
10				
	Nachfärben:			
	+	0,8	% Acid Brown 270 (wasserlösl. Farbstoff)	
15				30 min.
	Absäuern:			
	+	1	% Ameisensäure 85 %	20 min.
20				
	Nachfixieren:			
	+	0,7	% Formaldehyd-Dicyandiamid	
25			Kondensationsprodukt (Molverhältnis 3:1)	
				20 min..
	Die Leder werden betriebsüblich fertiggestellt.			
30				
	Beispiel 3			
	Badpigmentierung von Schuhoberleder			
	Material: Chromfeuchtes, gefalztes Rindleder (wetblue).			
35				
	Spülen:		Wasser 35°C.	10 min.
40	Neutralisieren:			
		150	% Wasser 35°C	
		1	% Na-acetat	
45		0,5	% Na-bicarbonat	40 min.
	Spülen:		Wasser 20°C	10 min.
50	Vorfixieren:			
		100	% Wasser 20°C	
		2	% Ammoniak 25 %	
55		2	% Sulfontiertes Melamin-Formaldehyd	
			Kondensationsprodukt (Molverhältnis 1:3)	
				10 min.

Badpigmentierung:

5 + 1 % Pigmentmischung V
 2 % Formaldehyd-Harnstoff
 Kondensationsprodukt (Molverhältnis 1:1)
 40 min.

10

Nachgerben:

+ 4 % Vegetabilischer Gerbstoff 40 min.

15

Fetten:

+ 8 % Lederfettungsmittel 40 min.

20

Absäuern:

+ 100 % Wasser 60°C (Badtemp. 40°C)
 4 % Ameisensäure 85 % 20 min.

25

Nachfixieren:

+ 1 % Formaldehyd-Melamin
 Kondensationsprodukt
 (Molverhältnis 2,5:1) 10 min.

30

Die Leder werden betriebsüblich fertiggestellt.

35

40 Beispiel 4

Badpigmentierung von Schuhoberleder

45

Material: Chromfeuchtes, gefalztes Rindleder (wetblue).

Spülen: Wasser 35 % 10 min.

50

Neutralisieren:

150 % Wasser 35°C
 1 % Na-acetat
 55 0,5 % Na-bicarbonat 40 min.

5	Spülen:	Wasser 50°C	10 min.
	Vorfärben:	100 % Wasser 50°C	
		1 % Acid Brown 408	
10		(wasserlösl. Farbstoff)	20 min.
	Absäuern:	1 % Ameisensäure 85 %	20 min.
15	Spülen:	Wasser 20°C	10 min.
	Vorfixieren:		
20		100 % Wasser 20°C	
		4 % Ammoniak 25 %	
		2 % Formaldehyd-Melamin	
		Kondensationsprodukt (Molverhältnis 2,5:1)	
25			10 min.
	Badpigmentieren 1:		
		1 % Pigmentmischung VI	
30		0,2 % Nonylphenoloxethylat (20 Einheiten	
		Ethylenoxid)	
		2 % Sulfonierter Stearyl-octylester	40 min.
35	Nachgerben:		
	+	4 % Vegetabil/synthetischer Gerbstoff	40 min.
40	Fetten:		
	+	8 % Lederfettungsmittel	40 min.
45	Absäuern:		
	+	4 % Ameisensäure 85 %	20 min.
	Spülen:	Wasser 20°C	10 min.
50	Grundieren:		
		100 % Wasser 20°C	
		2 % Copolymer 70 % Vinylacetst	
55		30 % Ethylen	20 min.

Badpigmentieren 2:

	+	1	% Pigmentmischung VI	
5		1,5	% Pigmentpaste VII (größtenteils)	
		0,2	% Oxethylierter Octadecylalkohol (15 Einheiten Ethylenoxid)	
10		2	% Eiweißhydrolysat-Stearinsäure Kondensationsprodukt (Molgewicht ca. 2000)	40 min.

