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

(11) Veröffentlichungsnummer: **0 470 465 A1**

(12) # EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **91112640.7**

(22) Anmeldetag: **27.07.91**

(51) Int. Cl.5: **C14C 3/08**, C14C 3/28, D06P 1/62

(30) Priorität: **10.08.90 DE 4025344**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: **12.02.92 Patentblatt 92/07**

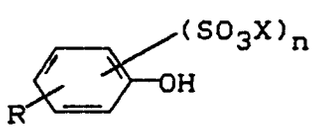
(84) Benannte Vertragsstaaten: **CH DE ES FR GB IT LI**

(71) Anmelder: **BAYER AG**
W-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

(72) Erfinder: **Schade, Franz, Dr.**
Steinknippen 3
W-5060 Bergisch Gladbach 2(DE)
Erfinder: **Krümmel, Wilhelm**
Strassburger Strasse 38
W-5090 Leverkusen 1(DE)
Erfinder: **Wehling, Bernhard, Dr.**
Im Vogelsang 5
W-5060 Bergisch Gladbach 1(DE)
Erfinder: **Slaats, Henricus**
Körner Strasse 5
W-5090 Leverkusen 1(DE)

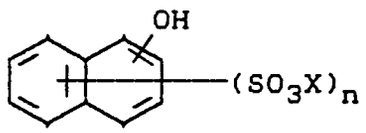
(54) **Verfahren zum Nachgerben mineralisch gegerbter Leder mit aromatischen Sulfonsäuren.**

(57) Verfahren zum Nachgerben von mineralisch gegerbten Ledern, dadurch gekennzeichnet, daß als Nachgerbstoffe Sulfonsäuren und/oder ihre Salze der allgemeinen Formel



(I)

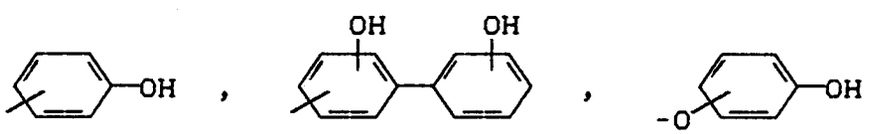
oder



(II)

worin

R für Wasserstoff, -CH_3 oder die Reste



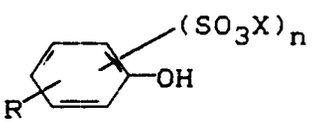
X für Wasserstoff, ein Alkali-, insbesondere Natrium-, Kalium- oder Lithium-Ion, oder für ein Ammonium-Ion und

n für 1, 2, 3 oder 4 stehen,

verwendet werden.

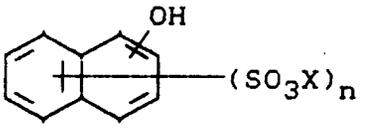
EP 0 470 465 A1

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zum Nachgerben mineralisch, insbesondere mit Chromgerbstoffen, gegerbter Leder mit Sulfonsäuren und/oder ihren Salzen der allgemeinen Formeln



(I)

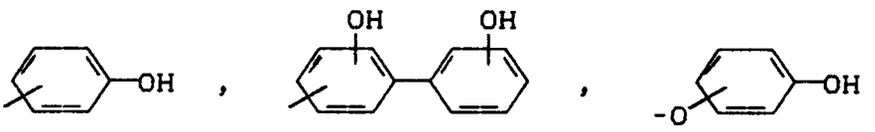
oder



(II)

worin

R für Wasserstoff, $-CH_3$ oder die Reste



X für Wasserstoff, ein Alkali-, insbesondere Natrium-, Kalium- oder Lithium-Ion, oder für ein Ammonium-Ion und

n für 1, 2, 3, oder 4 stehen.

Bevorzugt werden die Mono- und Disulfonsäuren von Phenol, Kresolen, Hydroxydiphenylen und Naphtholen sowie ihre Alkali- und Ammoniumsalze verwendet.

