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

(11) Veröffentlichungsnummer: **0 433 229 A1**

(12) EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **90810941.6**

(51) Int. Cl.[5]: **D06P 3/32**

(22) Anmeldetag: **03.12.90**

(30) Priorität: **11.12.89 CH 4438/89**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: **19.06.91 Patentblatt 91/25**

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

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

(72) Erfinder: **Altermatt, Hans, Dr.**
Schönenbachstrasse 22
CH-4153 Reinach (CH)
Erfinder: **Püntener, Alois, Dr.**
Pulverweg 13
CH-4310 Rheinfelden (CH)
Erfinder: **Moser, Peter, Dr.**
Waldeckweg 4
CH-4102 Binningen (CH)
Erfinder: **Tempel, Ernst, Dr.**
Kilchgrundstrasse 45
CH-4125 Riehen (CH)

(54) Verfahren zum Färben von Leder.

(57) Ein Verfahren zum Färben von Leder nach dem Ausziehverfahren, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man auf das Leder eine wässrige Flotte, die eine Farbstoffmischung enthaltend einen schwarzen anionischen Farbstoff und einen sulfierten Russ aufweist, einwirken lässt, wird beschrieben. Die nach dem Verfahren erhältlichen Lederfärbungen zeichnen sich durch gute Allgemeinechtheiten aus.

EP 0 433 229 A1

VERFAHREN ZUM FÄRBEN VON LEDER

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Färben von Leder sowie dafür geeignete Farbstoffmischungen.

Es ist bereits bekannt, Leder mit Zusammensetzungen, die einen anionischen Farbstoff, ein anorganisches Pigment und einen geeigneten Binder, etwa ein Acrylharz, enthalten, zu beschichten ; die farbige Zusammensetzung bildet dabei nach dem Auftrag z.B. durch Besprühen einen Film auf der Lederoberfläche.

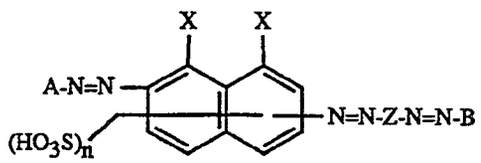
Es wurde nun überraschend gefunden, dass sich Mischungen, die im wesentlichen aus einem schwarzen anionischen Farbstoff und einem modifizierten Russ bestehen, hervorragend für das Färben von Leder nach dem Ausziehverfahren eignen.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zum Färben von Leder nach dem Ausziehverfahren, dadurch gekennzeichnet, dass man auf das Leder eine wässrige Flotte, die eine Farbstoffmischung enthaltend einen schwarzen anionischen Farbstoff und einen sulfierten Russ aufweist, einwirken lässt.

Als schwarze anionische Farbstoffe kommen alle üblicherweise in der Lederfärberei verwendeten Farbstoffe in Frage ; bevorzugt sind hierbei Säurefarbstoffe und Direktfarbstoffe wie insbesondere sulfogruppenhaltige Monoazo-, Disazo- und Polyazofarbstoffe sowie Metallkomplexfarbstoffe.

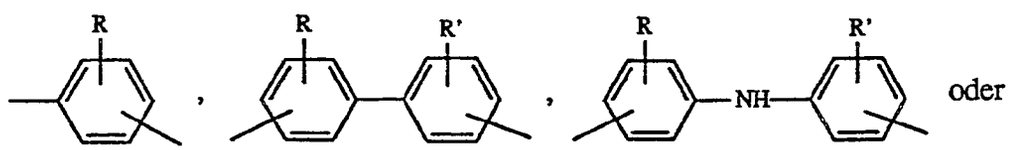
Unter schwarzen Farbstoffen sind neben Farbstoffen mit einer schwarzen Nuance auch solche mit einer dunkelblauen, blaugrauen, grauen oder gelbstichig, rotstichig oder grünstichig schwarzen Nuance zu verstehen.

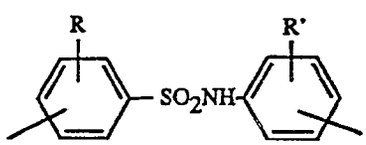
Eine Gruppe von besonders geeigneten schwarzen anionischen Farbstoffen entspricht der Formel



(1)

worin ein X Hydroxy und das andere X Amino oder Wasserstoff bedeutet, A ein gegebenenfalls substituierter Phenyl- oder Naphthylrest ist, B einen Phenyl- oder Naphthylrest enthaltend mindestens eine Amino- und/oder Hydroxygruppe sowie gegebenenfalls weitere Substituenten bedeutet,
Z einen Rest





darstellt,

R und R' unabhängig voneinander Wasserstoff, Sulfo, C_1-C_4-Alkyl oder C_1-C_4-Alkoxy bedeuten und n 1 oder 2 ist.

Der Phenyl- oder Naphthylrest A kann einen oder mehrere gleiche oder verschiedene Substituenten tragen, z.B. : C_1-C_4-Alkyl, welches hier und im weiteren generell Methyl, Ethyl, n- oder iso-Propyl oder n-, iso-, sec.- oder tert.-Butyl umfasst ; C_1-C_4-Alkoxy, worunter generell Methoxy, Ethoxy, n- oder iso-Propoxy oder n-, iso, sec.- oder tert.-Butoxy zu verstehen ist ; Halogen, womit z.B. Fluor, Brom und insbesondere Chlor gemeint ist ; Trifluormethyl ; C_1-C_4-Alkylsulfonyl, besonders Methyl-, oder Ethylsulfonyl ; Sulfamoyl, z.B. —SO_2NH_2 oder N-Mono- oder N,N-Di-C_1-C_4-alkylaminosulfonyl ; Carbamoyl, z.B. —$CONH_2$ oder N-Mono- oder N,N-Di-C_1-C_4-alkylaminocarbonyl, Sulfo ; Nitro ; Cyano ; Carboxy ; Phenoxy.

Vorzugsweise steht A für einen unsubstituierten oder durch Halogen, Nitro, Sulfo, C_1-C_4-Alkyl und/oder C_1-

C_4-Alkoxy substituierten Phenylrest.

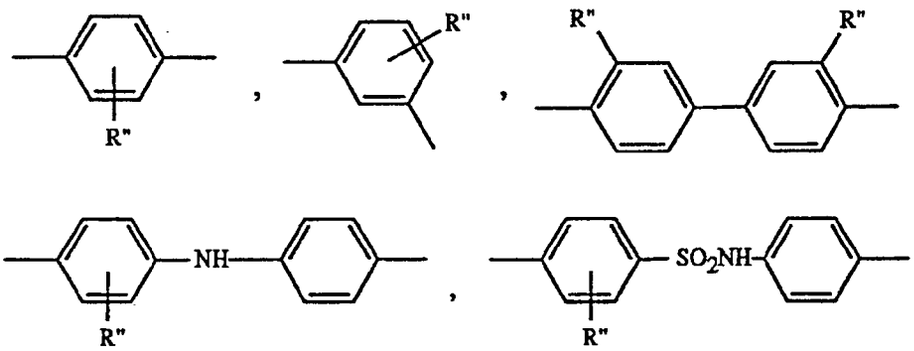
Der Phenyl- oder Naphthylrest B kann ausser Amino und Hydroxy noch weitere Reste tragen, z.B. einen N-Mono- oder N,N-Di-C_1-C_4-Alkylamino-, Phenylamino-, o-, m- oder p-Methylphenylamino-, einen unsubstituierten oder z.B. durch Methyl, Chlor oder Nitro substituierten Benzoylamino-, C_1-C_4-Alkanoylamino- oder Carboxymethylaminorest oder einen der zuvor für A genannten Substituenten.

Vorzugsweise handelt es sich bei B um einen Phenylrest, der eine Hydroxy- oder Aminogruppe und einen weiteren Substituenten ausgewählt aus der Gruppe Hydroxy, Amino, Phenylamino, o-, m- oder p-Methylphenylamino, C_1-C_4-Alkoxy und Phenoxy trägt.

B steht besonders bevorzugt für den Rest von 1,3-Dihydroxybenzol, 1,3-Diaminobenzol oder 3-Aminophenol.

R und R′ bedeuten unabhängig voneinander vorzugsweise Wasserstoff, Methyl, Methoxy oder Sulfo.

Bevorzugte Reste Z sind :

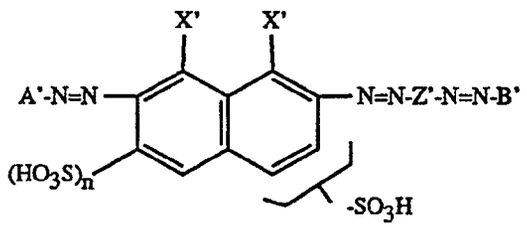


worin R″ z.B. Wasserstoff, Methyl, Methoxy oder Sulfo bedeutet.

n steht vorzugsweise für die Zahl 2.