15 Absäuern:

	+	4	% Ameisensäure 85 %	20 min.
--	---	---	---------------------	---------

20 Nachfixieren:

	+	0,75	% Formaldehyd-Melamin Kondensationsprodukt (Molverhältnis 2,5:1)	10 min.
--	---	------	--	---------

25 Die Leder werden betriebsüblich fertiggestellt.

30 Beispiel 5

30

35

40

45

50

55

Badpigmentierung von Wildkrokoleder			
Material:			
5	Zwischengetrocknetes, stark synthetisch/vegetabil nachgegerbtes Wildkrokoleder, vorgesehen für eine Glanzstoßzurichtung.		
Broschur:			
10	1500	% Wasser 40 ° C	
	2	% Ammoniak 25 %	
	0,2	% Oxethylierter Octadecylalkohol (10 Einheiten Ethylenoxid)	
	0,2	% Oxethyliertes Phenol (12 Einheiten Ethylenoxid)	
15	Spülen:	Wasser 20 ° C	
			2 h 10 min.
Vorfizieren:			
20	500	% Wasser 20 ° C	
	2	% Ammoniak 25 %	
	2	% Sulfoniertes Melamin-Formaldehyd Kondensationsprodukt (Molverhältnis 1:3)	
			10 min.
Badpigmentieren:			
25	+	1	% Pigment VIII
		2	% Sulfonierter Fettsäure-Fettalkohol Ester
			40 min.
Fetten:			
	+	8	% Lederfettungsmittel
			40 min.
30	Absäuern:		
	+	500	% Wasser 60 ° C (Badtemp. 40 ° C)
		5	% Ameisensäure 85 %
			20 min.
Nachfixieren:			
35	+	1	% Formaldehyd-Harnstoff Kondensationsprodukt (Molverhältnis 2,5:1)
			10 min.
Die Leder werden betriebsüblich fertiggestellt.			

40

Beispiel 6

45

50

55

EP 0 350 803 A2

5

10

15

20

25

Badpigmentierung von Bekleidungsleder			
Material:			
crusted Rindleder.			
Broschur:			
	1000	% Wasser 50 ° C	
	2	% Ammoniak 25 %	
	0,5	% oxethyliertes Nonylphenol (23 Einheiten Ethylenoxid)	
	0,5	% oxethylierter Fettalkohol	
Spülen:			
		Wasser 40 ° C.	10 min.
Badpigmentieren:			
	500	% Wasser 40 ° C.	
	2	% Pigmentmischung II Pulver	
	0,5	% Lecithin	90 min.
Fixieren:			
	3	% Polyurethan-Dispersion 40 % (Plastoderm E 1513)	30 min.
Absäuren:			
+	3	% Glykol-Diformiat	30 min.
	4	% Ameisensäure 85 %	60 min.
kurz kalt spülen, betriebsüblich fertigstellen.			

30

In den Beispielen 1 bis 6 wurden folgende Pigmente bzw. Pigmentmischungen eingesetzt:

35

40

45

50

55

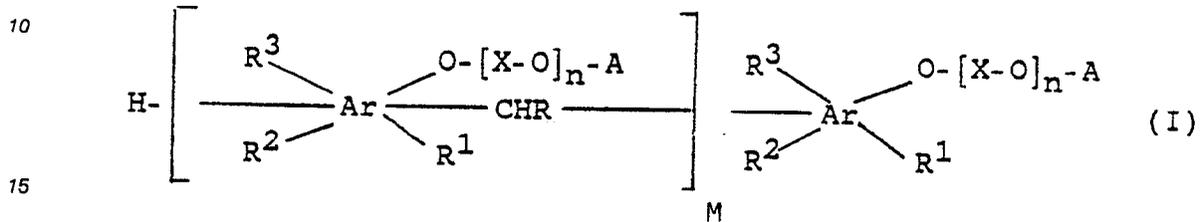
I	47 %	Pigment Red 112
	50 %	Pigment Yellow 83
II	3 %	Pigment Blue 15:3
	40 %	Pigment Red 184
III	50 %	Pigment Yellow 83
	10 %	Pigment Black 7
IV	40 %	Pigment Red 184
	50 %	Pigment Yellow 83
V	10 %	Pigment Black 7
	100 %	Pigment Red 101
VI	40 %	Pigment Red 184
	50 %	Pigment Yellow 83
VII	5 %	Pigment Blue 15:3
	5 %	Pigment Black 7
VIII	47 %	Pigment Red 112
	50 %	Pigment Yellow 83
IX	3 %	Pigment Black 7
	66,7 %	Pigment Red 101
X	20 %	Pigment Yellow 42
	13,3 %	Pigment Black 11
XI	100 %	Pigment Brown 1