Gebräuchlich als Nachgerbstoffe und als Hilfsmittel zur Egalisierung chemischer und/oder physikalischer Ungleichmäßigkeiten in der Lederoberfläche sind beispielsweise Formaldehyd-Kondensationsprodukte der β-Naphthalinsulfonsäure (DE-PS 290 965), der Diphenyl- und Ditolylethersulfonsäuren (US-PS 2 315 951) und der Terphenylsulfonsäuren (US-PS 3 906 037) sowie deren Ammonium- oder Alkalisalze. Auch sogenannte Austauschgerbstoffe, die überwiegend als Phenol-haltige Formaldehyd-Kondensationsprodukte aromatischer Sulfonsäuren vorliegen oder deren Salze sind als Nachgerb- und/oder Egalisiermittel für Chromleder praxisüblich (GB-PS 1 291 784 und DT-PS 611 671).

Nachteil dieser höhermolekularen anionischen Nachgerb- und Egalisiermittel ist, daß sie in Wechselwirkung mit anionischen Farbstoffen bevorzugt auf die Lederoberfläche aufziehen und hier Bindungsmöglichkeiten für anionische Farbstoffe blockieren. Das führt zwangsläufig dazu, daß die Farbstoffe überwiegend tiefer im Leder abbinden.

Auf diese Weise werden zwar sehr gleichmäßige, aber im Vergleich zur Färbung ohne anionische Egalisiermittel stark aufgehellte Oberflächenfärbungen erhalten. Das Farbstoffangebot wird nur zum Teil für die Oberflächenfärbung genutzt. Wenn also eine hohe Egalität der Färbung gefordert wird, müssen bisher Farbstärkeverluste bewirkt durch die Mitverwendung anionischer Nachgerbstoffe und Egalisiermittel in Kauf genommen werden.

Es gibt zwar graduelle Unterschiede in der Aufhellwirkung auf Färbungen zwischen den verschiedenen Typen von Gerbstoffen und Egalisiermitteln, die unter anderem abhängig sind vom Verhältnis der Egalisier- bzw. Nachgerbmittel zu Farbstoff und Farbstoff-spezifisch sein können, sie bewirken aber durchweg hohe Farbstärkeverluste auf Leder, die 50 - 80 % erreichen können, im Vergleich zu Ledern, die unter vergleichbaren Bedingungen aber ohne Nachgerb- oder Egalisiermittelbehandlung gefärbt werden.

Wenn zur Erzeugung tiefer Färbungen auf stark nachgegerbten Ledern vor der Färbung die Lederoberfläche durch kationische Hilfsmittel oder durch mineralische Gerbstoffe kationisch umgeladen wird, stellen sich häufig ähnliche Egalitätsmängel ein, wie sie bei der Färbung des reinen, nicht mit anionischen Gerbstoffen, Nachgerbstoffen oder Egalisierhilfsmitteln behandelten Leders beobachtet werden.

Es hat sich überraschend gezeigt, daß die Sulfonsäuren der Formeln (I) und (II) bzw. ihre Salze, die nicht wie anionische synthetische Gerbstoffe und Egalisiermittel mit Formaldehyd zu größeren Molekülen kondensiert worden sind, als Nachgerbmittel vorzüglich geeignet sind. Sie bieten den Vorteil, daß die damit nachgegerbten Leder oder die vor beziehungsweise während der Färbung behandelten Leder bei ausgezeichneter Egalität tiefe und brillante Oberflächenfärbungen mit anionischen Farbstoffen ergeben. Die Farbtiefe resultiert dabei ähnlich wie bei reinen Chromledern, die nicht mit Nachgerbstoffen und/oder Egalisiermitteln behandelt worden sind.

