

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 423 561 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 90119136.1

(51) Int. Cl.⁵: **D06P 3/32**, D06P 1/642,
D06P 1/645, D06P 1/52

(22) Anmeldetag: 05.10.90

(30) Priorität: 18.10.89 DE 3934713

(71) Anmelder: **BAYER AG**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
24.04.91 Patentblatt 91/17

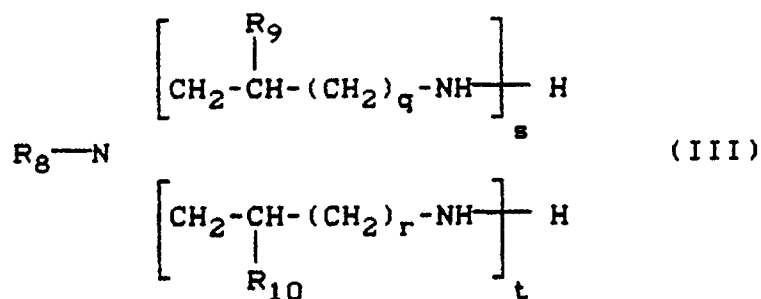
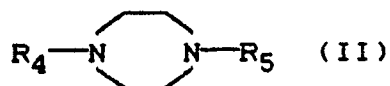
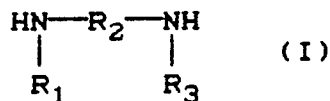
W-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

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

(72) Erfinder: Mennicke, Winfried, Dr.
Steglitzer Strasse 8
W-5090 Leverkusen 1(DE)
Erfinder: Träubel, Harro, Dr.
Dresdener Strasse 14
W-5090 Leverkusen 1(DE)

(54) Verfahren zum Färben von Leder.

(57) Zur Verbesserung der Affinität von anionischen Farbstoffen beim Färben von Ledermaterialien eignen sich hervorragend Polykondensationsprodukte aus mindestens einem Amin der Formel



worin die Reste die in der Beschreibung genannten Bedeutungen haben, mit einer Dicarbonsäure und gegebenenfalls ω -Aminocarbonsäure bzw. deren Lactam.

EP 0 423 561 A1

VERFAHREN ZUM FÄRBen VON LEDER

Es ist allgemein bekannt, daß verschiedene Lederarten, wie beispielsweise pflanzlich gegerbte Leder oder mit pflanzlichen oder synthetischen Gerbstoffen nachgegerbte Chromleder, nur eine mäßige Affinität zu anionischen Farbstoffen aufweisen und oft nur blasse oder höchstens mittelstarke Färbungen ergeben.

Es ist weiterhin bekannt (vgl. DE-A 2 552 750), das die Farbtiefe deutlich erhöht werden kann, wenn beim Färben mit anionischen Farbstoffen kationische Hilfsmittel mitverwendet werden. Die Leder werden dabei vorzugsweise mit den Hilfsmitteln vorbehandelt, wobei der anionische Charakter des Leders abgeschwächt oder sogar zu kationischer Aktivität umgepolt wird. Bei der nachfolgenden Färbung besteht dann aber die Gefahr, das sich an der Oberfläche des Leders ein Lack aus Hilfsmittel und Farbstoff abscheidet mit all den damit verbundenen Nachteilen, wie Bronzierungseffekte, Nuancenänderung, Egalitätsprobleme, unzureichende Durchfärbung und geringe Reib- und Lösungsmittlechtheit.

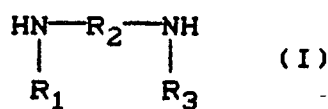
Diesbezüglich bessere Resultate werden gemäß Verfahren der DE-A 3 517 804 erhalten.

Die darin verwendeten gegebenenfalls alkylierten und oxalkylierten Amine und Polyamine neigen aber dazu, in Pulvereinstellungen zu schmieren und sich in Ammoniak und flüchtige Amine zu zersetzen.

Durch Neutralisieren dieser Hilfsmittel mit Brönsted-Säuren ist es zwar nach DE-A 3 738 962 gelungen, stabile Farbstoff-Hilfsmittel-Präparationen herzustellen, jedoch liefern diese Präparationen bisweilen stippige Färbungen auf den Ledersubstraten.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß sich die oben geschilderten Nachteile ganz oder zum überwiegenden Teil vermeiden und einwandfreie Färbungen herstellen lassen, wenn als Hilfsmittel für die Färbung Polyamidamin-Harze, erhältlich durch Kondensation von mindestens einem Amin aus der Reihe