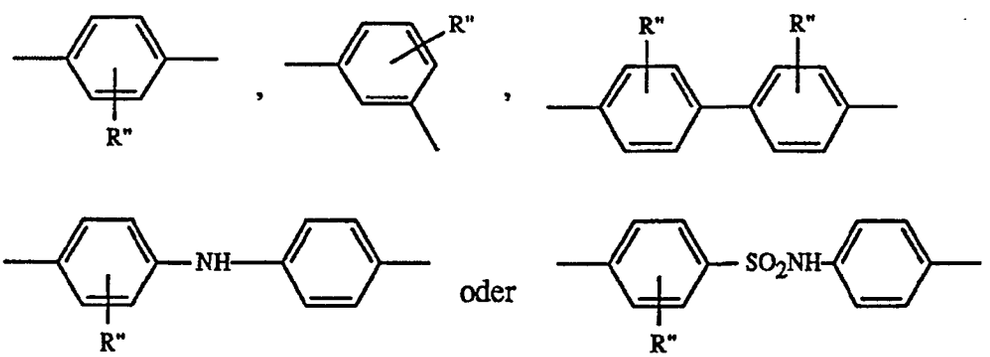
Die schwarzen anionischen Farbstoffe der Formel (1) weisen als Naphthol-Kupplungskomponente z.B. 2-Amino-5-naphthol-7-sulfonsäure (I-Säure), 1-Amino-8-naphthol-4,6-disulfonsäure (K-Säure) oder vorzugsweise 1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure (H-Säure) auf.

Eine für das erfindungsgemässe Verfahren besonders bevorzugte Gruppe von schwarzen anionischen Farbstoffen entspricht der Formel



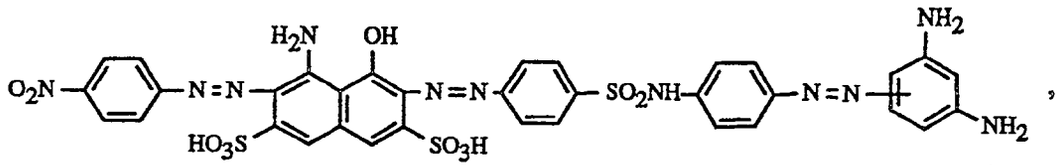
(1a),

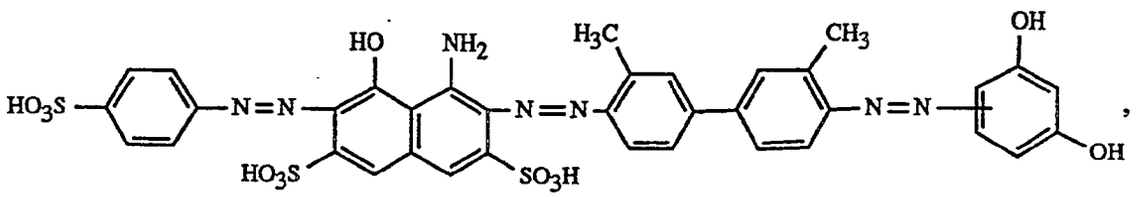
worin A′ ein unsubstituierter oder durch Halogen, Nitro, Sulfo, C_1-C_4-Alkyl und/oder C_1-C_4-Alkoxy substituierter Phenylrest ist, B′ einen Phenylrest, der eine Hydroxy- oder Aminogruppe und einen weiteren Substituenten ausgewählt aus der Gruppe Hydroxy, Amino, Phenylamino, o-, m- oder p-Methylphenylamino, C_1-C_4-Alkoxy und Phenoxy aufweist, bedeutet, Z′ einen Rest der Formel

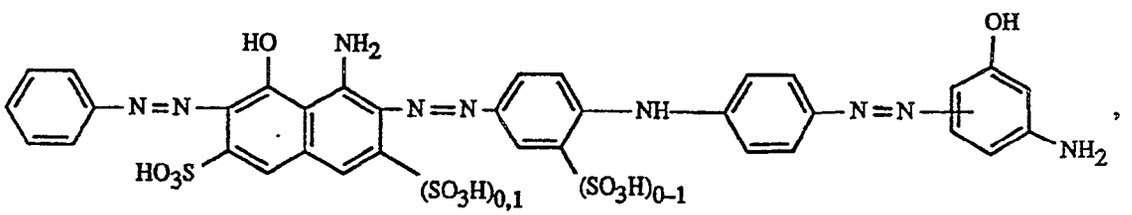


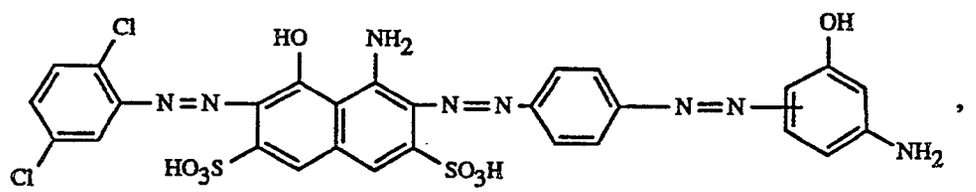
worin R'' die zuvor angegebene Bedeutung hat, darstellt und ein X' Hydroxy und das andere X' Amino ist.

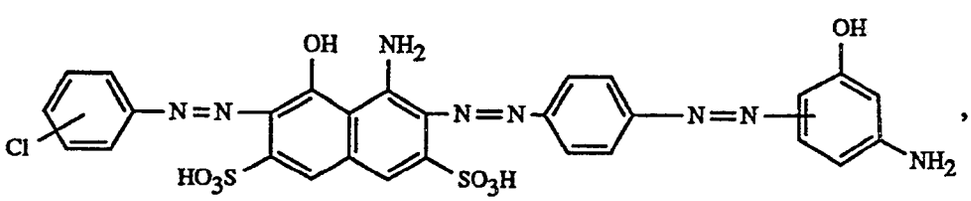
Beispiele für besonders bevorzugte schwarze Farbstoffe der Formel (1) sind

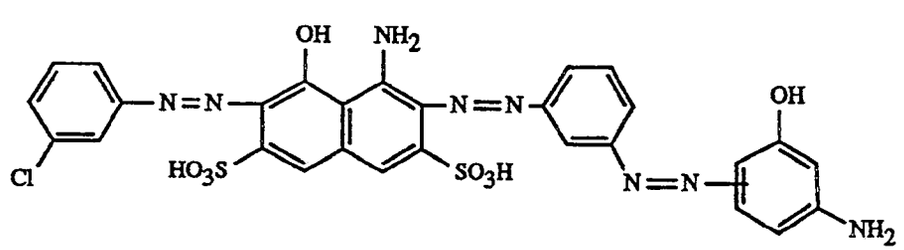












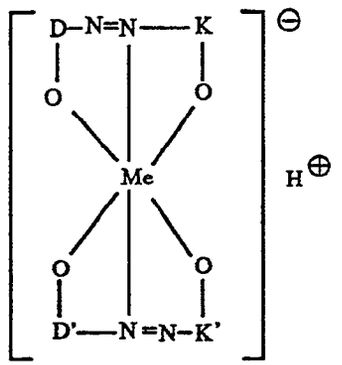
Die Farbstoffe der Formel (1) bzw. (1a) sind an sich bekannt oder können in an sich bekannter Weise erhalten werden.

Eine weitere Gruppe von geeigneten schwarzen anionischen Farbstoffen stellen schwermetallhaltige Monoazo-, Disazo- oder Polyazofarbstoffe sowie Azomethinfarbstoffe dar. Der anionische Charakter dieser Farbstoffe kann durch Metallkomplexbildung allein und/oder durch saure salzbildende Substituenten, wie z.B.

Carbonsäuregruppen, Phosphonsäuregruppen und insbesondere Sulfonsäuregruppen, bedingt sein. Bevorzugt sind die 1 : 1-oder 1 : 2-Metallkomplexfarbstoffe. Die 1 : 1-Metallkomplexe weisen bevorzugt eine oder zwei Sulfonsäuregruppen auf und enthalten als Schwermetall z.B. ein Kupfer-, Nickel-, Eisen- oder insbesondere ein Chromatom.