Als Nachgerbstoffe der Formeln (I) und (II), die eine tiefe und brillante Färbung des Leders bei optimaler Nutzung des Farbstoffangebotes erlauben, bevorzugt geeignet sind partiell oder vollständig mit Natriumhydroxid oder mit Ammoniak neutralisierte Phenolsulfonsäuren. Sie lassen sich z.B. herstellen, indem man auf 1 Mol technischen Phenols 2 Mol Schwefelsäure-Monohydrat bei 110-130 °C, vorzugsweise 120 °C, 2 Stunden zur Sulfonierung einwirken läßt und anschließend das Reaktionsgemisch auf den gewünschten End-pH-Wert neutralisiert und durch Sprühtrocknung in Pulver überführt oder als Flüssigprodukt mit ca. 40 % Wirksubstanz formiert.

Für Egalität, Brillanz und Tiefe der Färbung des Leders optimal wirksam werden die Sulfonsäuren und ihre Salze der Formel (I) oder (II), wenn man sie vor oder während der Färbung mit anionischen Farbstoffen in Mengen von 2-10 %, vorzugsweise 3 - 6 % (bezogen auf das sogenannte Falzgewicht des Leders) auf das Leder einwirken und aufziehen läßt. Besonders gut egalisieren sie die Färbung und gleichen die unterschiedliche Anfärbbarkeit geschädigter und ungeschädigter Partien innerhalb einzelner Häute oder Felle aus, wenn sie vor der Farbstoffzugabe auf das Leder gebracht werden und der Farbstoff anschließend auf das egalisierte Leder gleichmäßig aufziehen kann.

Die Verbindungen der Formel (I) oder (II) können auch in Kombination mit anderen Gerbstoffen und Hilfsmitteln auf Leder angewendet werden. Beispielsweise können sie mit Chromgerbstoffen kombiniert werden, die in der Praxis häufig zur Füllesteigerung und Prägung des Ledercharakters gemeinsam mit synthetischen Gerbstoffen zum Nachgerben verwendet werden. Zweckmäßigerweise fügt man der Kombination auch noch auf den Chromgerbstoff-Anteil abgestimmte Mengen Basifizierungs- und/oder Neutralisationsmittel zu wie Natriumsulfit, Soda oder Alkali- oder Erdalkalisalze organischer Carbonsäuren wie Ameisensäure, Essigsäure oder technischer Dicarbonsäure-Gemische. Wenn zum Beispiel Verbesserung der Lederfülle und Weichheit und gleichzeitig gute Färbbarkeit gefordert wird, bewährt sich folgende Kombination aus

40 - 80 Gewichtsteilen eines 33 % basischen Chromsulfat,
40 - 20 Gewichtsteilen des Natriumsalzes.

Als besonders geeignet für gleichzeitige Neutralisation und egalisierende Nachgerbung erweisen sich ferner Mischungen der erfindungsgemäß eingesetzten Sulfonsäuren und/oder ihren Salzen, insbesondere den Natrium- oder Ammoniumsalzen mit ein- oder mehrbasischen, vorzugsweise zweibasischen, Carbonsäuren, z.B. Ameisen-, Essig-, Propion-, Bernstein-, Glutar-, Adipinsäure, und/oder deren Alkali- (Na, K, Li), Ammonium- oder Erdalkalisalzen (Mg, Ca, Sr, Ba).

Beispielsweise sei ein Gemisch genannt, das 70-40 Gewichtsteile Natriumsalze eines technischen Dicarbonsäuregemischs (Gemisch aus Bernstein-, Glutar- und Adipinsäure), wie es z.B. bei der Adipinsäure-Herstellung zwangsweise als Nebenprodukt anfällt, 30-60 Gewichtsteile Natrium- und/oder Ammoniumsalze der Phenolsulfonsäure enthält.

Beispiel 1

Betriebsüblich hergestellte, auf 1,6 - 1,8 mm gefalzte und auf pH 3,8 - 4,2 neutralisierte Chromleder aus Rindhäuten oder Kalbfellen werden bei 100 % Flotte im rotierenden Gerbfaß mit 6 % eines auf pH 6,5-6,8 eingestellten Phenolsulfonsäure-Ammoniumsalzes behandelt, das entsteht, wenn man 2 Mol Schwefelsäure-Monohydrat auf 1 Mol Phenol bei 120 °C im Laufe von 2 Stunden einwirken läßt und anschließend nach Abkühlen und Verdünnen bis auf pH 6,5-6,8 mit Ammoniak neutralisiert und zu Pulver sprühtrocknet oder als Flüssigprodukt mit ca. 40 % Wirkstoffsubstanz formiert.

