



⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑳ Anmeldenummer : **93810365.2**

⑤① Int. Cl.⁵ : **D06P 3/32**

㉔ Anmeldetag : **18.05.93**

③① Priorität : **26.05.92 CH 1687/92**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung :
01.12.93 Patentblatt 93/48

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

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

⑦② Erfinder : **Page, Campbell Thomas, Dr.**
Hauptstrasse 4
W-7859 Efringen-Kirchen (DE)
Erfinder : **Tempel, Ernst, Dr.**
Kilchgrundstrasse 45
W-4125 Riehen (CH)
Erfinder : **Püntener, Alois, Dr.**
Pulverweg 13
CH-4310 Rheinfelden (CH)
Erfinder : **Galli, Roberto, Dr.**
36 Copperfield Road
Cheadle Hulme, Stockport SK8 7PN (GB)

⑤④ **Verfahren zum Färben von Leder.**

⑤⑦ Zum Färben von Leder verwendet man eine wässrige Lösung, enthaltend einen Polyazofarbstoff mit mindestens 2 Sulfogruppen sowie weniger als 1,5 Gew.%, bezogen auf das Gewicht des Farbstoffes, Alkalihalogenid.

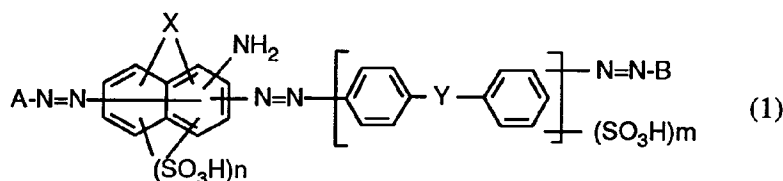
Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Färben von Leder mit anionischen Farbstoffen sowie das nach dem Verfahren gefärbte Leder.

Verfahren zum Färben von Leder mit anionischen Farbstoffen sind bereits bekannt und werden auch in der Praxis mit grossem Erfolg angewendet. Die Farbstoffe werden dabei üblicherweise in Form fester oder flüssiger Handelsformen eingesetzt, die mehr oder weniger grosse Mengen an Alkalihalogenid enthalten, das als Coupage zur Einstellung einer bestimmten Farbstärke zugesetzt wurde oder aufgrund des Herstellungsverfahrens anwesend ist. Infolgedessen enthalten auch die Färbeflotten Alkalihalogenid.

Es wurde nun gefunden, dass überraschenderweise beim Färben von Leder mit speziellen anionischen Farbstoffen das Ausziehvermögen der Farbstoffe erheblich grösser ist, wenn die Färbeflotte wenig oder kein Alkalihalogenid enthält.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zum Färben von Leder mit anionischen Farbstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass man zum Färben eine wässrige Lösung verwendet, enthaltend einen Polyazofarbstoff mit mindestens 2 Sulfogruppen sowie weniger als 1,5 Gew.%, bezogen auf das Gewicht des Farbstoffes, Alkalihalogenid.

Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens besteht darin, dass man zum Färben eine wässrige Lösung verwendet, welche einen Farbstoff der Formel



worin

A den Rest einer aromatischen Diazokomponente,

B den Rest einer Kupplungskomponente,

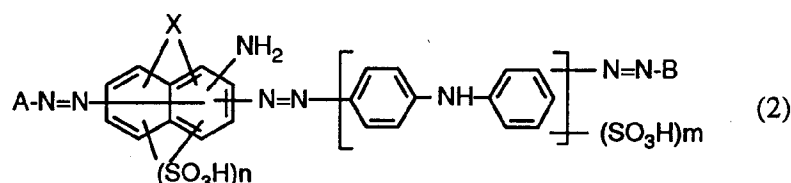
X OH oder NH₂,

Y NH, O oder SO₂NH,

n 1 oder 2 und

m 0, 1 oder 2 bedeuten, enthält.

Eine ganz besonders bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens besteht darin, dass man zum Färben eine wässrige Lösung verwendet, welche einen Farbstoff der Formel



worin

A den Rest einer aromatischen Diazokomponente,

B den Rest einer Kupplungskomponente,

X OH oder NH₂,

n 1 oder 2 und

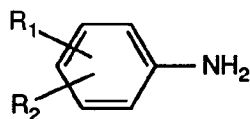
m 0, 1 oder 2 bedeutet, enthält.

Der Diazorest A leitet sich z.B. von einem heterocyclischen oder carbocyclischen aromatischen Amin ab, vorzugsweise von 1- oder 2-Naphthylamin oder Aminobenzol, wobei die genannten aromatischen Amine durch einen oder mehrere gleiche oder verschiedene Reste weitersubstituiert sein können.