Die 1 : 2-Metallkomplexfarbstoffe enthalten als Zentralatom ein Schwermetallatom wie z.B. ein Eisen-, Kobalt- oder insbesondere ein Chromatom. Mit dem Zentralatom sind zwei komplexbildende Komponenten verbunden, von denen mindestens eine ein Farbstoffmolekül ist, vorzugsweise jedoch beide Farbstoffmoleküle sind. Dabei können die beiden an der Komplexbildung beteiligten Farbstoffmoleküle gleich oder voneinander verschieden sein. Die 1 : 2-Metallkomplexfarbstoffe können z.B. zwei Azomethinmoleküle, einen Azo- und einen Azomethinfarbstoff oder bevorzugt zwei Azofarbstoffe enthalten, wobei diese Farbstoffe mit weiteren Arylazo- und/oder Arylazoarylenazogruppen substituiert sein können. Mit Aryl sind hier vor allem Benzol- oder Naphthalinreste gemeint, welche gegebenenfalls substituiert sein können, z.B. durch Nitro, Sulfo, Halogen, C_1-C_4-Alkyl oder C_1-C_4-Alkoxy. Die Azo- oder Azomethinfarbstoffmoleküle können wasserlöslichmachende Gruppen aufweisen wie z.B. Carbamoyl-, C_1-C_4-Alkylsulfonyl- oder die obengenannten sauren Gruppen. Bevorzugt sind 1 : 2-Kobalt- oder 1 : 2-Chromkomplexe von Monoazo- oder Disazofarbstoffen, die Sulfonsäuregruppen aufweisen.

Die für das erfindungsgemässe Verfahren besonders geeigneten schwarzen Komplexfarbstoffe entsprechen in Form der freien Säure z.B. der Formel



(2),

worin D und D' unabhängig voneinander je einen gegebenenfalls weitersubstituierten Benzol-oder Naphthalinrest, der in ortho-Stellung zur Azogruppe eine Hydroxygruppe enthält, bedeuten,
K und K' unabhängig voneinander je den Rest einer Kupplungskomponente der Benzol-oder Naphthalinreihe, der in ortho-Stellung zur Azogruppe eine Hydroxygruppe enthält und gegebenenfalls weitersubstituiert ist, darstellen und Me für Chrom oder Kobalt steht.

Als Farbstoffe der Formel (2) kommen sowohl symmetrische als auch asymmetrische 1 : 2 Metallkomplexe in Frage.

Me in Formel (2) steht vorzugsweise für Chrom.

D und D' stehen unabhängig voneinander bevorzugt für einen Phenyl- oder Naphthylrest, der gegebenenfalls durch Sulfo, Nitro, C_1-C_4-Alkylsulfonyl, C_1-C_4-Alkyl, Halogen, Sulfamoyl, N-Mono- oder N,N-Di-C_1-C_4-Alkylaminosulfonyl und/oder im Phenylteil gegebenenfalls durch C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Alkoxy, Sulfo, Nitro oder Halogen substituiertes Phenylazo substituiert ist.

Die Reste D und D' können sich z.B. von folgenden Verbindungen ableiten :
Anthranilsäure, 4- oder 5-Sulfo-2-aminophenol, 4- oder 5-Nitro-2-amino- phenol, 4-Nitro-6-sulfo-2-aminophenol, 6-Nitro-4-sulfo-2-aminophenol, 4-Chlor-5-nitro-2-aminophenol, 4-Methyl-2-aminophenol, 6-Chlor-4-sulfo-2-aminophenol, 4-Chlor-6-sulfo-2-aminophenol, 4-Chlor- oder 4-Methyl- 6-nitro-2-aminophenol, 4-Chlor-2-amino-phenol, 4-Methylsulfonyl-2-amino- phenol, 4-(2-Methoxyphenylazo)-2-aminophenol, 4-(2-, 3- oder 4-Sulfophenylazo)-2-aminophenol, 4-Phenylazo-2-aminophenol, 1-Amino-2-hydroxy- naphthalin-4-sulfonsäure, 1-Amino-2-hydroxy-6-nitronaphthalin-4-sulfonsäure.

D und D' stehen unabhängig voneinander besonders bevorzugt für den Rest eines 2-Aminophenols, welches gegebenenfalls ein- oder mehrfach durch gleiche oder verschiedene Substituenten aus der Reihe Nitro, Sulfo, Chlor, Methyl, Methoxy, Methylsulfonyl, Sulfamoyl und gegebenenfalls durch Sulfo, Methyl, Methoxy, Nitro oder Chlor substituiertes Phenylazo substituiert ist, oder für den Rest eines 1-Amino-2-hydroxynaphthalins, welches gegebenfalls durch Sulfo und/oder Nitro substituiert ist.

K und K' bedeutent z.B. einen Phenol- oder 1- oder 2-Naphtholrest, welcher gegebenenfalls z.B. durch

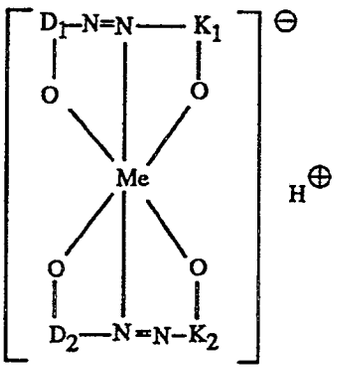
Amino, Hydroxy, C_1-C_4-Alkoxy, C_1-C_4-Alkyl, Sulfamoyl, N-Mono- oder N,N-Di-C_1-C_4-Alkylaminosulfonyl, C_1-C_4-Alkanoylamino, z.B. Acetylamino, Benzolyamino, Sulfo, Halogen oder gegebenenfalls im Phenylteil durch C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Alkoxy, Sulfo, Nitro oder Halogen substituiertes Phenylazo substituiert ist.

Beispiele für geeignete Kupplungskomponenten, die den Resten K bzw. K' zugrunde liegen können, sind: 1-Naphthol, 2-Naphthol, 1,3- oder 1,5-Dihydroxynaphthalin, 2-Hydroxy-8- acetylaminonaphthalin, 2-Naphthol-3-, -4-, -5-, -6-, -7- oder -8-sulfonsäure, Resorcin, 3-Dimethylamino- oder 3-Diethylaminophenol, Phenyl- azoresorcin, o-, m-, oder p-Chlorphenylazoresorcin, Bis-(o-, m- oder p-Chlorphenylazo)-resorcin.

Vorzugsweise stehen K und K' unabhängig voneinander für einen unsubstituierten oder durch Hydroxy, Amino, Sulfo, Sulfamoyl oder Acetylamino substituierten 1- oder 2-Naphtholrest oder für einen unsubstituierten oder durch gegebenenfalls durch Methyl, Methoxy, Chlor, Sulfo oder Nitro substituiertes Phenylazo substituierten Resorcinrest.

Die Komplexfarbstoffe der Formel (2) weisen z.B. 0 bis 4, vorzugsweise 1 bis 4 und besonders bevorzugt 1 oder 2 Sulfogruppen auf.

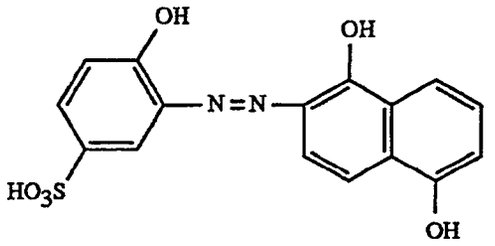
Besonders bevorzugt für das erfindungsgemässe Verfahren sind schwarze Komplexfarbstoffe, die in Form der freien Säure der Formel



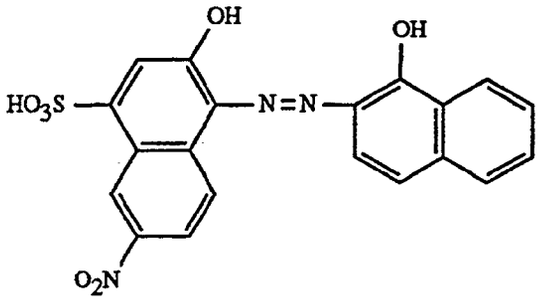
(2a)

entsprechen, worin D_1 und D_2 unabhängig voneinander den Rest einer unsubstituierten oder durch Sulfo und-/oder Nitro substituierten 1-Amino-2-hydroxynaphthalins oder den Rest eines unsubstituierten oder durch Nitro, Sulfo, Chlor, Methyl, Methoxy, Methylsulfonyl oder gegebenenfalls durch Sulfo, Methyl, Methoxy, Nitro oder Chlor substituiertes Phenylazo substituierten 2-Aminophenols bedeuten und K_1 und K_2 unabhängig voneinander für einen unsubstituierten oder durch Hydroxy, Amino, Sulfo oder Acetylamino substituierten 1- oder 2-Naphtholrest oder für einen unsubstituierten oder durch gegebenenfalls durch Methyl, Methoxy, Chlor, Sulfo oder Nitro substituiertes Phenylazo substituierten Resorcinrest stehen, und worin der Komplexfarbstoff 1 oder 2 Sulfogruppen aufweist.

