



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ CH 658 686 A5

⑤① Int. Cl.4: D 06 P 3/30
D 06 P 1/384
D 06 P 1/613

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑳ Gesuchsnummer: 1364/84

㉔ Anmeldungsdatum: 19.03.1984

㉔ Priorität(en): 21.03.1983 DE 3310153

㉔ Patent erteilt: 28.11.1986

㉔ Patentschrift
veröffentlicht: 28.11.1986

㉔ Inhaber:
Sandoz AG, Basel

㉔ Erfinder:
Hopkins, Tony A., Basel
Seitz, Rudolf, Ormalingen

㉔ **Verfahren zum einbadigen Färben von Pelzfellen.**

㉔ Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum einbadigen und einstufigen tongleichen Färben von Pelzfellen, indem man in wässriger Flotte

(i) mit einem Farbstoff, der mindestens eine reaktive Acrylamino-, Halogenacrylamino- oder β -Halogenpropionylaminogruppe enthält oder einem Gemisch solcher Farbstoffe und

(ii) in Gegenwart einer nicht-ionogenen und/oder anionisch modifizierten Polyalkylenoxidverbindung färbt.

PATENTANSPRÜCHE

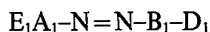
1. Verfahren zum einbadigen und einstufigen tongleichen Färben von Pelzfellen, dadurch gekennzeichnet, dass man in wässriger Flotte

(i) mit einem Farbstoff, der mindestens eine reaktive Acrylamino-, Halogenacrylamino- oder β -Halogenpropionylaminogruppe enthält oder einem Gemisch solcher Farbstoffe und

(ii) in Gegenwart einer nicht-ionogenen und/oder anionisch modifizierten Polyalkylenoxidverbindung färbt.

2. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Farbstoff einen anionischen, eine Sulfogruppe enthaltenden Azofarbstoff, insbesondere eine Monoazoverbindung und besonders einen 1:2 gemischten Metallkomplex, insbesondere einen Chromkomplex, darstellt.

3. Verfahren nach einem der Patentansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Farbstoff ein Chromkomplex darstellt, der in der metallfreien Form der Formel



entspricht, worin

A_1 gegebenenfalls weiter substituiertes Phenylen oder Naphthylen,

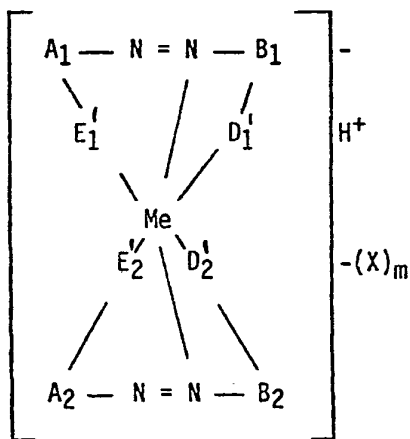
B_1 den Rest einer Kupplungskomponente, die in ortho Stellung bzw. vicinal zum Substituenten D_1 kuppelt,

D_1 -OH, -NH₂ oder -NH-Alkyl(C_{1-4}) in ortho-Stellung zur Azogruppe, vorzugsweise -OH,

E_1 -OH, -COOH oder -OCH₂-COOH, in ortho-Stellen zur Azogruppe und vorzugsweise -OH oder -COOH bedeuten, wobei das Farbstoffmolekül 1-4 Acrylamino- und/oder β -Chlorpropionylaminogruppen sowie eine an A_1 oder B_1 gebundene Sulfogruppe aufweist.

4. Verfahren nach Patentanspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Farbstoffmolekül keine freien Carboxylgruppen aufweist und einen gemischten 1:2-Metallkomplex, vorzugsweise einen gemischten 1:2-Chromkomplex, darstellt.

5. Verfahren nach einem der Patentansprüche 1-4, dadurch gekennzeichnet, dass der Farbstoff einen Metallkomplex der Formel



darstellt, worin A_1 und B_1 die Bedeutung nach Patentanspruch 3 haben und A_2 bzw. B_2 jeweils eine der Bedeutungen von A_1 bzw. B_1 haben; D_1' und D_2' unabhängig voneinander -O-, -NH- oder -N-(Alkyl, C_{1-4}); E_1' und E_2' unabhängig voneinander -O-, -COO- oder -OCH₂-COO-; Me Kobalt oder Chrom; X unabhängig voneinander Acrylamino, Halogenacrylamino oder β -Halogenpropionylamino und m 1, 2, 3 oder 4 bedeuten, wobei das Molekül eine Sulfogruppe enthält, die an ein Kohlenstoffatom eines der Arylreste von A_1 , A_2 , B_1 oder B_2 gebunden ist.