Geeignete Substituenten am Phenyl- oder Naphthylrest A sind z.B. C₁-C₄-Alkyl, welches hier und im weiteren generell Methyl, Ethyl, n- oder iso-Propyl oder n-, iso-, sec.- oder tert.-Butyl umfasst; C₁-C₄-Alkoxy, worunter generell Methoxy, Ethoxy, n- oder iso-Propoxy oder n-, iso-, sec.- oder tert.-Butoxy zu verstehen ist; Halogen, z.B. Fluor, Brom und insbesondere Chlor; Trifluormethyl; C₁-C₄-Alkylsulfonyl, besonders Methyl- oder Ethylsulfonyl; Sulfamoyl; N-Mono- oder N,N-Di-C₁-C₄-Alkylsulfamoyl; Carbamoyl; N-Mono- oder N,N-Di-C₁-

C₄-Alkylcarbamoyl, Sulfo; Nitro; Cyano; Carboxy; Phenoxy; C₁-C₄-Alkanoylamino, besonders Acetylamino oder Propionylamino; Benzoylamino; C₁-C₄-Alkoxycarbonyl, z.B. Methoxy- oder Ethoxycarbonyl.

Bevorzugte Diazokomponenten sind Verbindungen der Formel



(3),

worin R₁ und R₂ unabhängig voneinander je Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen, Nitro, Trifluormethyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, Acetylamino, Hydroxyacetylamino, Propionylamino, Sulfamoyl, Carbamoyl, Cyano, Carboxy oder Phenoxy bedeuten.

Steht der Rest R₁ oder R₂ für C₁-C₄-Alkylsulfonyl, handelt es sich z.B. um Ethylsulfonyl und insbesondere um Methylsulfonyl.

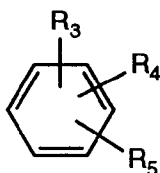
Bevorzugte Bedeutungen von R₁ und R₂ sind unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Chlor, Nitro, Trifluormethyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Sulfamoyl, Carbamoyl, Cyano, Acetylamino und Phenoxy. R₁ und R₂ stehen unabhängig voneinander besonders bevorzugt für Wasserstoff, Methyl, Methoxy, Nitro oder Chlor.

Beispiele für bevorzugte Verbindungen der Formel (3) sind:

Anilin, 2-, 3- oder 4-Methylanilin, 2-, 3- oder 4-Methoxyanilin, 2-, 3- oder 4-Chloranilin, 2-, 3- oder 4-Nitroanilin, 2-Chlor-4-nitroanilin, 2-Methyl-4-nitroanilin, 2,5-Dichloranilin, 2,5-Dimethylanilin, 2,5-Dimethoxyanilin oder 2-Methoxy-5-methylanilin.

Die bevorzugte Bedeutung von X ist OH und es ist ausserdem bevorzugt, dass sich die Gruppe X nicht am gleichen Ring befindet wie die NH₂-Gruppe.

B bedeutet den Rest einer Kupplungskomponente, insbesondere einer Kupplungskomponente aus der Benzol- oder Naphthalinreihe. Vorzugsweise bedeutet B einen Rest der Formel



(4),

worin R₃ Hydroxy, Amino, N-Mono- oder N,N-Di-C₁-C₄-Alkylamino, Phenylamino oder o-, m- oder p-Methylphenylamino bedeutet und R₄ und R₅ unabhängig voneinander je die Bedeutung von R₃ haben oder für Wasserstoff, Benzoylamino, C₁-C₄-Alkanoylamino, Carboxymethylamino, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Phenoxy, Carboxy, Halogen, Nitro oder Sulfo stehen.

R₃ steht als N-Mono- oder N,N-Di-C₁-C₄-Alkylamino z.B. für Methyl-, Ethyl-, n- oder iso-Propyl- oder n-, iso-, sec.- oder tert.-Butylamino oder N,N-Dimethyl-, N,N-Diethyl-, N,N-Di-n- oder -iso-Propyl- oder N,N-Di-n-, -iso-, -sec.- oder -tert.-Butylamino und vorzugsweise für N-Methylamino, N-Ethylamino, N,N-Dimethylamino oder N,N-Diethylamino.

Bevorzugte Bedeutungen von R₃ sind Hydroxy, Amino, N-Methyl- und N-Ethylamino, N,N-Dimethyl- und N,N-Diethylamino und Phenylamino.

R₃ steht besonders bevorzugt für Hydroxy oder Amino.