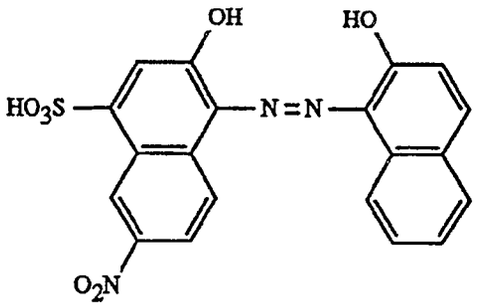
Beispiele für bevorzugte schwarze Komplexfarbstoffe sind :



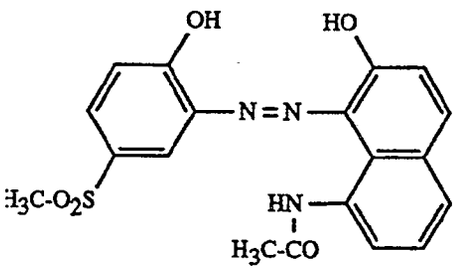
1:2 Chromkomplex



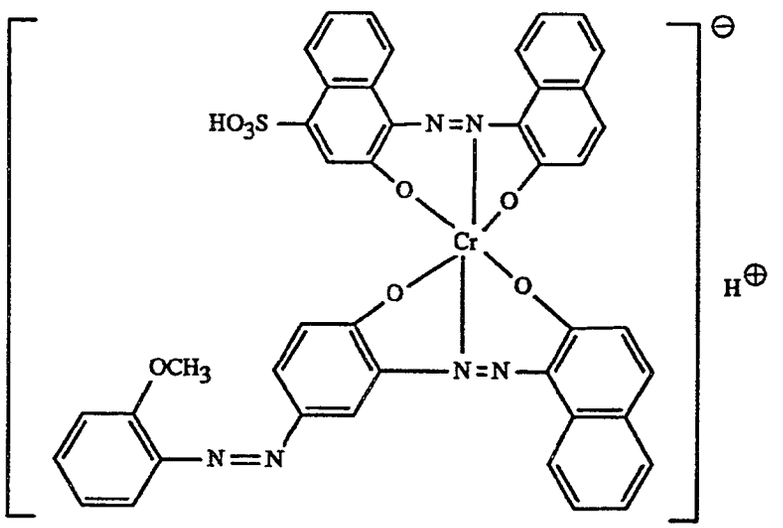
1:2 Chromkomplex

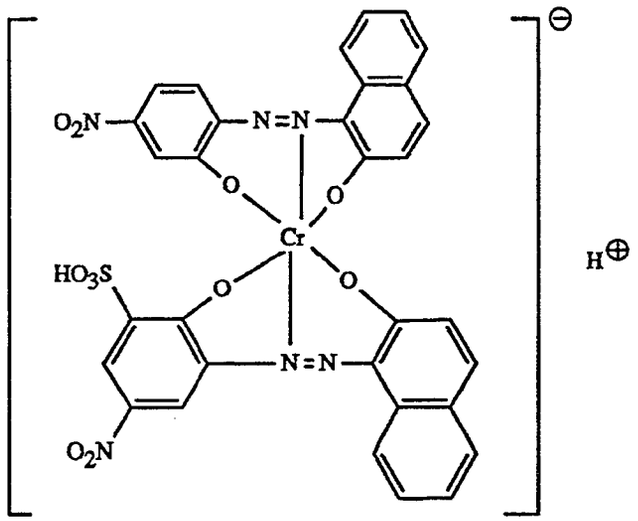


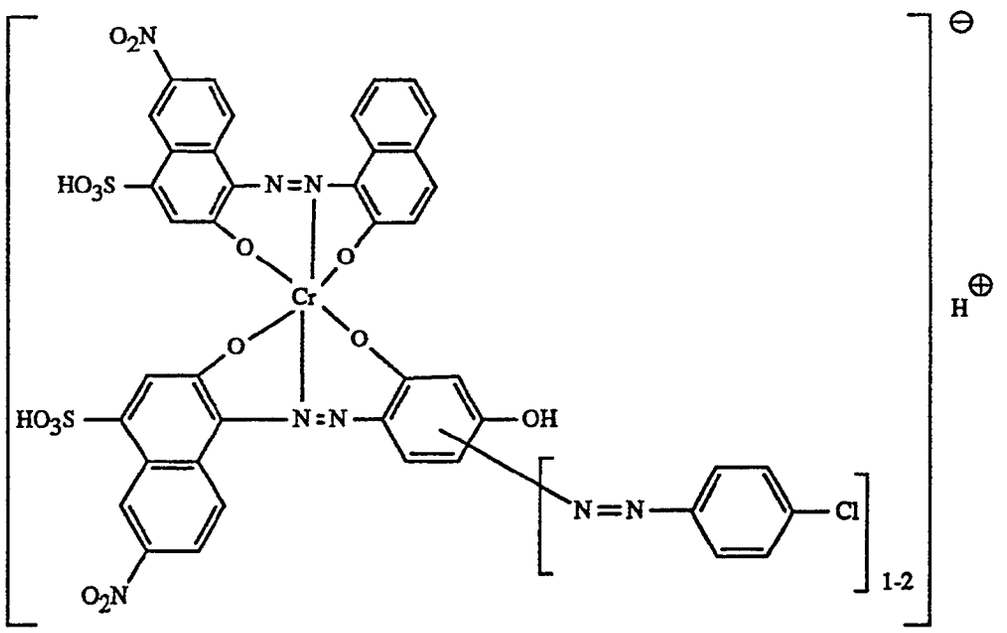
1:2 Chromkomplex



1:2 Chromkomplex







Die Metallkomplexverbindungen der Formel (2), die vorteilhaft in Form ihrer Salze, insbesondere Alkali-, wie Lithium-, Kalium- und vor allem Natriumsalze oder auch Ammoniumsalze, eingesetzt werden, sind an sich bekannt oder können in an sich bekannter Weise erhalten werden.

Geeignete sulfierte Russe sind z.B. aus der US-Patentschrift Nr. 3,528,840 oder aus der deutschen Offenlegungsschrift Nr. 1 927 597 bekannt oder können analog zu den dort angegebenen Verfahren hergestellt werden. Es handelt sich dabei um Russe, die Sulfogruppen chemisch und/oder physikalisch gebunden enthalten, so dass sie durch Wasch-verfahren mit Wasser nicht entfernt werden können. Die erfindungsgemäss verwendeten sulfierten Russe weisen vorteilhaft einen Schwefelgehalt von z.B. 0,5 bis 6 Gew.-% und vorzugsweise 1 bis 3 Gew.-% sowie einen sauren pH-Wert, d.h. einen pH-Wert unterhalb von 7 und vorzugsweise zwischen 1 und 5, auf ; unter pH-Wert des Russes ist hierbei der pH-Wert des in destilliertem Wasser angeschlämmten Russes zu verstehen.

Die sulfierten Russe können erhalten werden, z.B. indem man in Anlehnung an die US-Patentschrift Nr. 3,528,840 einen üblichen Russ - geeignet sind alle Arten von Russ und insbesondere solche mit einer mittleren Teilchengrösse von 10 bis 100 nm und vorzugsweise 20 bis 50 nm - zusammen mit Ammoniumsulfit oder vorzugsweise Ammoniumsulfat auf eine Temperatur oberhalb von 230°C, vorzugsweise auf eine Temperatur zwischen 250 und 300°C, unter Rühren erhitzt. Die dabei benötigte Ammoniumsulfit- bzw. Ammoniumsulfatmenge ist abhängig vom gewünschten pH-Wert und Schwefelgehalt des sulfierten Russes, beträgt jedoch im allge-

meinen 1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 2-15 Gew.-% und besonders bevorzugt 5 bis 12 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des eingesetzten Russes.

Es ist weiterhin möglich, geeignete sulfierte Russe in Anlehnung an die deutsche Offenlegungsschrift Nr. 1 927 597 durch Umsetzung eines üblichen wie zuvor charakterisierten Russes in trockenem Zustand mit gasförmigem Schwefeltrioxid (SO_3) bei erhöhter Temperatur, z.B. bei 100 bis 300°C und vorzugsweise bei 150 bis 200°C, zu erhalten.