6. Verfahren nach einem der Patentansprüche 1-5, dadurch gekennzeichnet, dass man die Farbstoffe in der Form ihrer freien Säure oder in Salzform verwendet.

7. Verfahren nach einem der Patentansprüche 1-6, dadurch gekennzeichnet, dass man als nicht-ionogene Polyglykolätherverbindungen Anlagerungsprodukte von Äthylenoxid und/oder Propylenoxid an Fettalkohole, Phenole, Alkyl(C_{1-18})phenole, Dialkyl(C_{1-12})phenole oder Fettsäuren und als anionisch modifizierte Verbindungen diese Anlagerungsprodukte verwendet, die mit anionischen Gruppen modifiziert worden sind.

8. Verfahren nach einem der Patentansprüche 1-7, dadurch gekennzeichnet, dass man die Komponenten (i) und (ii) im Verhältnis 1:4 bis 4:1 und vorzugsweise etwa 1:1 anwendet.

9. Verfahren nach einem der Patentansprüche 1-8, dadurch gekennzeichnet, dass man bei Temperaturen von 25-75 °C färbt.

10. Verfahren nach einem der Patentansprüche 1-9, dadurch gekennzeichnet, dass man mineralisch oder vegetabil gegerbte Wollfelle färbt.

Die vorliegende Erfindung betrifft das einbadige, insbesondere das tongleiche Färben von Woll- und Haarfallen, bzw. das Ton-in-Ton Färben der Wolle oder Haare und des Leders (Velours).

Beim Färben von Pelzfellen (Woll- und Haarfallen) ziehen die Farbstoffe ungleich auf die Wolle oder Haare einerseits und das Leder bzw. das Velours andererseits auf. Gemäss dem heutigen Stand der Technik bringen einbadige Ton-in-Ton Verfahren keine echten tongleichen Woll- und Veloursfärbungen. Wolle bzw. Haare und Velours werden deshalb separat mit unterschiedlichen Farbstoffklassen gefärbt, wobei in separaten Bädern die Färbebedingungen auch separat eingestellt werden müssen. Dies kann grosse Schwierigkeiten verursachen. Ferner können Änderungen in den Färbebedingungen, wie des Säurewertes (pH), der Temperatur, der Wasserhärte etc. zu Nuancenverschiebungen zwischen der Wolle und dem Velours führen. Das zweistufige Färben verursacht zusätzlich eine lange Behandlungsdauer sowie einen erhöhten Verbrauch an Wasser, Energie und Chemikalien.

Es wurde gefunden, dass man Pelzfelle, d.h. die Wolle oder Haare als auch das Leder einbadig in einer einzigen Stufe Ton-in-Ton anfärben kann, wenn man ausgewählte Farbstoffe und spezielle Hilfsmittel verwendet.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum einbadigen und einstufigen tongleichen Färben von Pelzfellen, dadurch gekennzeichnet, dass man in wässriger Flotte (i) mit einem Farbstoff, der mindestens eine reaktive Acrylamino-, Halogenacrylamino- oder β -Halogenpropionylaminogruppe enthält oder einem Gemisch solcher Farbstoffe und

(ii) in Gegenwart einer nicht-ionogenen und/oder anionisch modifizierten Polyalkylenoxidverbindung färbt.

Halogen bedeutet Brom oder Chlor, vorzugsweise Chlor.

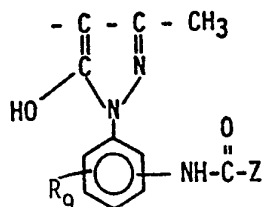
Die Aminogruppe, über welche das Acryl, Halogenacryl oder Halogenpropionyl gebunden ist, kann substituiert sein, insbesondere durch Alkyl(C_{1-4}), besonders Methyl oder Äthyl. Sie ist aber vorzugsweise unsubstituiert.

Unter dem Begriff Pelzfelle sind Wollfelle und Haarfelle aller Arten zu verstehen. So z.B. Wollfelle des Schafs, des Lamms, des Kaninchens oder der Edelpelztiere oder Haarfelle des Rinds, des Kalbs, der Ziege. Bevorzugt ist die Färbung von Schaffellen, wie solche z.B. für Bekleidungsvelours Anwendung finden.

sulfonyl, N-Alkyl(C₁₋₄)aminosulfonyl, N-β-Hydroxyäthylaminosulfonyl, R₇ Wasserstoff, Chlor, Brom, Acetyl oder Aminosulfonyl und R₈ Wasserstoff, Chlor oder Amino bedeuten.