Bei R₄ und/oder R₅ wie auch bei den weiter unten folgenden Variablen als C₁-C₄-Alkyl handelt es sich generell um Methyl, Ethyl, n- oder iso-Propyl oder n-, iso-, sec.- oder tert.-Butyl.

Stehen R₄ und/oder R₅ oder weiter unten folgende Variablen für C₁-C₄-Alkoxy, so ist damit generell Methoxy, Ethoxy, n- oder iso-Propoxy oder n-, iso-, sec.- oder tert.-Butoxy umfasst.

Bei R₄ und/oder R₅ als Halogen handelt es sich wie im folgenden generell z.B. um Fluor, Brom und insbesondere um Chlor.

Bei R₄ und/oder R₅ in der Bedeutung C₁-C₄-Alkanoylamino handelt es sich z.B. um Propionylamino, Hydroxyacetylamino und insbesondere um Acetylamino.

Sulfo umfasst generell die freie Säureform (-SO₃H) als auch die Salzform, wobei insbesondere Alkalimetallsalze (Li, Na, K) oder Ammoniumsalze in Frage kommen.

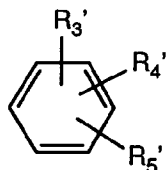
R₄ und R₅ stehen unabhängig voneinander bevorzugt für Wasserstoff, Sulfo, Acetylamino, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Chlor, Carboxy, Hydroxy, Amino, N-Methyl- oder N-Ethylamino, N,N-Dimethyl- oder N,N-

Diethylamino oder Phenylamino und besonders bevorzugt für Wasserstoff, Amino, Hydroxy, Methyl, Methoxy, Phenylamino oder N,N-Dimethyl- oder N,N-Diethylamino.

Bevorzugt verwendet man Verbindungen der Formel (4), worin R_3 Hydroxy, Amino, N-Methyl- oder N-Ethylamino, N,N-Dimethyl- oder N,N-Diethylamino oder Phenylamino bedeutet und R_4 und R_5 unabhängig voneinander je für Wasserstoff, Acetylamino, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Chlor, Carboxy, Hydroxy, Amino, N-Methyl- oder N-Ethylamino, N,N-Dimethyl- oder N,N-Diethylamino oder Phenylamino stehen.

Beispiele für geeignete Verbindungen der Formel (4) sind: Phenol, 4-Methylphenol, 1,3-Dihydroxybenzol (Resorcin), 3-Aminophenol, 1,3-Phenylendiamin, 3-N,N-Diethylaminophenol, 3-Phenylaminophenol, 2,5-Dimethylanilin, 2-Methoxy-5-methylanilin, Salicylsäure, 2- oder 3-Methylanilin, 2-Methoxyanilin, 1,3-Diamino-4-methylbenzol, 1,3-Diamino-4-chlorbenzol und 1,3-Diamino-4-methoxybenzol.

Besonders bevorzugt verwendet man Verbindungen der Formel



(4a),

worin R_3' Amino oder Hydroxy, R_4' Amino, Hydroxy, Methyl, Methoxy, Phenylamino oder N,N-Dimethyl- oder N,N-Diethylamino und R_5' Wasserstoff, Methyl oder Methoxy sind.

Eine besonders bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung betrifft die Verwendung von 3-Aminophenol, Resorcin oder 1,3-Phenylendiamin als Kupplungskomponente.

Bei den Farbstoffen der Formel (1) und (2) bedeutet n vorzugsweise 2 und m vorzugsweise 1.

Die Farbstoffe der Formel (1) und (2) sind bekannt oder können auf bekannte Art und Weise hergestellt werden. Besonders bevorzugt ist die Verwendung solcher Farbstoffe der Formel (1), die in der DE-A-41 24 437 beschrieben sind.

Die auf übliche Weise hergestellten Farbstoffe der Formel (1) oder (2) enthalten normalerweise ca. 5 bis 30 Gew.% Alkalihalogenid, bezogen auf das Gewicht des Farbstoffes. Dieses Alkalihalogenid wird bei der Synthese des Farbstoffes gebildet und/oder der erhaltenen Farbstofflösung zur Abscheidung des Farbstoffes zugesetzt. Zusätzlich wird oft die feste oder flüssige Handelsform des Farbstoffes durch Zugabe von Alkalihalogenid auf die gewünschte Farbstärke eingestellt.

Im erfindungsgemässen Färbeverfahren verwendet man dagegen eine wässrige Lösung, enthaltend einen Farbstoff mit weniger als 1,5 Gew.%, bezogen auf das Gewicht des Farbstoffes, Alkalihalogenid.