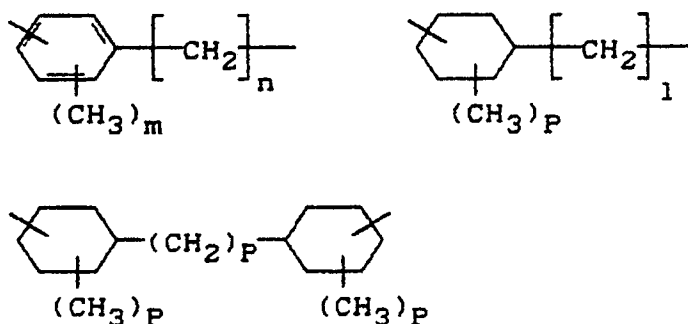
a) der Diamine der Formel



worin

R₁, R₃ unabhängig voneinander für Wasserstoff, gegebenenfalls durch Hydroxy substituiertes C₁-C₁₀-Alkyl, vorzugsweise C₁-C₄-Alkyl, oder einen Rest, der durch Anlagerung von 2-4 Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid entstanden ist, und

R₂ für C₂-C₉-Alkylen oder einen zweiwertigen Rest der Formel

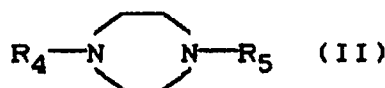


n für 1 oder 2,

m, l für 0 oder 1 und

p für 0, 1, 2 oder 3 stehen,

b) der Piperazinderivate der Formel



worin

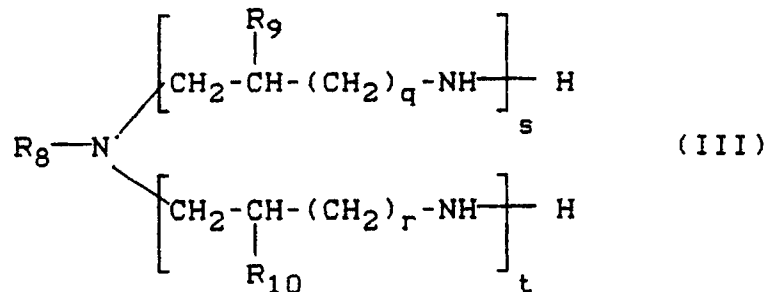
R_4, R_5 unabhängig voneinander für Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl oder den Rest R_6 -NH- R_7 -

R_6 für C_1 - C_4 -Alkyl und

R_7 für C_2 - C_4 -Alkylen stehen,

und

c) der Polyamine der Formel



worin

R_8 für Wasserstoff oder gegebenenfalls durch Hydroxy substituiertes C_1 - C_4 -Alkyl,

R_9, R_{10} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,

q, r unabhängig voneinander für 0, 1, 2, 3 oder 4 und

s, t unabhängig voneinander für 1, 2, 3, 4, 5 oder 6 stehen,

mit mindestens einer aliphatischen gesättigten C_2 - C_{12} -Dicarbonsäure, olefinisch ungesättigten C_4 - C_{12} -Dicarbonsäure oder aromatischen Dicarbonsäure oder deren funktionellen Derivaten und gegebenenfalls einer C_3 - C_8 - ω -Aminocarbonsäure oder deren Lactam, wobei die Amine der Formeln (I), (II) und (III) und die Dicarbonsäuren bzw. ihre Derivate in solchen Mengen miteinander umgesetzt werden, daß ein molarer Überschuß der Aminogruppen gegenüber den Carboxylgruppen resultiert, verwendet werden.

Insbesondere sind solche Kondensationsprodukte für die Lederfärbung geeignet, denen mindestens eines der oben definierten Amine und ein Gemisch einer Dicarbonsäure, vorzugsweise Glutar- und Adipinsäure, und einer C_3 - C_8 - ω -Aminocarbonsäure bzw. deren Lactam, vorzugsweise 6-Caprolactam, zugrunde liegen.

Ferner wirkt es sich günstig auf die Eigenschaften des Hilfsmittels aus, wenn als Aminkomponente ein Gemisch aus einem Diamin der Formel (I) und einem Polyamin der Formel (III) verwendet wird.

Von Interesse sind vor allem Kondensationsprodukte von Kombinationen eines Diamins der Formel (I) und eines Polyamins der Formel (III) mit Kombinationen von Glutar- oder Adipinsäure und 6-Caprolactam.

Das Molverhältnis der Polyamine der Formel (III) zu den Diaminen der Formel (I) und das der Glutar- oder Adipinsäure zu 6-Caprolactam kann in weiten Grenzen schwanken und ist in beiden Fällen bevorzugt größer als 1.

Als sehr günstig für die Eigenschaften als Färbereihilfsmittel erweist es sich, das Verhältnis aller an der Kondensation beteiligten Partner so zu wählen, das Polyamidamine mit einem Basenäquivalentgewicht von 143 bis 1.000 entstehen und mit Wasser in praktisch jedem Verhältnis mischbar sind. Auch sollen alle Parameter so gewählt werden, das eine 1 %ige Hilfsmittellösung bei 20° C mindestens 10 Minuten ohne Niederschlag bleibt.