Die Pigmente bzw. Pigmentmischungen I, II, III, V, VI und VIII enthalten die Pigmente in äußerst feinteiliger Form gemäß der vorliegenden Erfindung; sie sind mit der in Beispiel 3.5.1. der DE-OS 31 20 697

beschriebenen Verbindung behandelt. Die Pigmente und Pigmentmischungen IV bzw. VII enthalten die Pigmente in der üblichen gröberteiligen Form.

5 Ansprüche

1. Verfahren zur Badpigmentierung von Leder, dadurch gekennzeichnet, daß man das Leder mit Pigmentdispersionen färbt, die eine Verbindung der Formel (I)



enthalten, in welcher

Ar Benzol der Naphthalin,

X -CH₂-CH₂- und/oder -CH₂-CH(CH₃)-,

0 bis (m-1) der Reste A Wasserstoff,

1 bis m der Reste A Benzoyl und/oder Naphthoyl,

1 bis m der Reste A -CO-CH=CH-COOM und/oder -CO-CH₂-CH(SO₃M)-COOM sind, wobei M für ein Kation steht,

R¹, R² und R³ Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 14 C-Atomen,

R Wasserstoff und/oder Alkyl mit 1 bis 9 C-Atomen,

n eine Zahl von 1 bis 150 und

m eine Zahl von 2 bis 12 bedeuten,

und worin das Pigment eine durchschnittliche Korngröße von 50 bis 500, vorzugsweise 80 bis 300 nm aufweist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das Leder mit Pigmentdispersionen färbt, die eine Verbindung der Formel (I) enthalten, worin

R¹ Wasserstoff,

R² und R³ Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen,

R Wasserstoff und/oder Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen,

n eine Zahl von 2 bis 20,

m eine Zahl von 4 bis 10,

M Wasserstoff, ein Alkalimetall, ein Äquivalent Erdalkalimetall und/oder eine Ammoniumgruppe, die durch niederes Alkyl und/oder niederes Hydroxyalkyl substituiert sein kann, sowie eine aus Ammoniak oder niederen Alkylaminen durch Anlagerung von bis zu 150, Ethylenoxid- und/oder Propylenoxideinheiten erhaltene Ammoniumgruppe bedeuten.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das Leder mit Pigmentdispersionen färbt, die eine Verbindung der Formel (I) enthalten, worin

R Wasserstoff

M Wasserstoff, Natrium und/oder eine Ammoniumgruppe, die durch niederes Alkyl und/oder niederes Hydroxyalkyl substituiert sein kann, sowie eine aus Ammoniak oder niederen Alkylaminen durch Anlagerung von 5 bis 30 Ethylenoxid und/oder Propylenoxideinheiten erhaltene Ammoniumgruppe bedeuten.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das Leder mit Pigmentdispersionen färbt, die eine Verbindung der Formel (I) enthalten, worin

Ar Benzol

R² und R³ Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 9 C-Atomen

n eine Zahl von 8 bis 20 und

m eine Zahl von 4 bis 8 bedeuten.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das Leder mit Pigmentdispersionen färbt, die eine Verbindung der Formel (I) enthalten, worin

Ar Naphthalin

R² und R³ Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 9 C-Atomen

n eine Zahl von 8 bis 20 und
m eine Zahl von 4 bis 8 bedeuten.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man das Leder mit Pigmentdispersionen färbt, die das Pigment mit einer durchschnittlichen Korngröße von 50 bis 500 nm
5 enthalten.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man das Leder mit 0,5 bis 2 Gew.-% der Pigmentpräparation, bezogen auf das Gewicht des Leders, färbt.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55