Die im Handel erhältlichen oder auf übliche Weise hergestellten Farbstoffe müssen daher vor ihrer Verwendung im erfindungsgemässen Färbeverfahren weitgehend vom Alkalihalogenid befreit werden. Dies geschieht auf an sich bekannte Weise, beispielsweise durch Umkehrosmose, Ultrafiltration oder Dialyse. Solche Entsalzungsverfahren sind bekannt, z.B. aus der EP-A 0 059782. Ebenfalls bekannt sind die in diesen Verfahren verwendeten Membranen, z.B. aus der EP-A 0 061 424.

Die Verfahrensbedingungen bei dieser Entsalzung werden so gewählt, dass man Farbstofflösungen erhält, welche weniger als 1,5 Gew.%, bezogen auf das Gewicht des Farbstoffes, Alkalihalogenid enthalten. Farbstoffsalze sowie Salze mit höhermolekularen Kationen und/oder Anionen werden nicht oder nur wenig entfernt.

Unter Alkalihalogenid sind in dieser Anmeldung Lithium-, Natrium- und Kaliumfluorid, -chlorid, -bromid und -iodid zu verstehen.

Nach dem Entsalzen liegt der Farbstoff in Form einer wässrigen Lösung vor, welche gewünschtenfalls noch aufkonzentriert oder, z.B. durch Zerstäubungstrocknung, zur Trockne eingedampft werden kann.

Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemässen Färbeverfahrens ist dadurch gekennzeichnet, dass man zum Färben eine wässrige Lösung verwendet, enthaltend einen Polyazofarbstoff der Formel (2) sowie weniger als 1,0 Gew.%, bezogen auf das Gewicht des Farbstoffes, Alkalihalogenid.

Im erfindungsgemässen Färbeverfahren werden die Farbstoffe vorzugsweise als wässrige Farbstoffpräparate eingesetzt. Diese Präparate enthalten vorzugsweise 5 bis 40 Gew.% Farbstoff, 65 bis 95 Gew.% Wasser, 0 bis 20 Gew.% weitere Zusätze und weniger als 1,5 Gew.%, bezogen auf das Gewicht des Farbstoffes, Alkalihalogenid.

Bevorzugt verwendete Farbstoffpräparate enthalten 10 bis 25 Gew.% Farbstoff, 70 bis 90 Gew.% Wasser, 0 bis 20 Gew.% weitere Zusätze und weniger als 1,0 Gew.%, bezogen auf das Gewicht des Farbstoffes, Alkalihalogenid.

Als weitere Zusätze können die Farbstoffpräparate z.B. oberflächenaktive Substanzen, Puffersubstanzen,

schaumdämpfende Hilfsmittel, Gefrierschutzmittel sowie Pilz- und/oder Bakterienwachstum hemmende Stoffe enthalten.

Die Mengen, in denen die Farbstoffe in den Färbebädern eingesetzt werden, können je nach der gewünschten Farbtiefe in weiten Grenzen schwanken. Im allgemeinen sind Farbstoffmengen von 0,1 bis 10, vorzugsweise 0,5 bis 4 Gew.%, bezogen auf das Gewicht des zu farbenden Leders, vorteilhaft.

Neben Wasser und den Farbstoffen kann die Farbeflotte noch weitere Zusätze enthalten, z.B. Säuren oder Basen zur Einstellung des gewünschten pH-Wertes, sowie Hilfsmittel, wie z.B. Netzmittel, Fettungsmittel, farbvertiefende Hilfsmittel, Egalisierungsmittel, und/oder Antischaummittel.

Das erfindungsgemässe Verfahren weist den grossen Vorteil auf, dass weniger Farbstoff benötigt wird, um eine bestimmte Farbtiefe zu erzielen, als bei Verwendung von Färbeflotten, welche grössere Mengen Alkalihalogenide enthalten, da das Ausziehvermögen der Farbstoffe grösser ist.

Das erfindungsgemässe Verfahren ist nicht nur für einen bestimmten Ledertyp geeignet, sondern auf die verschiedenen Ledertypen anwendbar ist, beispielsweise auf Chromleder, nachgegerbtes Leder oder Velourleder von Ziege, Rind oder Schwein.

Das Färben erfolgt vorzugsweise nach dem Ausziehverfahren, z.B. bei einem Flottenverhältnis von 1:1,5 bis 1:20, vorzugsweise 1:2 bis 1:10, und bei Temperaturen von 20 bis 100° C, vorzugsweise 30 bis 60° C. Falls erwünscht oder erforderlich, kann das Leder einer Vorbehandlung unterworfen werden, beispielsweise einer Neutralisation oder Walke.