Beispiele für Diamine der Formel (I) sind:

Ethylendiamin, N-(2-Hydroxyethyl)-ethylendiamin, N-Methylethylendiamin, N,N'-Dimethyl-ethylendiamin, 1,2-Diaminopropan, 1,3-Diaminopropan, N-Methyl-1,3-diaminopropan, N,N'-Dimethyl-1,3-diaminopropan, N,N'-Bis[2-hydroxyethyl]1,3-diaminopropan, 1,3-Diaminobutan, 1,4-Diaminobutan, N,N'-Dimethyl-1,4-diaminobutan, 1,6-Diaminohexan, 3-Methyl-1,5-diaminopentan, Isomerengemisch 2,2,4- und 2,4,4.-Trimethyl-1,6-diaminohexan, 1,4-Diamino-cyclohexan, 1-Methyl-2,4- und -2,6-diaminocyclohexan, 1-Amino-3,3,5-trimethyl-5-aminomethylcyclohexan, 4,4'-Diamino-dicyclohexylmethan, 1,3-Bis[4-aminocyclohexyl]-propan, 4-Aminobenzylamin, 4-Aminophenylethylamin oder 1,3-Bis[aminomethyl]benzol.

Piperazinderivate der Formel (II) sind beispielsweise Piperazin, Aminoethylpiperazin, N,N'-Bis[2-aminoethyl]piperazin.

Als Polyamine der Formel (III) seien erwähnt:

Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentamin, Pentaethylenhexamin, Hexaethylenheptamin, Heptaethylenoctamin, Bis[3-aminopropyl]amin, Bis[2-amino-propyl]amin, 3-(3-Diethyl-amino-propylamino)propylamin, Methyl-, Ethyl-, 2-Hydroxyethyl- und n-Butyl-bis[3-aminopropyl]amin, 1,3-Bis[2-aminoethylamino]propan, 1,2-Bis[2-aminopropylamino]propan, 1,3-Bis[3-amino-propyl]propan, Bis[hexamethylen]triamin, 1,6-Bis[2-aminoethyl-amino]hexan, 1,6-Bis[3-aminopropylamino]hexan, N-3-Aminopropyl-tetramethylendiamin oder N,N'-Bis[3-aminopropyl]tetramethylendiamin.

Geeignete Dicarbonsäuren sind beispielsweise:

Oxalsäure, Malonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, 1,12-Dodecandisäure, Terephthalsäure und Isophthalsäure.

Geeignete "funktionelle Derivate" sind deren Anhydride oder Alkylester und -Halbester.

Als ω -Aminocarbonsäuren und ihre Lactame seien genannt:

6-Aminocapronsäure, 8-Aminocaprylsäure, 6-Caprolactam und 8-Capryllactam.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Polyamidamine sind an sich bekannt (vgl. z.B. DE-A 3 808 741).

Die Herstellung dieser Harze aus den obengenannten Komponenten kann in ebenfalls bekannter Weise erfolgen, beispielsweise durch Erhitzen der entsprechenden Amin- und Carbonsäure-Komponenten unter Normaldruck bei Temperaturen im Bereich von 110 bis 250 ° C, vorzugsweise von 140 bis 210 ° C. Hierbei erhitzt man das Gemisch zunächst unter Rückfluß und läßt dann bei gleichzeitiger Abnahme des Reaktionswassers die Temperatur im Verlauf mehrerer Stunden auf 210 ° C ansteigen. Die gebildete zähe Reaktionsmasse kann durch Verdünnen mit Wasser auf eine für die Handhabung günstige Viskosität eingestellt werden.

Für das erfindungsgemäße Verfahren zum Färben von Leder kommen verschiedene Ledermaterialien, wie Chromleder, mit vegetabilischen, synthetischen oder kombinierten Gerbstoffen nachgegerbte Leder, Veloursleder, Spaltvelours, Nubuk oder Woll- und Pelzfelle in Frage. Die Leder können verschiedene Stärken aufweisen, angefangen von dünnen Ledern, beispielsweise Handschuhleder, über Leder mittlerer Stärke, wie Schuhoberleder und Bekleidungsleder, bis hin zu starken Ledern, wie Polster-, Kofferleder und Leder für Sportartikel.

Die in dem erfindungsgemäßen Färbeverfahren eingesetzten anionischen Farbstoffen können Säure-, sulfongruppenhaltige Metallkomplex-, Direkt-, Beizen-, Reaktiv- und löslich gemachte Schwefelfarbstoffe sein. Insbesondere handelt es sich um die üblichen zum Färben von Leder verwandten, sulfogruppenhaltigen Farbstoffe, wie sie beispielsweise in G. Otto, Das Färben des Leders (1962) S. 51-90 und S. 107-143 oder in J. F. Feeman, "The Chemistry of Synthetic Dyes", herausgegeben von Venkataraman (1978) S. 42-73 beschrieben sind. Die sulfo gruppenhaltigen Lederfarbstoffe werden vornehmlich in Form ihrer Alkali- oder Ammoniumsalze eingesetzt.

Die als Hilfsmittel wirksamen, wasserlöslichen Polyamidamin-Harze können in Mengen von 0,5-50, vornehmlich 5-20 Gew.-% der Farbstoffmenge vor, gleichzeitig mit oder nach den Farbstoffen auf Leder appliziert werden.