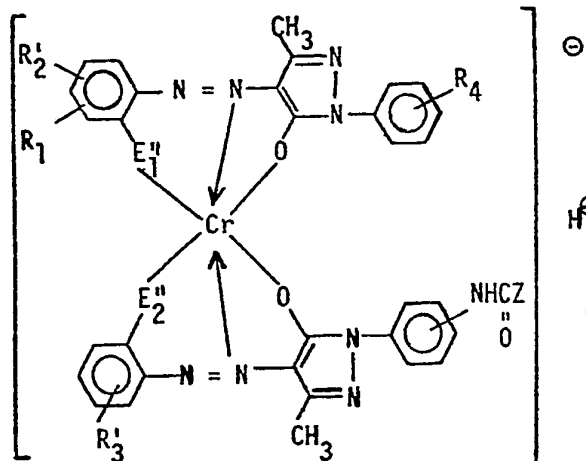
Im Rest (c₂) kann die Hydroxygruppe in 1-Position oder in 2 bzw. 8-Position sein. R₄, R₇ und R₈ können auch in an sich bekannter Weise über beide Ringe verteilt sein.

Der Rest -B₂-D₂' entspricht vorzugsweise einem Rest der Formel



worin Z CH₂-CH- oder Cl-CH₂-CH₂-, R₉ Wasserstoff oder Methyl bedeutet und das eingezeichnete Phenyl weiter durch Methyl substituiert sein kann, wobei sich der Rest -NHCOZ vorzugsweise in meta- oder para-Stellung und vorzugsweise in para-Stellung befindet.

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel



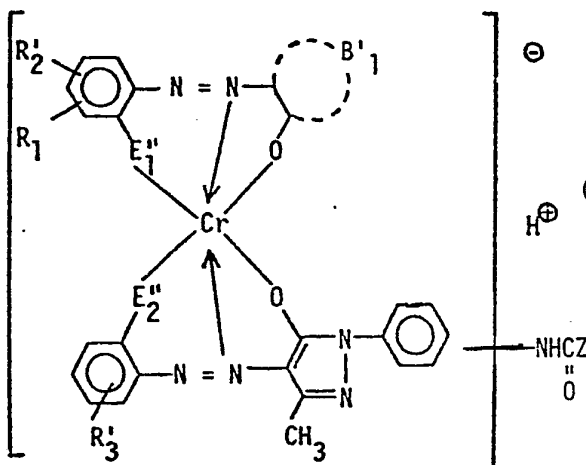
worin

R₁, R₄ und Z die obige Bedeutung haben,

R₂' Wasserstoff, Chlor oder Nitro,

R₃' Wasserstoff, Chlor oder Nitro, vorzugsweise Chlor oder Nitro,

E₁' und E₂' unabhängig voneinander -O- oder -COO-, wobei immer einer der Substituenten R₁ und R₄-SO₃H und der andere Wasserstoff bedeuten, sowie Verbindungen der Formel



worin R₁, R₂' R₃', E₁'', und E₂'' die obige Bedeutung haben, B₁' die beiden eingezeichneten C-Atome zu einer naphtholischen Kupplungskomponente entsprechend dem obigen Rest (c) ergänzt, wobei das Molekül an einem der aromatischen Ringe eine Sulfogruppe und an demselben oder einem andern aromatischen Ring den Rest -NHCZ trägt.



In den Verbindungen der Formel (Ib) bedeutet R₃' vorzugsweise Chlor oder Nitro.

In den Verbindungen der Formel (Ic) ist die einzelne Sulfogruppe vorzugsweise an B₁' gebunden.

(d) Verbindungen dieses Typs und deren Herstellung sind an sich bekannt und in den GB-PS 947 647, 1 001 836 und 1 037 892 beschrieben. Bevorzugt sind Verbindungen wie solche in den genannten Patentschriften in den Beispielen und Tabellen aufgeführt sind.

Die Farbstoffe können in der Form ihrer freien Säure oder in Salzform verwendet werden, wie z.B. als Alkalimetall-, Ammonium- oder substituiertes Ammoniumsalz.

Die Menge des zu verwendenden Farbstoffes hängt ab von der gewünschten Farbtiefe und wird in an sich bekannten Konzentrationen angewandt.

Als nicht-ionogene oder anionisch modifizierte Polyäthylenoxidverbindungen kommen vor allem entsprechende Polyglykolätherverbindungen als Derivate des Äthylenoxids und/oder Propylenoxids infrage, insbesondere solche Anlagerungsprodukte an Fettalkohole, Phenole, Alkyl(C₁₋₁₈)phenole, Dialkyl(C₁₋₁₂)phenole oder Fettsäuren, wobei diese mit anionischen Gruppen modifiziert sein können, z.B. sulfatiert, carboxymethyliert oder phosphatiert. Vorzugsweise sind solche Verbindungen wasserlöslich.