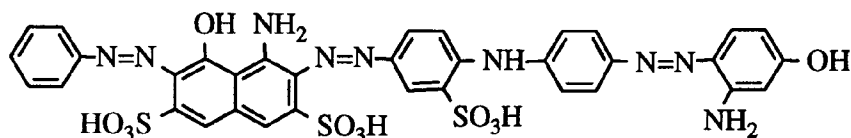
Die Färbedauer schwankt je nach Art des Leders und der gewünschten Farbtiefe, liegt im allgemeinen jedoch zwischen 30 und 180 Minuten. Im Anschluss an die Färbung wird das Leder gespült und wie üblich fertiggestellt.

Man erhält nach dem erfindungsgemässen Verfahren Lederfärbungen in gleichen Farbtönen und Echtheiten wie beim Färben mit alkalihalogenidreicheren Färbeflotten.

Die nachfolgenden Beispiele veranschaulichen die Erfindung, ohne sie darauf zu beschränken. Teile bedeuten Gewichtsteile und Prozente Gewichtsprozente. Die Farbstoffe werden in handelsüblicher Pulverform eingesetzt; die angegebenen Farbstoffmengen beziehen sich auf die coupierte 100%ige Farbstoff-Handelsform.

Beispiel 1:

1,25 kg Presskuchen des Rohfarbstoffes der Formel



mit einem Trockengehalt von 32 % werden mit 3 kg Wasser (Fabrikwasser) angeschlämmt. Die erhaltene Suspension wird mit 50 %iger Natronlauge auf einen pH von 7 bis 7,5 eingestellt. Man erhält eine dünnflüssige Lösung mit einem Farbstoff-Trockengehalt von 8,0 % und einem Gehalt an Natriumchlorid von 1,3 %.

Diese Lösung wird in einer Labor-Umkehrosiose-Anlage unter folgenden Bedingungen entsalzt: Polysulfon-Membran, ca. 40°C, Feed: 12 l/h, 25 bar, Flux 1289 l/m²d (Durchschnitt).

Nach 4,5 h erhält man 1,9 kg einer Lösung mit einem Farbstoffgehalt von 18,0 Gew.% und einem Gehalt an Natriumchlorid von 0,05 Gew.% (0,9 Gew.%, bezogen auf Farbstoff). Diese entsalzte und aufkonzentrierte Lösung wird nach Filtration über ein 10 µm-Sieb mit Wasser auf einen Farbstoffgehalt von 15 % eingestellt.

100 Teile chromgares Bekleidungsveloursleder (Trockengewicht) werden bei 50°C in einer Lösung von 1000 Teilen Wasser und 2 Teilen 24 %igem Ammoniak während 60 Minuten aufgewalkt. Danach folgt ein Waschprozess von 15 Minuten Dauer in 1000 Teilen Wasser von 50°C.

Nach diesen vorbereitenden Operationen wird das Leder in einer Flotte aus 1000 Teilen Wasser, 2 Teilen Ammoniak 24%ig und 13,33 Teilen der oben beschriebenen Farbstofflösung bei 50°C gefärbt.

Nach einer Färbedauer von 60 Minuten wird mit 4 Teilen 85 %iger Ameisensäure angesäuert und hierauf noch 20 Minuten weitergefärbt.

Die Fertigstellung des gefärbten Leders erfolgt nach einer Behandlung in frischem Bad mit 1000 Teilen Wasser, 2,5 Teilen eines Kondensationsproduktes aus Formaldehyd, Dicyandiamid, Ammoniumchlorid und Ethylendiamin sowie 0,5 Teilen 85 %iger Ameisensäure während 45 Minuten bei 50°C. Das erhaltene Leder ist schwarz gefärbt. Es zeichnet sich durch gute Echtheiten und gutes Deckvermögen aus.

Beispiel 2:

100 Teile chromgegerbtes Rindleder der Falzstärke 1,4 mm werden in einer aus 200 Teilen Wasser, 1 Teil
 5 Natriumbicarbonat sowie 1 Teil Natriumformiat bestehenden Flotte während 45 Minuten bei 30°C gewalkt und
 dann 2 mal mit 300 Teilen Wasser bei der gleichen Temperatur gewaschen.

Das so neutralisierte Leder wird anschliessend in einer Flotte aus 1000 Teilen Wasser, 2 Teilen Ammoniak
 24%ig und 15 Teilen der im Beispiel 1 beschriebenen Farbstofflösung bei 50°C gefärbt. Nach 30 Minuten wer-
 10 den der Färbeflotte 3 Teile eines synthetischen Fettungsmittels (Gemisch aus Alkylbenzolen, aliphatischen
 Kohlenwasserstoffen, Alkansulfonsäuren und Tensiden) und nach weiteren 30 Minuten 0,5 Teile Ameisensäure
 85%ig, verdünnt mit 5 Teilen Wasser, zugesetzt. Danach wird noch 20 Minuten bei 50°C weiterbehandelt.

Nach gutem Spülen in kaltem Wasser und Fertigstellen in üblicher Weise resultiert ein egal schwarz ge-
 färbtes Leder mit ausgezeichneten Echtheiten, insbesondere einer guten Diffusionsechtheit gegen Weich-
 PVC. Der Farbton stimmt mit der nach Beispiel 1 erhaltenen Ausfärbung überein.

15 Um die gleiche Farbtiefe mit einer Lösung des gleichen Farbstoffes, welche jedoch einen Gehalt von 1,3
 Gew.% (7,2 Gew.%, bezogen auf Farbstoff) Natriumchlorid aufweist, zu erhalten, muss man etwa ein Drittel
 mehr Farbstoff einsetzen, wenn man unter ansonsten identischen Färbebedingungen färbt.

Beispiele 3 bis 8:

20 Arbeitet man wie im Beispiel 2 beschrieben, verwendet jedoch anstelle des dort eingesetzten Farbstoffes
 gleiche Teile der in der folgenden Tabelle aufgeführten Farbstoffe, so erhält man ebenfalls schwarz gefärbtes
 Leder.

25

30

35

40

45

50

55

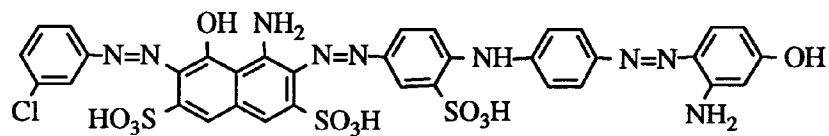
5

Bsp.

Farbstoff

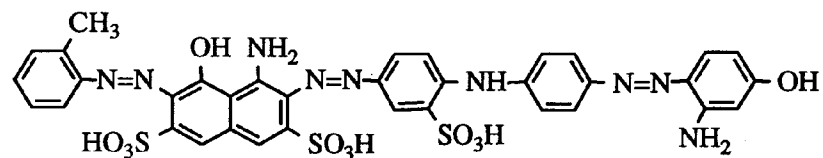
10

3



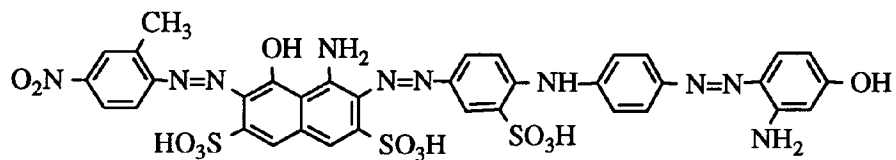
15

4



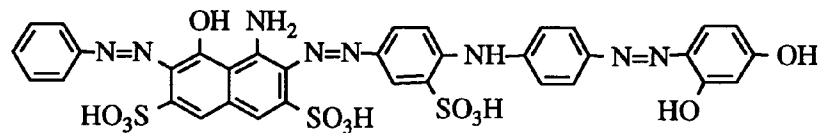
20

5



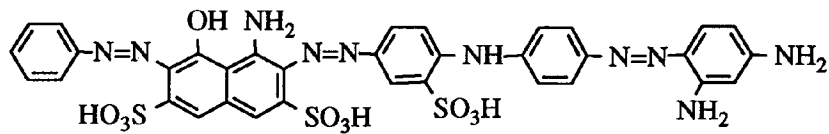
25

6



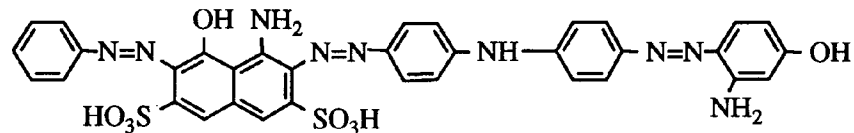
30

7



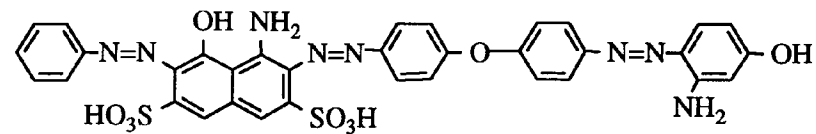
35

8



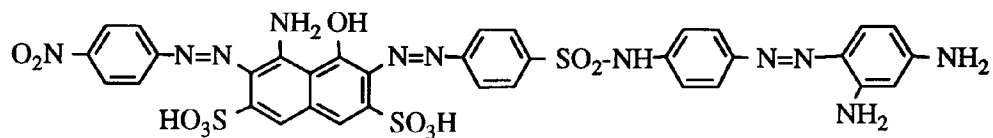
40

9



45

10

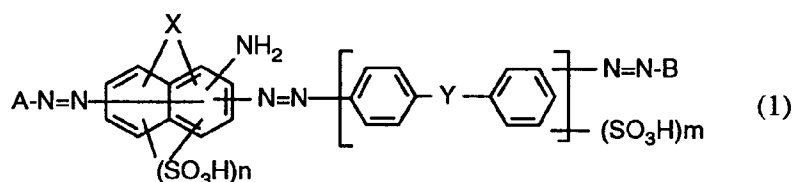


50

55

Patentansprüche

1. Verfahren zum Färben von Leder mit anionischen Farbstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass man zum Färben eine wässrige Lösung verwendet, enthaltend einen Polyazofarbstoff mit mindestens 2 Sulfogruppen sowie weniger als 1,5 Gew.%, bezogen auf das Gewicht des Farbstoffes, Alkalihalogenid.
2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man zum Färben eine wässrige Lösung verwendet, welche einen Farbstoff der Formel



worin

A den Rest einer aromatischen Diazokomponente,

B den Rest einer Kupplungskomponente,

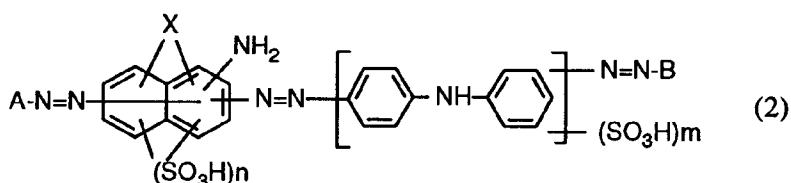
X OH oder NH₂,

Y NH, O oder SO₂NH,

n 1 oder 2 und

m 0, 1 oder 2 bedeuten, enthält.

3. Verfahren gemäss Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass man zum Färben eine wässrige Lösung verwendet, welche einen Farbstoff der Formel



worin

A den Rest einer aromatischen Diazokomponente,

B den Rest einer Kupplungskomponente,

X OH oder NH₂,

n 1 oder 2 und

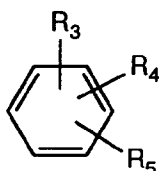
m 0, 1 oder 2 bedeuten, enthält.

4. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man einen Farbstoff der Formel (1) oder (2) verwendet, worin sich der Diazorest A von 1- oder 2-Naphthylamin oder Aminobenzol ableitet, wobei die genannten aromatischen Amine durch einen oder mehrere gleiche oder verschiedene Reste weitersubstituiert sein können.
5. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man einen Farbstoff der Formel (1) oder (2) verwendet, worin sich der Diazorest A von einem Amin der Formel



ableitet, worin R_1 und R_2 unabhängig voneinander je Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Halogen, Nitro, Trifluormethyl, C_1 - C_4 -Alkylsulfonyl, Acetylamino, Hydroxyacetylamino, Propionylamino, Sulfamoyl, Carbamoyl, Cyano, Carboxy oder Phenoxy bedeuten.

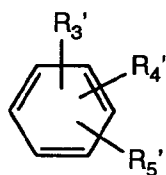
6. Verfahren gemäss Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass R_1 und R_2 unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Chlor, Nitro, Trifluormethyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Sulfamoyl, Carbamoyl, Cyano, Acetylamino oder Phenoxy bedeuten.
7. Verfahren gemäss Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass R_1 und R_2 unabhängig voneinander je Wasserstoff, Methyl, Methoxy, Nitro oder Chlor bedeuten.
8. Verfahren gemäss Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass sich der Diazoest A von Anilin, 2-, 3- oder 4-Methylanilin, 2-, 3- oder 4-Methoxyanilin, 2-, 3- oder 4-Chloranilin, 2-, 3- oder 4-Nitroanilin, 2-Chlor-4-nitroanilin, 2-Methyl-4-nitroanilin, 2,5-Dichloranilin, 2,5-Dimethylanilin, 2,5-Dimethoxyanilin oder 2-Methoxy-5-methylanilin ableitet.
9. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass X OH bedeutet.
10. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass X sich nicht am gleichen Ring befindet wie die NH_2 -Gruppe.
11. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass B einen Rest der Formel



(4),

bedeutet, worin R_3 Hydroxy, Amino, N-Mono- oder N,N-Di- C_1 - C_4 -Alkylamino, Phenylamino oder o-, m- oder p-Methylphenylamino bedeutet und R_4 und R_5 unabhängig voneinander je die Bedeutung von R_3 haben oder für Wasserstoff, Benzoylamino, C_1 - C_4 -Alkanoylamino, Carboxymethylamino, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Phenoxy, Carboxy, Halogen, Nitro oder Sulfo stehen.