Bevorzugtes Verfahren ist die gleichzeitige Anwendung von Farbstoff und Hilfsmittel, wobei mit Vorteil Präparationen aus Farbstoff und Hilfsmittel verwendet werden. Zur Herstellung der Präparationen wird das Hilfsmittel in einer für das Färbeverfahren günstigen Menge in den Farbstoff eingearbeitet. Die sich ergebenden Farbstoffeinstellungen können in beliebigen Formen angewandt werden, z.B. als Pulverpräparationen, Flüssigformulierungen oder Granulat. Sie können neben den erfindungsgemäßen Hilfsmitteln noch weitere, übliche Stell- und Hilfsmaterialien enthalten, insbesondere anorganische Salze wie Natriumchlorid, -sulfat, -carbonat, Puffergemische, Alkalien wie Lithium-, Kaliumhydroxid, nichtelektrolytartige Stellmittel wie Dextrin, Zucker, Harnstoff, Stärke, anionische Tenside wie Ligninsulfonate, Alkyl-naphthalinsulfonsäuren, Alkylbenzolsulfonsäuren, nichtionogene Tenside wie Ethylenoxidaddukte an Alkylphenole, Entstaubungsmittel, wie Phthalsäureester. Weitere Hilfsmittel können Eintrocknungsverhinderer, Konservierungsmittel, hydrotrope Substanzen oder Lösungsmittel sein.

Bevorzugt liegen die Farbstoffeinstellungen in fester Form vor als homogene Mischungen von sulfogruppenhaltigen Farbstoffen, den erfindungsgemäßen Hilfsmitteln und elektrolytartigem Stellmaterial. Die homogenen Mischungen können insbesondere durch Lösen oder Suspendieren dieser Komponenten in Wasser und nachfolgende Sprühtrocknung enthalten werden. Eine weitere Variante besteht darin, das Hilfsmittel dem Farbstoff während oder nach seiner Synthese, aber noch vor seiner Isolierung zuzusetzen, und Farbstoff gemeinsam mit Hilfsmittel und Stellmaterial sprühzutrocknen.

Das Färben der Leder erfolgt in wäßrigem Bade mit den üblichen Flottenverhältnissen von 50 bis 1.000 Gew.-% Wasser bezogen auf das Falz- bzw. Trockengewicht des Substrates. Die angebotene Menge Farbstoff kann je nach Ledermaterial und gewünschter Farbtiefe bei 0,01 bis 15 Gew.% liegen. Der pH der Färbeflotte wird vornehmlich bei 4,0 bis 8,0 gehalten und die Färbetemperatur vornehmlich bei 25 bis 70 °

C.

Mit den erfindungsgemäß zu verwendenden Hilfsmitteln wird eine hervorragende Baderschöpfung und eine gute Farbtiefe erreicht. Dabei werden die Leder gut durchgefärbt, und es resultieren gleichmäßige, echte Färbungen. Hervorzuheben sind die gute Licht- und Migrierechtheit und die die guten Naßecktheiten, wie Schweiß-, Meerwasser- und Seewasserechtheit und Wassertropfenbeständigkeit.

Im Vergleich zu ähnlichen aus DE-PS 1 469 727 bekannten Hilfsmitteln zeichnen sich die beanspruchten Polyamidamine z.B. durch eine bessere Färbestabilität, d.h. durch eine geringere Neigung zur Niederschlagsbildung. aus.

A. Herstellung der Polyamidamin-Harze

Beispiel 1

In eine Vorlage aus 123,6 g Diethylentriamin, 51 g Ethylendiamin und 113 g 6-Caprolactam werden 292 g Adipinsäure eingetragen. Man erhitzt das Gemisch 45 Minuten lang bei 140-150 °C unter Rückfluß, tauscht dann den Rückflußkühler gegen eine Destillationsbrücke aus und erhitzt unter Abtrennung des Reaktionswassers etwa drei Stunden lang weiter, bis die Innentemperatur auf 197 °C angestiegen ist. Nun läßt man die Schmelze auf 165 °C abkühlen, setzt vorsichtig 508 ml Wasser zu und rührt die Lösung 1 Stunde bei 90 °C nach.

Nach Abkühlen auf 25 °C erhält man 1010 g eines amingruppenhaltigen Harzes mit einem Basenäquivalentgewicht von 732, einem Feststoffgehalt von 49,6 % und einer Viskosität von 383 mPa.s.

Zu einem ähnlichen Produkt gelangt man, wenn man die 51 g Ethylendiamin gegen die äquivalente Menge 1,2-Diaminopropan umtauscht und ansonsten gleichmaßen verfährt.

Beispiel 2

Ein Gemisch aus 123,6 g Diethylentriamin, 51 g Ethylendiamin und 153 g 6-Caprolactam wird unter den gleichen Bedingungen wie unter Beispiel 1 beschrieben mit 292 g Adipinsäure behandelt. Verdünnt man die Schmelze mit 548 ml Wasser und rührt wieder eine Stunde bei 90-95 °C nach, so erhält man 1.090 g eines wäßrigen Polyamidamin-Harzes. Der Feststoffgehalt liegt bei 49,9 Gew.-%, das Basenäquivalentgewicht bei 792 und die Viskosität (25 °C) bei 399 mPa.s.

Ein ähnliches Produkt, aber mit einem geringeren Basenäquivalentgewicht entsteht dann, wenn die 123,6 g Diethylentriamin dieses Beispiels durch ein Gemisch von 82,4 g Diethylentriamin und 58,4 g Triethylentetramin ersetzt werden.

B. Herstellung der Farbstoff-Hilfsmittel-Präparationen

Beispiel 3

71,5 g des als Natriumsalz vorliegenden schwarzen Farbstoffes, der erhalten wird durch Diazotieren von 4,4'-Diamino-stilben-2,2'-disulfonsäure und p-Nitroanilin und Kuppeln auf 8-Amino-1-naphthol-3,6-disulfonsäure, Resorcin, und 1,3-Diaminobenzol, werden in 350 ml Wasser angeschlagen. Man setzt 30 g Polyamidamin-Kondensat gemäß Beispiel 1 und 6,5 g Natriumsulfat zu und verrührt drei Stunden lang kräftig. Die Aufarbeitung erfolgt durch Sprühtrocknung über eine Zweistoffdüse bei einer Eingangstemperatur von 180 °C und einer Ausgangstemperatur von 80 °C. Entstaubt man zum Schluß mit 2 g eine Öl-Emulgator-Gemisches, so erhält man etwa 100 g einer gut wasserlöslichen, lagerstabilen Farbstoff-Hilfsmittel-Präparation.

Beispiel 4

0,2 Mol 4-Amino-4'-nitro-diphenylamin-2'-sulfonsäure werden auf dem üblichen Weg diazotiert und im acetatgepufferten wäßrigen Medium auf 0,195 Mol 1-Aminonaphthalin-6-sulfonsäure gekuppelt. Der so

gewonnene Monoazofarbstoff wird selbst wiederum diazotiert und in natronalkalischer Lösung auf 0,185 Mol Resorcin gekuppelt. Abermaliges Diazotieren von 0,2 Mol 4-Amino-4'-nitrodiphenyl-2'-sulfonsäure und Kuppeln auf das Reaktionsprodukt mit Resorcin führt zur rotbraunen Suspension des Trisazofarbstoffes. Die Suspension wird mit 138 g Polyamidamin des Beispiels 1, 80 g Natriumsulfat und 7,5 g Öl-Emulgator-Gemisch versetzt, eine Stunde lang kräftig verrührt und bei einer Eingangstemperatur von 180° C und einer Ausgangstemperatur von 80° C abgesprüht. Man erhält ein stabiles, dunkelrotbraun färbendes Farbstoff-Präparat.

In den folgenden Beispielen ist die Zusammensetzung weiterer Präparationen aus Farbstoffen, Hilfsmitteln, Stellmaterial und Entstaubungsmittel angegeben. Die Zubereitung erfolgt durch ein- bis zweistündiges Verrühren in der fünffachen Menge Wasser und nachfolgende Sprühtrocknung bei 180° C Eingangs- und 80° C Ausgangstemperatur.

Beispiel 5

41 g rotbrauner Farbstoff, erhalten durch Diazotieren von 4-Amino-4'-nitro-diphenylamin-2'-sulfonsäure, Kupplung auf ein 1:1-Gemisch von 1-Naphthylamin-6- und -7-sulfonsäure, Diazotieren der Reaktionsprodukte, Kupplung auf Phenol, Aussalzen mit Natriumchlorid, Absaugen des Niederschlages und Trocknung, 48 g Natriumsulfat, 18 g mit Wasser verdünntes Hilfsmittel gemäß Beispiel 1, 2 g eines Öl-Emulgator-Gemisches

Beispiel 6

61 g Farbstoff C.I. Acid Black 1, 20 470 26 g Natriumsulfat, 22 g mit Wasser verdünntes Hilfsmittel gemäß Beispiel 1, 2 g eines Öl-Emulgator-Gemisches

Beispiel 7

58 g Farbstoff C.I. Acid Black 26, 27 070 30 g Natriumsulfat, 20 g mit Wasser verdünntes Hilfsmittel gemäß Beispiel 1, 2 g eines Öl-Emulgator-Gemisches

Beispiel 8

52 g grauer Farbstoff, erhalten durch 1:2-Chromierung der beiden Farbstoffe aus diazotierter 2-Amino-4-nitro-phenol-6-sulfonsäure und 2-Amino-8-hydroxy-naphthalin-6-sulfonsäure und diazotierter 2-Amino-4-nitro-phenol-6-sulfonsäure und 2-(3'-Sulphophenyl)-amino-8-hydroxy-naphthalin-6-sulfonsäure, Aussalzen mit Natriumchlorid, Absaugen des Niederschlages und Trocknung, 36 g Natriumsulfat, 20 g mit Wasser verdünntes Hilfsmittel gemäß Beispiel 1, 2 g eines Öl-Emulgator-Gemisches

Beispiel 9

26 g Farbstoff C.I. Acid Orange 24, 20 170, 59 g Natriumsulfat, 26 g mit Wasser verdünntes Hilfsmittel gemäß Beispiel 2, 2 g eines Öl-Emulgator-Gemisches

Beispiel 10

28 g Farbstoff C.I. Acid Orange 7, 15 510 51 g Natriumsulfat, 38 g mit Wasser verdünntes Hilfsmittel gemäß Beispiel 2, 2 g eines Öl-Emulgator-Gemisches

Beispiel 11

29 g Farbstoff C.I. Acid Orange 61, 19 320 60 g Natriumsulfat, 18 g mit Wasser verdünntes Hilfsmittel gemäß Beispiel 1, 2 g eines Öl-Emulgator-Gemisches

Beispiel 12

52 g Farbstoff C.I. Acid Brown 14, 20 195 31 g Natriumsulfat, 30 g mit Wasser verdünntes Hilfsmittel gemäß Beispiel 2, 2 g eines Öl-Emulgator-Gemisches

Beispiel 13

58 g Farbstoff C.I. Acid Brown 17, 20 111 32 g Natriumsulfat,

16 g mit Wasser verdünntes Hilfsmittel gemäß Beispiel 1,
2 g eines Öl-Emulgator-Gemisches
Beispiel 14

62 g dunkelbrauner Farbstoff, erhalten durch Diazotieren von 8-Amino-1-naphthol-3,6-disulfonsäure, Kuppeln
5 auf Resorcin, Ankuppeln des gebildeten Farbstoffes mit zwei Äquivalenten diazotierter 4-Amino-4'-nitro-
diphenylamin-2'-sulfonsäure, Aussalzen mit Natriumchlorid, Absaugen des Niederschlages und Trocknung,
21 g Natriumsulfat,
30 g mit Wasser verdünntes Hilfsmittel gemäß Beispiel 1,
2 g eines Öl-Emulgator-Gemisches

10 Beispiel 15

65 g dunkelbrauner Farbstoff, erhalten durch Diazotieren von 8-Amino-1-naphthol-3,6-disulfonsäure und
Kuppeln auf Resorcin/Tolamin 4:1, Ankuppeln der gebildeten Farbstoffe mit diazotierter 4-Amino-4'-
nitrodiphenylamin-2'-sulfonsäure und mit diazotiertem 4-Nitroanilin, Aussalzen mit Natriumchlorid, Absaugen
des Niederschlages und Trocknung,

15 23 g Natriumsulfat,
20 g mit Wasser verdünntes Hilfsmittel gemäß Beispiel 1,
2 g eines Öl-Emulgator-Gemisches

Beispiel 16

46 g Farbstoff C.I. Acid Brown 83, 20 250

20 37 g Natriumsulfat
30 g mit Wasser verdünntes Hilfsmittel gemäß Beispiel 1,
2 g eines Öl-Emulgator-Gemisches

25 C. Färbebeispiele

Beispiel 17

30 100 Teile chromgegerbtes und mit synthetischen Gerbstoffen nachgegerbtes Kalbfell der Falzstärke 0,7
mm werden zunächst 60 Minuten lang in 1.000 Teilen Wasser und 2 Teilen technischem Ammoniak bei
50° C broschiert. Man läßt die Flotte ablaufen, wäscht mit 1.000 Teilen 50° C warmen Wasser und färbt
bei 50° C in 500 Teilen frischem Wasser mit 1 Teil Farbstoff C.I. Acid Brown 83, 20 250. Nach einer
Färbedauer von 60 Minuten wird das Bad mit 1,2 Teilen 85 %iger Ameisensäure bis pH 3,5 abgesäuert.
35 Das Leder wird in einem neuen Bad von 500 Teilen 50° C warmen mit 0,45 Teilen mit Wasser verdünnten
Hilfsmittel gemäß Beispiel 1 nachbehandelt und 10 Minuten später mit 0,5 Teilen des gleichen Farbstoffes
überfärbt. Nach der sich anschließenden Fixierung mit 0,6 Teilen 85 %iger Ameisensäure folgen ein
Waschgang, eine Nachbehandlung mit Hydrophobierungsmitteln und ein Spülgang. Trocknen, Millen und
Spannen ergeben schließlich ein gut eingefärbtes Bekleidungsleder in einem rotstichig mittelbraunen
40 Farbton. Bei Ausschaltung des Hilfsmittels ist die Färbung weniger egal und deckend.

Beispiel 18

45 100 Teile des gleichen Leders wie in Beispiel 17 werden wie dort beschrieben broschiert und
gewaschen. Danach werden im frischen Bad von 500 Teilen 50° C heißem Wasser 1,5 Teile ungelöste
Farbstoff-Hilfsmittel-Präparation des Beispiel 16 zugesetzt. Nach einer Färbedauer von 60 Minuten wird
das Leder mit 2 Teilen 85 %iger Ameisensäure abgesäuert und fertiggestellt. Man erhält eine egale
rotstichig mittelbraune Färbung, die in der Farbtiefe mit der Färbung des Beispiel 17 vergleichbar ist.