Man geht z.B. so vor, dass man das SO_3 in den Russ mit Hilfe eines Trägergases, z.B. Luft oder Stickstoff, einleitet. Oleum kann als SO_3-Lieferant dienen, und Stickstoff wird dann beispielsweise so durch das Oleum geleitet, dass SO_3 durch den Stickstoffstrom mitgeführt wird. Die Zuführung von SO_3 und Stickstoff zum Reaktionsgefäss, in welchem der Russ bei der Reaktionstemperatur gerührt wird, wird unterbrochen, sobald die gewünschte SO_3-Menge eingeführt ist. Zur Bestimmung der benötigten SO_3-Menge kann der pH-Wert des Russes benutzt werden. Während der Reaktion werden dazu Russproben entnommen, deren pH-Wert bestimmt und die SO_3-Zuführung dann beendet, wenn der gewünschte pH-Wert des Russes erreicht worden ist.

Die erfindungsgemäss verwendeten Farbstoffmischungen enthalten den schwarzen anionischen Farbstoff und den sulfierten Russ z.B. in einem Gewichtsverhältnis von 95 : 5 bis 60 : 40, vorzugsweise 90 : 10 bis 70 : 30 und besonders bevorzugt 80 : 20 bis 75 : 25 ; möglich sind auch Gemische verschiedener anionischer Farbstoffe und/oder Russe. Die Farbstoffmischungen können ausserdem gegebenenfalls ein Entstäubungsmittel, z.B. ein Stauböl, enthalten.

Bevorzugt für das erfindungsgemässe Verfahren sind Farbstoffmischungen enthaltend einen schwarzen Farbstoff der zuvor angegebenen Formel (1) oder (2) und einen sulfierten Russ mit einem Schwefelgehalt von 0,5 bis 6 Gew.-%.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens verwendet man eine Farbstoffmischung enthaltend einen schwarzen anionischen Farbstoff der zuvor angegebenen Formel (1a) bzw. (2a) und einen sulfierten Russ mit einem Schwefelgehalt von 1 bis 3 Gew.-% im Gewichtsverhältnis 90 : 10 bis 70 : 30, und insbesondere 80 : 20 bis 75 : 25.

Die oben genannten Farbstoffmischungen, die im wesentlichen aus einem schwarzen anionischen Farbstoff und einem sulfierten Russ bestehen, sind neu und ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Sie können hergestellt werden z.B. durch mechanisches Mischen der Komponenten in einer geeigneten Mischvorrichtung, z.B. in einer Kugel- oder Stiftmühle oder in einem Kneter oder Mixer.

Das erfindungsgemässe Verfahren wird vorteilhaft so ausgeführt, dass man das zu färbende Leder zunächst einer Vorbehandlung, z.B. einer Nachgerbung, Neutralisation und/oder Walke unterwirft.

Das solchermassen vorbehandelte Leder wird dann mittels eines an sich bekannten Ausziehverfahrens unter Verwendung einer der zuvor genannten Farbstoffmischungen ausgefärbt ; beispielsweise färbt man das Leder in einer wässrigen Lösung mit einem Flottenverhältnis von 1 : 1,5 bis 1 : 20, vorzugsweise 1 : 2 bis 1 : 10 und einer Temperatur von z.B. 20 bis 100°C, vorzugsweise 40 bis 60°C. Man verwendet je nach Art des zu färbenden Leders z.B. 0,25 bis 15,0 Gew.-%, vorzugsweise 1,0 bis 10,0 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Leders, der jeweiligen Farbstoffmischung. Auch die Färbedauer hängt von der Art des zu färbenden Leders ab, beträgt aber im allgemeinen z.B. 20 bis 180 Minuten.

Dem Färbebad können gegebenenfalls vor, während oder nach der Färbung weitere allgemein übliche Zusätze, z.B. Netzmittel, Egalisiermittel, Farbvertiefungsmittel und/oder Fettungsmittel zugegeben werden. Am Ende des Färbevorgangs wird vorteilhaft z.B. mit Ameisensäure zur besseren Baderschöpfung angesäuert und noch einige Zeit weiterlaufen gelassen. Gegebenenfalls kann es angezeigt sein, das Leder mit einem weiteren Teil der jeweiligen Farbstoffmischung in einem frischen Bad nachzufärben. Die Fertigstellung des gefärbten Leders erfolgt in an sich bekannter Weise.

Das erfindungsgemässe Färbeverfahren ist für alle Ledersorten, z.B. Narben- und Rauhleder - Chromleder, nachgegerbte Leder oder Velourleder von Ziege, Schaf, Rind und Schwein - geeignet. Man erhält egale, tiefe gut deckende Färbungen mit guten Allgemein-Echtheiten, z.B. Wasser-, Wasch-, Schweiss-, Trockenreinigungs-, Säure-, Alkali-, Lösungsmittel-, Reib- und Diffusionsechtheit gegenüber Weich-PVC ; besondere Erwähnung verdient die hervorragende Lichtechtheit der erfindungsgemäss erhältlichen Färbungen.

Die nachfolgenden Beispiele dienen der Erläuterung der Erfindung, ohne sie darauf zu beschränken. Teile bedeuten, soweit nicht anders angegeben, Gewichtsteile und Prozente Gewichtsprozente.

Herstellung der sulfierten Russe

Beispiel 1 :

50 Teile Russ (ASTM-Spezifikation N 330, mittlere Teilchengrosse 26-30 nm) werden zusammen mit 5 Tei-

len Ammoniumsulfat während 5 Stunden in einer Stahlkugelmühle gemahlen und gemischt. Das Mahlgut wird dann in einem Stahlgefäss unter schwachem Rühren auf eine Temperatur von 280-290°C erhitzt und 1 Stunde dabei belassen. Nach dem Erkalten wird der so behandelte Russ während 4 Stunden im Vakuum bei 80°C entgast. Der erhaltene sulfierte Russ weist einen Schwefelgehalt von 2,7 Gew.-% auf.

Beispiel 2 :

25 Teile Russ (ASTM-Spezifikation N 330, mittlere Teilchengrösse 26-30 nm) werden in einem Kolben unter schwachem Rühren auf 175°C erwärmt. Nun wird während 6 Stunden langsam ein Stickstoffstrom in den Kolben eingeleitet, der zuvor durch 5 Vol.-Teile Oleum 66%ig bei 50°C geblasen worden ist. Der so behandelte Russ wird anschliessend 4 Stunden im Vakuum bei 80°C entgast ; er weist danach einen Schwefelgehalt von 2,9 Gew.-% auf.

Herstellung der Färbungen

Beispiele 3-18 :

100 Teile zwischengetrocknetes Schafnappaleder werden in einer aus 1000 Teilen Wasser, 2 Teilen eines nichtionogenen Netzmittels (Polyethylenglykolether-Derivat) und 1 Teil Ammoniak 24%ig zubereiteten Flotte während 60 Minuten bei 50°C vorbehandelt und anschliessend gut gespült.

Das derart vorbereitete Leder wird nun in einer frischen Flotte, bestehend aus 500 Teilen Wasser und 5 Teilen einer der in der Tabelle genannten Farbmischungen, 30 Minuten bei 50°C gefärbt. Danach erfolgt ein Zusatz von 8 Teilen eines Fettungsmittelgemisches, das aus 2 Teilen sulfitiertem Seetieröl, 2 Teilen eines Gemisches aus sulfitierten Fettsäureestern und animalischen Fettstoffen sowie 4 Teilen eines Gemisches aus sulfitierten natürlichen Ölen und animalischen Fettstoffen besteht. Nach weiteren 60 Minuten wird mit 4 Teilen Ameisensäure 85%ig angesäuert (pH ca. 3,2) und hierauf die Behandlung 20 Minuten fortgesetzt. Man gibt 2 Teile eines kationischen Farbvertiefungsmittels (Polyquaternäres Amin-Ethylenoxid-Addukt) hinzu und lässt noch 20 Minuten weiterlaufen.

Anschliessend wird in einem frischen Bad noch mit 5 Teilen der oben eingesetzten Farbstoffmischung in 500 Teilen Wasser während 30 Minuten bei 50°C nachgefärbt. Dann werden dem Färbebad 3 Teile eines nichtionischen synthetischen Nachfettungsmittels (Fettsäure-Polyamid-Kondensationsprodukt) und nach weiteren 20 Minuten noch 1 Teil Ameisensäure 85%ig zugesetzt. Nach einer abschliessenden Behandlungsdauer von 20 Minuten wird gespült und wie üblich fertiggestellt. Es ergeben sich jeweils egale tiefe Schwarzfärbungen mit guten Allgemeinechtheiten.