12. Verfahren gemäss Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass R_3 Hydroxy, Amino, N-Methyl- und N-Ethylamino, N,N-Dimethyl- und N,N-Diethylamino oder Phenylamino, insbesondere Hydroxy oder Amino bedeutet.
13. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass R_4 und R_5 unabhängig voneinander je Wasserstoff, Sulfo, Acetylamino, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Chlor, Carboxy, Hydroxy, Amino, N-Methyl- oder N-Ethylamino, N,N-Dimethyl- oder N,N-Diethylamino oder Phenylamino, insbesondere Wasserstoff, Amino, Hydroxy, Methyl, Methoxy, Phenylamino oder N,N-Dimethyl- oder N,N-Diethylamino bedeuten.
14. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass B einen Rest der Formel (4) bedeutet, worin R_3 Hydroxy, Amino, N-Methyl- oder N-Ethylamino, N,N-Dimethyl- oder N,N-Diethylamino oder Phenylamino bedeutet und R_4 und R_5 unabhängig voneinander je für Wasserstoff, Acetylamino, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Chlor, Carboxy, Hydroxy, Amino, N-Methyl- oder N-Ethylamino, N,N-Dimethyl- oder N,N-Diethylamino oder Phenylamino stehen.
15. Verfahren gemäss Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass B den Rest von Phenol, 4-Methylphenol, 1,3-Dihydroxybenzol (Resorcin), 3-Aminophenol, 1,3-Phenylendiamin, 3-N,N-Diethylaminophenol, 3-Phenylaminophenol, 2,5-Dimethylanilin, 2-Methoxy-5-methylanilin, Salicylsäure, 2- oder 3-Methylanilin, 2-Methoxyanilin, 1,3-Diamino-4-methylbenzol, 1,3-Diamino-4-chlorbenzol oder 1,3-Diamino-4-methoxybenzol bedeutet.
16. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass B einen Rest der Formel



(4a),

5

10

bedeutet, worin R_3' Amino oder Hydroxy, R_4' Amino, Hydroxy, Methyl, Methoxy, Phenylamino oder N,N-Dimethyl- oder N,N-Diethylamino und R_5' Wasserstoff, Methyl oder Methoxy sind.

15

17. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass B den Rest von 3-Aminophenol, Resorcin oder 1,3-Phenylendiamin bedeutet.

18. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass man einen Farbstoff der Formel (1) oder (2) verwendet, worin n 2 bedeutet.

19. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass man einen Farbstoff der Formel (1) oder (2) verwendet, worin m 1 bedeutet.

20

20. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass man zum Färben eine wässrige Lösung verwendet, enthaltend einen Polyazofarbstoff der Formel (1) oder (2) sowie weniger als 1,0 Gew.%, bezogen auf das Gewicht des Farbstoffes, Alkalihalogenid.

25

21. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass man zum Färben ein wässriges Farbstoffpräparat einsetzt, enthaltend 5 bis 40 Gew.% Farbstoff, 65 bis 95 Gew.% Wasser, 0 bis 20 Gew.% weitere Zusätze und weniger als 1,5 Gew.%, bezogen auf das Gewicht des Farbstoffes, Alkalihalogenid.

30

22. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass man zum Färben ein wässriges Farbstoffpräparat einsetzt, enthaltend 10 bis 25 Gew.% Farbstoff, 70 bis 90 Gew.% Wasser, 0 bis 20 Gew.% weitere Zusätze und weniger als 1,0 Gew.%, bezogen auf das Gewicht des Farbstoffes, Alkalihalogenid.

35

23. Das nach einem der Ansprüche 1 bis 22 gefärbte Leder.

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 93 81 0365

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
D,A	DE-A-4 124 437 (CIBA) * das ganze Dokument * ---	1,23	D06P3/32
A	EP-A-0 433 229 (CIBA) * Seite 1, Zeile 1 - Seite 4, Zeile 55 * ---	1,23	
A	FR-A-2 360 634 (P. C. U. K.) * das ganze Dokument * -----	1,23	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			D06P
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 28 JULI 1993	Prüfer DELZANT J-F.
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>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</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, 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</p>			

EPO FORM 150 01.82 (P0400)