50

Beispiel 19

Ersetzt man in Beispiel 18 die Farbstoff-Hilfsmittel-Präparation durch eine Menge C.I. Acid Brown 83,
55 20 250 gleicher Farbstärke und läßt 0,45 Teile mit Wasser verdünntes Hilfsmittel gemäß Beispiel 1
nachlaufen, so sind die Effekte entsprechend.

Beispiele 20

100 Teile chromgegerbtes Rindleder der Falzstärke 1,8 mm wird auf dem üblichen Weg mit synthetischen Gerbstoffen nachgegerbt, mit 0,5 Teilen Natriumformiat und 1 Teil Natriumbicarbonat neutralisiert und ohne Zwischentrocknung gefärbt. Der Färbeflotte von 500 Teilen 40° C heißem Wasser werden 2,5 Teile des schwarzen Färbepreparats des Beispiel 3 zugesetzt. Das Leder wird 60 Minuten bei 40° C laufen gelassen. Danach fixiert man 30 Minuten lang mit 2,5 Teilen 85 %iger Ameisensäure und hydrophobiert die Färbung in einer neuen Flotte mit 0,5 Teilen eines mit Wasser mischbaren Silicon-Lüsters und 1 Teil eines anionischen Weichmachers. Nach der Trocknung und der mechanischen Aufarbeitung erhält man ein Rindnubuk in einem tiefschwarzen Farbton. Die Farbtiefe ist deutlich geringer, wenn beim Färben mit der gleichen Menge Farbstoff kein Hilfsmittel verwandt wird.

Beispiel 21

100 Teile gefalzte Kalbspalte der Falzstärke 0,9 mm werden nach üblichen Methoden gewaschen, nachgegerbt, neutralisiert und getrocknet. Das Leder wird nun in 1.000 Teilen Wasser und 2 Teilen technischem Ammoniak zwei Stunden vorlaufen gelassen, mit 50° C heißem Wasser gespült und in einem Bad von 500 Teilen Wasser und 1 Teil technischem Ammoniak 60 Minuten lang bei 50° C mit 8 Teilen ungelöstem Färbepreparat des Beispiel 3 gefärbt. Nach einer Fettung mit 5 Teilen nativen und künstlichen Fetten wird die Färbung 30 Minuten lang mit 3,2 Teilen 85 %iger Ameisensäure bei 50° C fixiert. Nachfolgende Hydrophobierung, Spülung und mechanische Aufarbeitung ergeben schließlich ein tief-schwarzes Bekleidungsvelours. Die Flottenauszehung ist deutlich besser als bei der Färbung mit der gleichen Menge Farbstoff ohne Hilfsmittel.

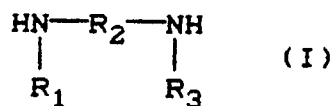
In den folgenden Beispielen sind Ledersorte, Farbmittel und Nuance der Färbung in einer Tabelle gegenübergestellt. Die Färbungen zeichnen sich durch gute Egalität und Schweißechtheit aus. Bader-schöpfung und Farbtiefe sind durchweg besser als bei gleichem Farbstoffangebot ohne Hilfsmittel.

Beisp.	100 Teile Leder	Teile Farbmittel	Farbmittel des Beisp.	Nuance
22	wet blue Spalte, nachgegerbt	3	14	dunkelbraun
23	Rind-wet blue, nachgegerbt	2	9	orangebraun
24	Rind-wet blue, nachgegerbt	2	10	orange
25	Rind-wet blue, nachgegerbt	2	11	orangebraun
26	Handschuhleder, zwischengetrocknet	10	15	dunkelbraun
27	wet blue Spalte	3	12	rotbraun
28	Bekleidungs-nubuk, nachgegerbt	4	5	rotbraun
29	Rind-wet blue, nachgegerbt	3	8	grau
30	Veloursspalte, zwischengetrocknet	6	6	schwarz
31	Veloursspalte, zwischengetrocknet	6	7	schwarz
32	wet blue Spalte	2	13	braun
33	Möbelnubuk, zwischengetrocknet	4	15	dunkelbraun

Ansprüche

1. Verfahren zum Färben von Leder mit anionischen Farbstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß man als Hilfsmittel für die Färbung Polyamidamin-Harze, erhältlich durch Kondensation mindestens einem Amin aus der Reihe