Nach dieser Vorbehandlung des Leders wird betriebsüblich gefärbt mit 1 % des Kupferkomplexes eines Monoazofarbstoffes aus DE-PS 670 935, Beispiel 1.

Im Anschluß an die Färbung wird im Färbebad betriebsüblich gefettet und anschließend mit 1,5 % Ameisensäure nachbehandelt, um möglichst optimales Aufziehen des Farbstoffes und der Fettung zu erreichen.

Nach dem Trocknen und Spannen des Leders resultiert ein volles weiches Leder mit außerordentlich brillanter und tiefer Oberflächenfärbung.

In der Farbtiefe entspricht dieses Leder einem ohne Hilfsmittel-Vorbehandlung mit gleicher Farbstoff-Menge gefärbten Leder, das allerdings mit deutlich geringerer Egalität resultiert.

Ein Chromleder, das unter gleichen Bedingungen mit dem Na-Salz des Terphenylsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensates, das nach US-PS 3 906 037, Beispiel 3, hergestellt wurde, anstelle des Phenolsalzes behandelt wurde, besitzt eine stark aufgehellte, blasse Färbung.

Beispiel 2

Betriebsüblich auf 1,6-1,8 mm Stärke gefalzte und auf pH 3,6-3,8 neutralisierte Chromrindleder werden zur Einleitung der Nachgerbung in 100 % 40 °C warmer Flotte 10 Minuten lang mit 4 % eines Phenolsulfonates behandelt. Zur Herstellung des Sulfonates läßt man 2 Mol Schwefelsäure-Monohydrat auf 1 Mol Phenol bei 120 °C im Laufe von 2 Stunden unter intensivem Rühren einwirken, kühlt ab, verdünnt, neutralisiert mit Natronlauge und überführt durch Sprühtrocknung in Pulverform.

Nach der oben angeführten Behandlung folgt im gleichen Bad eine intensive Nachgerbung mit je 2 % eines phenolischen Gerbstoffes, eines Harzgerbstoffes auf Dicyandiamid-Basis und eine Vegetabilgerbstoffes, bevorzugt Mimosa-Extrakt. Nach 45 Minuten sind die Gerbstoffe vollständig aufgezogen und die Flotte kann abgelassen werden. Anschließend wird weiterhin betriebsüblich in frischer Flotte gefärbt mit 2 % des anionischen Metallkomplex-Farbstoffs Acid-Brown 85 (C.I. 34 900). Fettung und weitere Fertigstellung erfolgen ebenfalls betriebsüblich. Das Fertigleder resultiert mit voller brillanter und gleichermaßen egaler Färbung im Rindboxcharakter.

Verbesserung der Färbbarkeit speziell der Farbtiefe, der Brillanz und der Egalität werden besonders deutlich, wenn ein Vergleichsversuch durchgeführt wird, bei dem anstelle des Natriumsalzes das nach US-PS 2 315 951, Beispiel 1, erhaltene Kondensationsprodukt aus Diphenylethersulfonsäure und Formaldehyd verwendet wird.