Tabelle

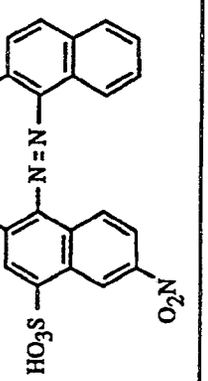
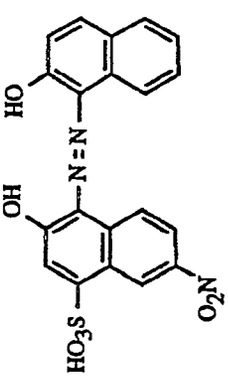
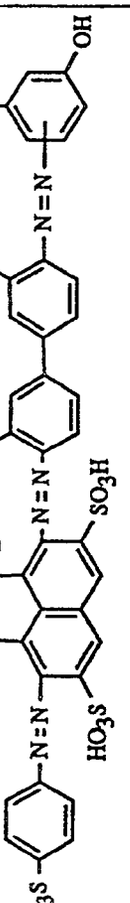
Beispiel Nr.	Farbstoffmischung		Gewichtsverhältnis Farbstoff/Russ
	schwarzer Farbstoff	sulfierter Russ	
3	 1:2 - Cr-Komplex	gemäss Beispiel 1	80 : 20
4	 1:2 - Cr-Komplex	gemäss Beispiel 1	70 : 30
5		gemäss Beispiel 1	80 : 20

Tabelle (Fortsetzung)

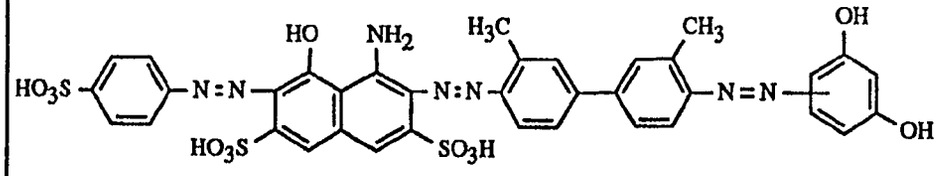
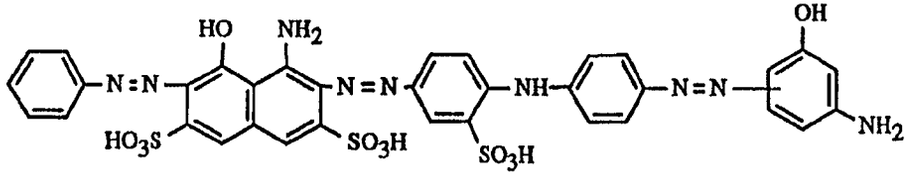
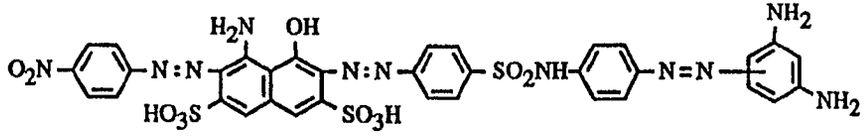
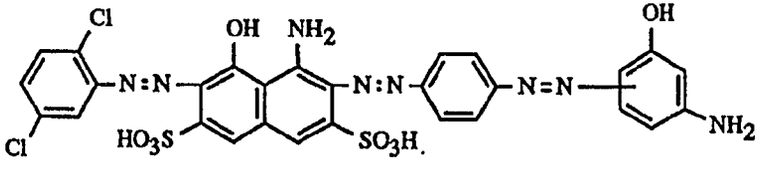
Beispiel Nr.	Farbstoffmischung		
	schwarzer Farbstoff	sulfierter Russ	Gewichtsverhältnis Farbstoff/Russ
6		gemäss Beispiel 1	70 : 30
7		gemäss Beispiel 1	60 : 40
8		gemäss Beispiel 1	80:20
9		gemäss Beispiel 2	70:30

Tabelle (Fortsetzung)

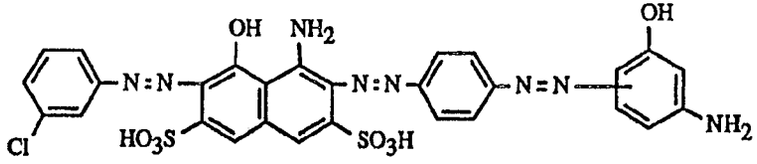
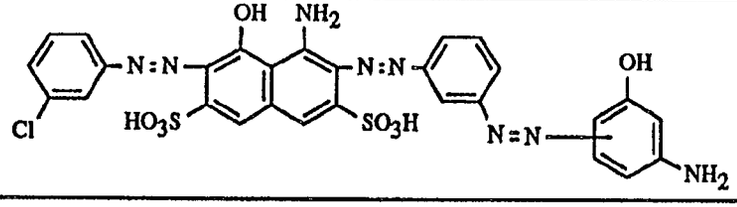
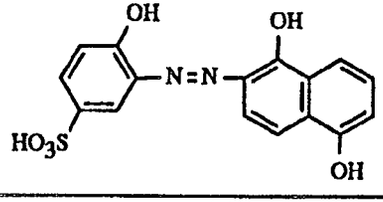
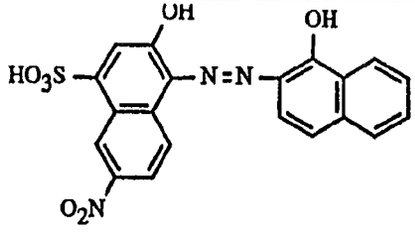
Beispiel Nr.	Farbstoffmischung		
	schwarzer Farbstoff	sulfierter Russ	Gewichtsverhältnis Farbstoff/Russ
10		gemäss Beispiel 2	70 : 30
11		gemäss Beispiel 2	80 : 20
12	 1:2 Chromkomplex	gemäss Beispiel 2	90 : 10
13	 1:2 Chromkomplex	gemäss Beispiel 2	80 : 20

Tabelle (Fortsetzung)

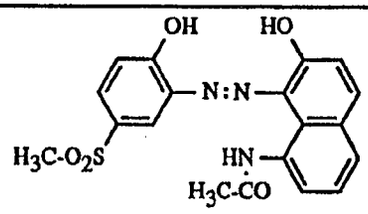
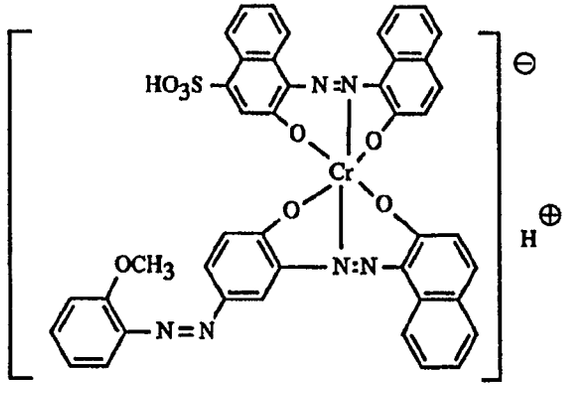
Beispiel Nr.	Farbstoffmischung		
	schwarzer Farbstoff	sulfierter Russ	Gewichtsverhältnis Farbstoff/Russ
14	 1:2 - Chromkomplex	gemäss Beispiel 1	80 : 20
15		gemäss Beispiel 1	70 : 30

Tabelle (Fortsetzung)

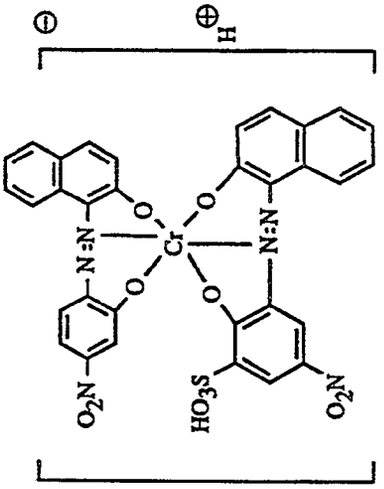
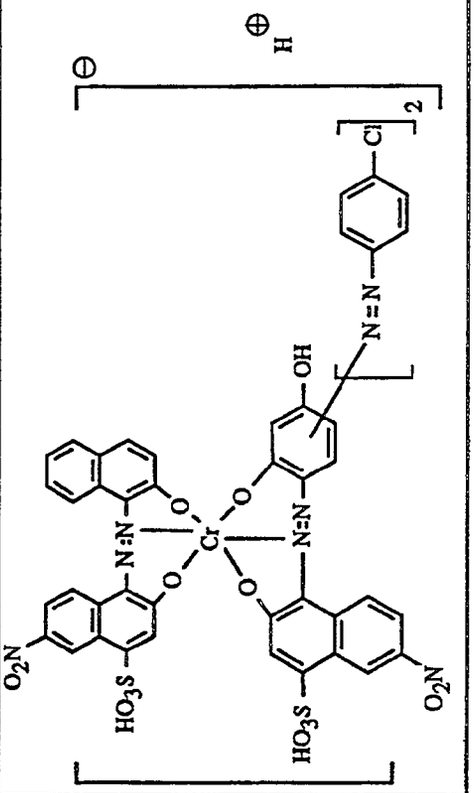
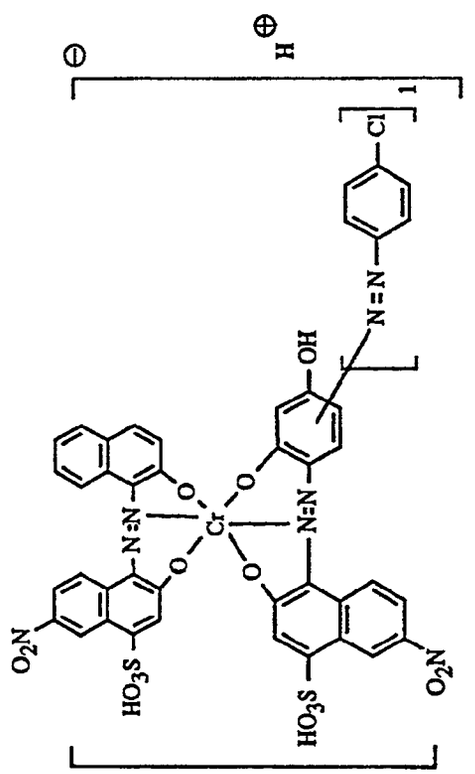
Example	Farbstoffmischung		Gewichtsverhältnis Farbstoff/Russ
	schwarzer Farbstoff	sulfierter Russ	
16		gemäss Beispiel 1	80 : 20
17		gemäss Beispiel 1	90 : 10

Tabelle (Fortsetzung)

Beispiel Nr.	Farbstoffmischung		Gewichtsverhältnis Farbstoff/Russ
	schwarzer Farbstoff	sulfierter Russ	
18		gemäss Beispiel 2	80 : 20

Die gemäss den Beispielen 3 bis 18 verwendeten Farbstoffmischungen werden durch einfaches Mischen der Komponenten in einem Mixer erhalten.

Beispiel 19 :

100 Teile Chromrindleder werden in einer aus 200 Teilen Wasser, 1 Teil Natriumformiat und 2 Teilen eines anionischen Netzmittels (Na-Salze aromatischer Sulfonsäuren und aliphatischer Dicarbonsäuren) bestehenden Flotte 15 Minuten bei 30°C vorbehandelt, anschliessend 2 Teile eines anionischen Fettungsmittels (sulfitiertes Seetieröl), 2 Teile eines anionischen Nachgerbmittels (Kondensationsprodukt aus aromatischen Sulfonsäuren) und 1,5 Teile Natriumhydrogencarbonat zugegeben und 60 Minuten weiterlaufen gelassen.

Das Leder wird gut mit warmem Wasser gespült und anschliessend in einer frischen Flotte bestehend aus 100 Teilen Wasser und 8 Teilen eines anionischen Nachgerbmittels (Kondensationsprodukt aromatischer Sulfonderivate mit Dialkylolcarbamid) 30 Minuten bei 40°C nachgegerbt. Dann werden 5 Teile des zuvor genannten anionischen Fettungsmittels zugegeben, 60 Minuten weiterlaufen gelassen, inder Folge 0,5 Teile Ameisensäure 85%ig addiert und noch 15 Minuten weiterbehandelt.

Das derart nachgegerbte Leder wird nun in einer frischen Flotte, bestehend aus 100 Teilen Wasser, 0,5 Teilen Ammoniak, 1 Teil eines Egalisiermittels (Polyglycolether-Derivat) und 2,65 Teilen der Farbstoffmischung gemäss Beispiel 4 30 Minuten bei 30°C gefärbt. Danach erfolgt ein Zusatz von 8 Teilen des zuvor genannten Fettungsmittels und 4 Teilen eines Hydrophobiermittels. Nach weiteren 60 Minuten wird mit 2,5 Teilen Ameisensäure 85%ig angesäuert und hierauf die Behandlung 30 Minuten fortgesetzt. Anschliessend wird in einem frischen Bad mit 1,35 Teilen der oben eingesetzten Farbstoffmischung in 200 Teilen Wasser während 30 Minuten nachgefärbt, wobei die Flotte zusätzlich noch 0,5 Teile eines kationischen Farbvertiefungsmittels (polyquaternäres Amin-Ethylenoxid-Addukt) enthält. Dann werden dem Färbebad 1 Teil Ameisensäure 85%ig und nach weiteren 15 Minuten 1,5 Teile eines kationischen Fettungsmittels (Zubereitung auf Basis chlorierter Kohlenwasserstoffe und n-Alkyl-Derivaten) zugesetzt. Nach einer abschliessenden Behandlungsdauer von 20 Minuten wird gespült und wie üblich fertiggestellt. Es ergibt sich eine egale tiefe Schwarzfärbung mit guten Allgemeinechtheiten.

Beispiel 20 :

100 Teile Schuhleder werden zunächst in einer aus 300 Teilen Wasser und 0,5 Teilen eines anionischen Netzmittels bestehenden Flotte 15 Minuten bei 35°C gewaschen und dann in einer frischen aus 150 Teilen Wasser und 4 Teilen eines anionischen Nachgerbmittels (Na-Salze aromatischer Sulfosäuren und aliphatischer Dicarbonsäuren) bestehenden Flotte 30 Minuten bei 35°C behandelt. Anschliessend werden 4,0 Teile Mimosa, 5 Teile eines anionischen Nachgerbmittels (Oxomethan-Kondensationsprodukt aus Sulfon und Sulfonsäure cyclischer Verbindungen) und 2 Teile eines anionischen Fettungsmittels (Gemisch sulfitierter Fettsäureester und animalischer Fettstoffe) zugegeben und 30 Minuten weiterlaufen gelassen. Man gibt anschliessend 4 Teile der Farbstoffmischung gemäss Beispiel 4 hinzu und färbt 45 Minuten bei 35°C. Danach erfolgt der Zusatz von 5 Teilen des zuvor genannten Fettungsmittels, 3 Teilen eines weiteren Fettungsmittels (Zubereitung auf Basis von sulfoniertem Chlorparaffin) und 150 Teilen warmem Wassers (50°C). Nach weiteren 30 Minuten wird mit 1 Teil Ameisensäure 85%ig angesäuert und hierauf die Behandlung 30 Minuten fortgesetzt. Anschliessend wird in einem frischen Bad mit 2 Teilen der oben eingesetzten Farbstoffmischung in 300 Teilen Wasser, 0,5 Teilen Ameisensäure 85%ig und 1 Teil eines Farbvertiefungsmittels (polyquaternäres Amin/Ethylenoxid-Addukt) 15 Minuten bei 50°C nachgefärbt, dann weitere 0,5 Teile Ameisensäure 85%ig zugesetzt und noch 20 Minuten weiterlaufen gelassen. Das Leder wird gespült und wie üblich fertiggestellt. Es ergibt sich eine egale Schwarzfärbung mit guten Allgemeinechtheiten.

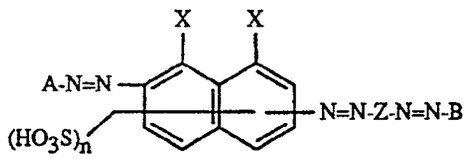
Ansprüche

1. Verfahren zum Färben von Leder nach dem Ausziehverfahren, dadurch gekennzeichnet, dass man auf das Leder eine wässrige Flotte, die eine Farbstoffmischung enthaltend einen schwarzen anionischen Farbstoff und einen sulfierten Russ aufweist, einwirken lässt.

2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem schwarzen anionischen Farbstoff um einen Säurefarbstoff, Direktfarbstoff oder Metallkomplexfarbstoff handelt.