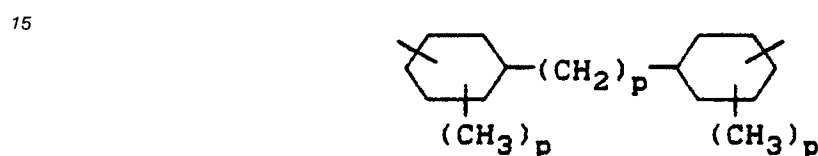
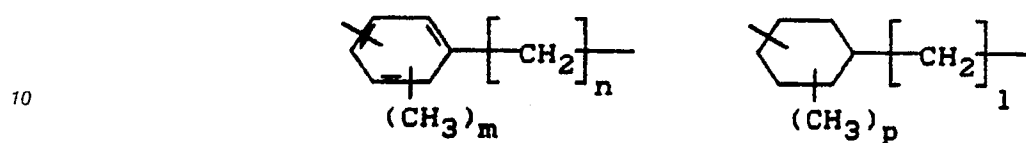
a) der Diamine der Formel



worin

R₁, R₃ unabhängig voneinander für Wasserstoff, gegebenenfalls durch Hydroxy substituiertes C₁-C₁₀-Alkyl, vorzugsweise C₁-C₄-Alkyl, oder einen Rest, der durch Anlagerung von 2-4 Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid entstanden ist, und

5 R₂ für C₂-C₃-Alkylen oder einen zweiwertigen Rest der Formel



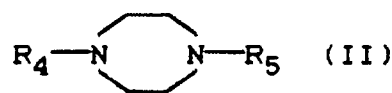
20

n für 1 oder 2,

m, l für 0 oder 1 und

p für 0, 1, 2 oder 3 stehen,

25 b) der Piperazinderivate der Formel



worin

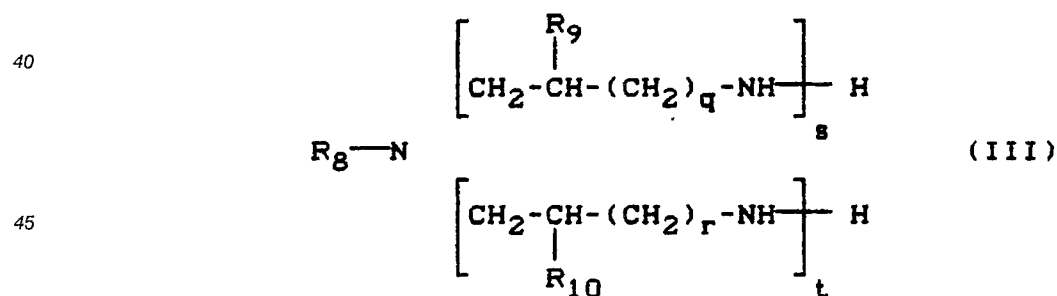
R₄, R₅ unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder den Rest R₆-NH-R₇-

R₆ für C₁-C₄-Alkyl und

R₇ für C₂-C₄-Alkylen stehen,

35 und

c) der Polyamine der Formel



50 worin

R₈ für Wasserstoff oder gegebenenfalls durch Hydroxy substituiertes C₁-C₄-Alkyl,

R₉, R₁₀ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,

q, r unabhängig voneinander für 0, 1, 2, 3 oder 4 und

s, t unabhängig voneinander für 1, 2, 3, 4, 5 oder 6 stehen,

55 mit mindestens einer aliphatischen gesättigten C₂-C₁₂-Dicarbonsäure, olefinisch ungesättigten C₄-C₁₂-Dicarbonsäure oder aromatischen Dicarbonsäure oder deren funktionellen Derivaten und gegebenenfalls einer C₃-C₈-ω-Aminocarbonsäure oder deren Lactam, wobei man die Amine der Formeln (I), (II) und (III) und die Dicarbonsäuren bzw. ihre Derivate in solchen Mengen miteinander umgesetzt, daß ein molarer

Überschuß der Aminogruppen gegenüber den Carboxylgruppen resultiert, verwendet.

2. Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß die Hilfsmittel vor, gleichzeitig mit, oder nach den Farbstoffen auf das Leder appliziert werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß die Hilfsmittel gemeinsam mit dem Farbstoff
5 eingesetzt werden.

4. Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß die Hilfsmittel in jedem Verhältnis mit Wasser mischbar sind.

5. Färbepreparationen enthaltend mindestens einen anionischen Farbstoff sowie ein Polyamidamin gemäß Anspruch 1.

10 6. Verwendung der Färbepreparation gemäß Anspruch 1 zum Färben von Leder.

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 90 11 9136

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
A	FR-A-2 621 050 (SHRI RAM FIBRES LTD. IN.) * Zusammenfassung * * Seite 10, Zeilen 25 - 34; Ansprüche 1, 3-6 * - - -	1-6	D 06 P 3/32 D 06 P 1/642 D 06 P 1/645 D 06 P 1/52
A,D	EP-A-0 316 730 (BAYER AG) * das ganze Dokument & DE-A-3738962 * - - -	1-6	
A,D	EP-A-0 202 549 (BAYER AG) * das ganze Dokument & DE-A-3517804 * - - -	1-6	
A,D	EP-A-0 332 967 (BAYER AG) & DE-A-3808741 - - -		
A,D	FR-A-2 292 800 (HERCULES POWDER CO. LTD.) & DE-A-2552750 - - - - -		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5) D 06 P
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
Den Haag		29 Januar 91	DELZANT J-F.
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 : mündliche 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 anderen Gründen angeführtes Dokument ----- & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			