So beispielsweise

(i) Anlagerungsprodukte von 1-25 Mol Äthylenoxid an C₄₋₂₄-Alkohole, vorzugsweise 4-15 Mol Äthylenoxid an alifatische C₆₋₁₆-Alkohole, wie Tetramethylnonylalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl-, Stearyl-, Arachidyl-, Behenylalkohol sowie 2-Alkylalkohole, ungesättigte Alkohole vom Typ des Oleylalkohols, insbesondere Anlagerungsprodukte von vorzugsweise 6-9 Äthylenoxideinheiten an diese Alkohole,

(ii) Carboxymethylderivat der unter (i) genannten Verbindungen, d.h. deren Umsetzungsprodukte, mit Chloressigsäure,

(iii) Phosphatierungsprodukte, d.h. Umsetzungsprodukte der unter (i) genannten Verbindungen mit P₂O₅ wie z.B. Alkyl(C₁₋₂₀)poly(1-25)glykoläther-phosphorsäureester und/oder -partialester,

(iv) Sulfatierungsprodukte der unter (i) beschriebenen Verbindungen vom Typ R-O-(CH₂-CH₂O)_n-SO₃X, worin R der Alkylteil eines unter (i) genannten Alkohols, n vorzugsweise 1-25 und X ein Alkalimetallkation oder Wasserstoff bedeuten.

Solche Verbindungen sind beispielsweise in H. Stache, Tensid-Taschenbuch, C. Hauser Verlag, München/Wien, 1979, beschrieben.

Diese Verbindungen verwendet man vorzugsweise in einer Konzentration von 0,5-5,0 g/l und vorzugsweise ca. 1-3 g/l.

Bevorzugt ist die Verwendung eines Gemisches von Verbindungen gemäss (i) und (ii) vorzugsweise im Verhältnis 1:4 bis 4:1, vorzugsweise etwa 1:1.

Zur Steuerung üblicher Effekte, wie z.B. der Einfärbung der Lederseite, der Weichheit und des Griffs des Pelzvelours können die an sich bekannten farbstoffaffinen oder faseraffinen Hilfsmittel, wie z.B. aromatische Sulfonsäuren oder stickstoffhaltige Polyglykoläther, sowie auch Fettungsmittel, z.B. basierend auf modifizierten oder emulgierten natürlichen

oder synthetischen Ölen, Fetten oder Wachsen zugegeben werden.

Die folgenden Beispiele ergänzen die Erfindung.

Beispiel 1

100 g chromgegerbtes geschliffenes und färbebe-reites Schafpelzvelours werden in 2 Liter wässriger Flotte bei 60 °C mit 2 g Soda, 1 g eines faseraffinen Hilfsmittels auf Basis eines Natriumsalzes einer aromatischen Sulfonsäure und 1 g eines Gemisches von Tensiden und Formaldehyd behandelt. Nach einer Behandlungsdauer von 30–60 min. werden 2 g eines farbstoffaffinen Hilfsmittels auf Basis eines Anlagerungsproduktes von 10 Mol Äthylenoxid an Alkyl(C₁₂)amin zusammen mit 4 g eines Umsetzungsproduktes von Chloressigsäure mit Tetramethylnonylhexapolyglykoläther nachgesetzt. Nach weiteren 15 min. Behandlungsdauer werden 2 g eines schwach anionaktiven Fettungsmittels auf Basis eines Fettsäurederivats, zusammen mit 0,25 g des Metallkomplex-

Farbstoffes gemäss Beispiel 79 der GB-PS 947 647 zugegeben und während 30–60 min. gefärbt. Dann folgt eine Fixierung mit 1–6 g Ameisensäure 85% während 30–60 min. im gleichen Bad bei konstanter Temperatur von 60 °C. Nach dieser Arbeitsweise erhält man tongleiche Pelzveloursfärbungen mit sehr guter Egalität und Brillanz auf Wolle oder Haar sowie auf der Lederseite/(Velours).

Beispiel 2

In analoger Weise zu Beispiel 1 erhält man Ton-in-Ton Färbungen, wenn man die Farbstoffe aus den GB-PS 947 947, 1 037 892 und 1 001 836 verwendet.

Anstelle des Umsetzungsproduktes von Chloressigsäure mit Tetramethylnonylhexapolyglykoläther, kann eine 1:1-Mischung von Oleylalkohol an den mit 12 Mol Äthylenoxid angelagert wurde und der carboxymethylierten Verbindung eingesetzt werden.