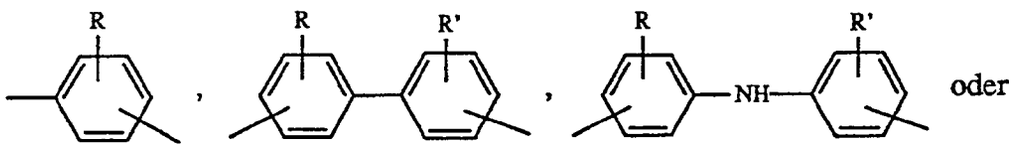
3. Verfahren gemäss Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der schwarze anionische Farbstoff

der

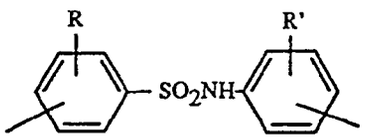


(1)

worin ein X Hydroxy und das andere X Amino oder Wasserstoff bedeutet, A ein gegebenenfalls substituierter Phenyl- oder Naphthylrest ist, B einen Phenyl- oder Naphthylrest enthaltend mindestens eine Amino- und/oder Hydroxygruppe sowie gegebenenfalls weitere Substituenten bedeutet,
Z einen Rest



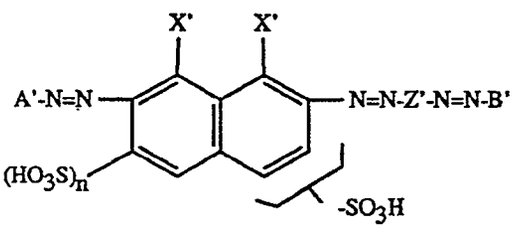
oder



darstellt,

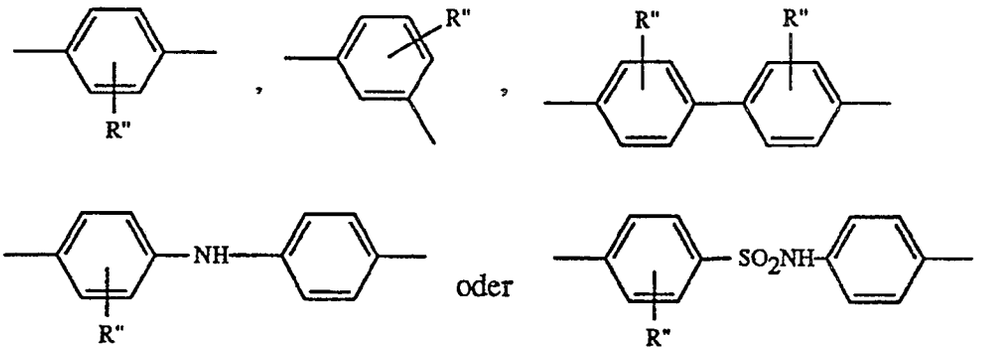
R und R' unabhängig voneinander Wasserstoff, Sulfo, C_1-C_4-Alkyl oder C_1-C_4-Alkoxy bedeuten und n 1 oder 2 ist, entspricht.

4. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der schwarze anionische Farbstoff der Formel



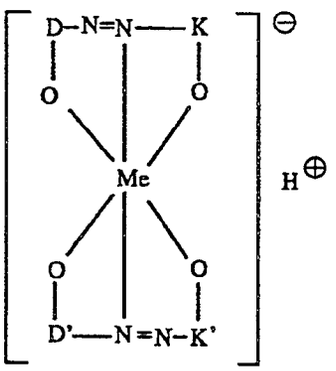
(1a),

worin A' ein unsubstituierter oder durch Halogen, Nitro, Sulfo, C_1-C_4-Alkyl und/oder C_1-C_4-Alkoxy substituierter Phenylrest ist, B' einen Phenylrest, der eine Hydroxy- oder Aminogruppe und einen weiteren Substituenten ausgewählt aus der Gruppe Hydroxy, Amino, Phenylamino, o-, m- oder p-Methylphenylamino, C_1-C_4-Alkoxy und Phenoxy aufweist, bedeutet, Z' einen Rest der Formel



worin R" Wasserstoff, Methyl, Methoxy oder Sulfo ist, darstellt und ein X' Hydroxy und das andere X' Amino ist, entspricht.

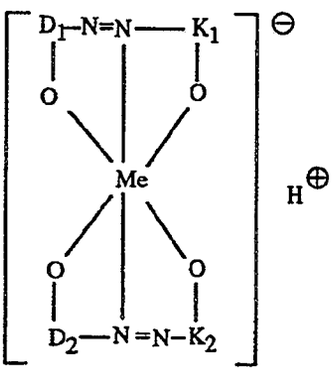
5. Verfahren gemäss Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der schwarze anionische Farbstoff in Form der freien Säure der Formel



(2),

worin D und D' unabhängig voneinander je einen gegebenenfalls weitersubstituierten Benzol- oder Naphthalinrest, der in ortho-Stellung zur Azogruppe eine Hydroxygruppe enthält, bedeuten, K und K' unabhängig voneinander je den Rest einer Kupplungskomponente der Benzol- oder Naphthalinreihe, der in ortho-Stellung zur Azogruppe eine Hydroxygruppe enthält und gegebenenfalls weitersubstituiert ist, darstellen und Me für Chrom oder Kobalt steht, entspricht.

6. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1, 2 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass der anionische Farbstoff der Formel



(2a)

worin D_1 und D_2 unabhängig voneinander den Rest eines unsubstituierten oder durch Sulfo und/oder Nitro substituierten 1-Amino-2-hydroxynaphthalins oder den Rest eines unsubstituierten oder durch Nitro, Sulfo, Chlor, Methyl, Methoxy, Methylsulfonyl oder gegebenenfalls durch Sulfo, Methyl, Methoxy, Nitro oder Chlor

substituiertes Phenylazo substituierten 2-Aminophenols bedeuten und K_1 und K_2 unabhängig voneinander für einen unsubstituierten oder durch Hydroxy, Amino, Sulfo oder Acetylamino substituierten 1- oder 2-Naphtholrest oder für einen unsubsituierten oder durch gegebenenfalls durch Methyl, Methoxy, Chlor, Sulfo oder Nitro substituiertes Phenylazo substituierten Resorcinrest stehen, und worin der Komplexfarbstoff 1 oder 2 Sulfogruppen aufweist, entspricht.

7. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der sulfierte Russ einen Schwefelgehalt von 0,5 bis 6 Gew.-% und vorzugsweise 1 bis 3 Gew.-% aufweist.

8. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die verwendete Farbstoffmischung den schwarzen anionischen Farbstoff und den sulfierten Russ im Gewichtsverhältnis 95 : 5 bis 60 : 40, vorzugsweise 90 : 10 bis 70 : 30 und besonders bevorzugt 80 : 20 bis 75 : 25, enthält.

9. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Farbstoffmischung einen schwarzen anionischen Farbstoff der im Anspruch 3 angegebenen Formel (1) oder der im Anspruch 5 angegebenen Formel (2) und einen sulfierten Russ mit einem Schwefelgehalt von 0,5 bis 6 Gew.-% enthält.

10. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Farbstoffmischung einen schwarzen anionischen Farbstoff der im Anspruch 4 angegebenen Formel (1a) oder der im Anspruch 6 angegebenen Formel (2a) und einen sulfierten Russ mit einem Schwefelgehalt von 1 bis 3 Gew.-% im Gewichtsverhältnis 90 : 10 bis 70 : 30, vorzugsweise 80 : 20 bis 75 : 25 enthält.

11. Farbstoffmischung enthaltend einen schwarzen anionischen Farbstoff und einen sulfierten Russ.

12. Farbstoffmischung gemäss Anspruch 11 enthaltend einen schwarzen anionischen Farbstoff der im Anspruch 3 angegebenen Formel (1) oder der im Anspruch 5 angegebenen Formel (2) und einen sulfierten Russ mit einem Schwefelgehalt von 0,5 bis 6 Gew.-%.

13. Farbstoffmischung gemäss Anspruch 11 enthaltend einen schwarzen anionischen Farbstoff der im Anspruch 4 angegebenen Formel (1a) oder der im Anspruch 6 angegebenen Formel (2a) und einen sulfierten Russ mit einem Schwefelgehalt von 1 bis 3 Gew.-% im Gewichtsverhältnis 90 : 10 bis 70 : 30, vorzugsweise 80 : 20 bis 75 : 25.

14. Verwendung von Farbstoffmischungen gemäss den Ansprüchen 11 bis 13 zum Färben von Leder.

Europäisches Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 90 81 0941

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
Y	DATABASE WPI, no 74-76430v Derwent Publications Ltd, London, GB, & JP-A-56025557 (YAMAMOTO KAGAKU GOSEI CO) * die ganze Zusammenfassung *	1-6, 10, 11, 14	D06P3/32
Y	FR-A-2162122 (BAYER AG) * das ganze Dokument *	1-4, 10, 11, 14	
Y	DE-A-3825755 (SANDOZ) * das ganze Dokument ** im besonderen Bsp 5 *	1, 2, 5, 6, 10, 11, 14	
A	FR-A-2360634 (P.C.U.K.) * das ganze Dokument *	1-4, 10, 11, 14	

RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)

D06P

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt

Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
DEN HAAG	19 FEBRUAR 1991	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 : 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

EPO FORM 1503 03.82 (P0403)