Beispiel 3

Zur Herstellung von Nubukledern werden betriebsüblich gefalzte und auf pH 6,0 (Schnittfärbung mit Bromthymolblau gelb bis gelb-grün) neutralisierte Chromleder zunächst betriebsüblich mit 300 % Wasser auf 40 °C gewaschen. Nach dem Ablassen der Waschflotte wird mit 2,5 % eines sulfitierten Lederfettungsmittels auf Tranbasis in 100 % einer 40 °C warmen Flotte 15 Minuten vorgefettet und danach in der gleichen Flotte 10 Minuten mit 1 % einer Ammoniaklösung behandelt, die 2,5 Gewichtsprozent NH_3 enthält. Dann werden 2,5 % des anionischen Metallkomplex-Farbstoffes Acid Brown 85 (C.I. 34 900) gemeinsam mit 2 % eines Kaliumphenolsulfonats und 2 % eines gesüßten Kastanienholzextraktes zugesetzt und 90 Minuten gleichzeitig gefärbt und nachgegerbt. Nach dieser Behandlung werden 100 % Wasser von 70 °C zugesetzt und 10 Minuten einwirken lassen, bevor in der gleichen Flotte 40 Minuten lang mit 1,5 % einer Ameisensäure-Lösung (bis pH 3,8) abgesäuert wird, die 8,5 Gewichtsprozent reine Ameisensäure enthält. Nach Ablassen der Flotte wird in neuem Bad in 100 % Flotte von 55 °C mit weiteren 1,5 % des gleichen Farbstoffes wie in der Vorbehandlung überfärbt und anschließend mit einer Fettmischung auf Wollfett - und Chlorparaffinsulfonat-Basis gefettet. Zum Schluß wird mit 2,5 % gesüßtem Kastanienholz-Extrakt nachbehandelt und nochmals mit 0,5 % einer Ameisensäure-Lösung abgesäuert, die 8,5 Gewichtsprozent reine Ameisensäure enthält. Mit einem End-pH-Wert von 3,8 werden die Leder betriebsüblich gespült und über Nacht auf Bock gelagert. Nach Abwelken, Vakuumtrocknung für 1/2 Minute bei 80 °C und 50 % Gegendruck erfolgen Hängetrocknung, Konditionierung, Stollen und erneutes Vakuumtrocknen für 1/2 Minute bei 80 - 90 °C. Danach wird bei einer Restfeuchte von 18-20 % die Narbenseite mit 220-230iger Schleifpapier abhängig von der Narbenbeschaffenheit in 3 - 4 Passagen geschliffen.

Bei dieser Arbeitsweise resultieren volle und weiche Nubukleder, die sich durch hohe Brillanz und Egalität der Färbung und sehr feinen gleichmäßigen Schliff auszeichnen.

Das oben genannte Kaliumphenolsulfonat wird durch Umsetzung von 98 g Schwefelsäure-Monohydrat mit 1 Mol Phenol bei 120 °C während 120 Minuten und Neutralisation mit Kaliumhydroxid hergestellt.

Patentansprüche

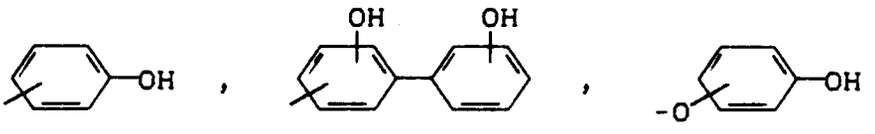
1. Verfahren zum Nachgerben von mineralisch gegerbten Ledern, dadurch gekennzeichnet, daß als Nachgerbstoffe Sulfonsäuren und/oder ihre Salze der allgemeinen Formel



(I) (II)

worin

R für Wasserstoff, $-CH_3$ oder die Reste



X für Wasserstoff, ein Alkali-, insbesondere Natrium-, Kalium- oder Lithium-Ion, oder für ein Ammonium-Ion und

n für 1, 2, 3 oder 4 stehen,

verwendet werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Nachgerbstoffe Phenolmono- oder -disulfonsäuren und/oder ihre Alkali- oder Ammoniumsalze verwendet werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Nachgerbstoffe Ammoniumsalze von Phenolsulfonsäuren verwendet werden.

Europäisches Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 91 11 2640

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
A	EP-A-0 024 014 (BAYER AG) – – –		C 14 C 3/08 C 14 C 3/28 D 06 P 1/62
A	CH-A-239 956 (SANDOZ AG) – – – – –		

RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
C 14 C D 06 P

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt

Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
Den Haag	13 November 91	BUSCAGLIONE Y.

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 anderen Gründen angeführtes Dokument

& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument