

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 634 517 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
12.06.1996 Patentblatt 1996/24

(51) Int Cl.⁶: **D06P 1/653**, D06P 1/673,
D06P 1/651, D06P 1/36,
D06P 1/30, D06P 1/32

(21) Anmeldenummer: **94110399.6**

(22) Anmeldetag: **04.07.1994**

(54) Verfahren zum Färben von Pelzfellen mit Oxidationsfarbstoffen

Process for dying for pelts with oxidation dyes

Procédé de teinture des peaux en poils avec des colorants d'oxydation

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE ES FR GB GR IT

(30) Priorität: **10.07.1993 DE 4323123**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
18.01.1995 Patentblatt 1995/03

(73) Patentinhaber: **HOECHST
AKTIENGESELLSCHAFT
D-65929 Frankfurt am Main (DE)**

(72) Erfinder:

- **Herd, Hubert, Dipl.-Ing.
D-63073 Offenbach (DE)**
- **Hurt, Josef
D-65719 Hofheim (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:

EP-A- 0 339 437 **DE-A- 260 897**
DE-A- 963 863 **GB-A- 2 187 210**

EP 0 634 517 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Vor der eigentlichen Färbung mit Oxidationsfarbstoffen müssen die Pelzfelle in geeigneter Weise vorbehandelt werden, denn es hat sich gezeigt, daß das Haar der Pelzfelle die Oxidationsfarbstoffe sonst nur ungleichmäßig aufnimmt. Bisher war es üblich den Arbeitsgang des Färbens mit einem Prozeß zu beginnen, den man als Haaraufschluß oder Tötung (des Haares) bezeichnet. Diese Tötung soll eine weitgehende Reinigung des Haares bewirken, also überschüssiges Fett und Schmutz beseitigen, schädliche Säuren neutralisieren und außerdem das Haar in geeigneter Weise aufschließen. Bei dem Vorgang der Tötung kennt der Fachmann in der Hauptsache zwei verschiedene Formen:

- a) Tauchtötung und
- b) Streichtötung.

Nachdem das Haar durch eine Tötung genügend aufgeschlossen ist, werden die Felle vor dem Färben mit Oxidationsfarbstoffen meist noch mit einer Beizlösung behandelt. Die Beize hat den Zweck, die Färbungen licht-, wasch-, lager- und sublimierechter zu machen. Außerdem fallen die Färbungen auf einer Vorbeize viel intensiver und farbkraftiger aus. Als Beize werden Metallsalze, und zwar vorwiegend Chrom- und Eisensalze, in seltenen Fällen Kupfersalze, verwendet.

Nach der Beize werden die Felle, wenn erforderlich, kurz gespült, dann gut geschleudert und kommen schließlich in das Färbbad. Die vorstehend beschriebene Arbeitsweise war bisher üblich und kann der gängigen Fachliteratur, z.B. Dr. W. Pense "Rauchwaren", Handbuch der Gerbereichemie und Lederfabrikation, 3. Band, Teil 2, 1955, entnommen werden.

Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß eine Vorbehandlung der Pelzfelle mit Metallbeizen, die Glyoxylsäure enthalten, den bisher üblichen Vorgang des Tötens überflüssig macht.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zum Färben von Pelzfellen mit Oxidationsfarbstoffen, bei dem die Pelzfelle zunächst vorbehandelt und anschließend gefärbt werden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Pelzfelle mit einer Metallbeize enthaltend Glyoxylsäure vorbehandelt werden.

Als Beizmittel werden Metallsalze, und zwar vorwiegend Chrom- oder Eisensalze verwendet. Bei Anwendung der Chrombeize liegt die Dichromat-Konzentration üblicherweise zwischen 0,1 und 7 g/l Beizflotte, wobei der pH-Wert der Beize im Bereich zwischen 3 und 5 liegt. Es hat sich gezeigt, daß bei höheren pH-Werten zwischen pH 5 und 7 nur wenig Dichromat aufzieht, selbst wenn die Konzentration verhältnismäßig stark gewählt wird. Liegen die pH-Werte niedriger als 3, so tritt schon eine Verhärtung des Haares auf. Die Menge an Dichromat, die auf das Haar gebracht werden soll, kann also durch den pH-Wert und auch durch die Dichromatkonzentration geregelt werden. Eine milde

Beizwirkung wird einerseits bei einer Dichromatmenge von 2 bis 5 g/l Beizflotte erzielt, wenn der Säurezusatz gering ist und andererseits mit einer Dichromatmenge von 0,3 bis 0,5 g/l Beizflotte bei einem pH-Wert von 3,5 bis 4. Umgekehrt erzielt man eine starke Beizwirkung schon mit 0,5 bis 1 g Dichromat pro Liter Beizflotte bei niedrigem pH-Wert. Zur Einstellung des pH-Wertes dient Glyoxylsäure, wobei aber auch der Zusatz anderer Säuren, z.B. Ameisensäure, Essigsäure oder Glykolsäure denkbar ist. Der Gehalt an Glyoxylsäure pro Liter Beizflotte richtet sich nach dem gewünschten pH-Wert und liegt zwischen 1 und 7 g/l Beizflotte.

Bei Verwendung von Kupferbeizen beträgt die Säuremenge etwa 1,5 bis 3 g Glyoxylsäure pro Liter Beizflotte. Bei zu geringem Säurezusatz erhält man ungleichmäßige Färbungen und bei zu hohem Säurezusatz wird die Färbung jedoch schwächer als bei normalem Säurezusatz.

Auch bei der Eisenbeize spielt der Säurezusatz eine besondere Rolle. Eisenbeizen mit zu geringen Säuremengen neigen leicht zum Oxidieren. Die Bäder werden durch die Bildung von gelbbraunem basischem Ferrisulfat und Ferrihydroxid trüb und setzen beim Stehen braunen Schlamm ab. Eine genügende Säuremenge, bevorzugt Glyoxylsäure, in der Beize kann aber die Bildung der schwerlöslichen Eisenverbindungen verhindern. Üblicherweise werden der Eisenbeize 1,5 bis 3 g Glyoxylsäure, bezogen auf einen Liter Beizflotte, zugesetzt.

Neben den vorstehend genannten Beizen eignen sich auch Beizen, die Kombinationen der Metallsalze untereinander enthalten. Hierbei sind zu nennen: die Kupfer-Eisen-Beize, die Chrom-Kupfer-Beize, die Eisen-Chromalaun-Beize und die Kupfer-Chromalaun-Beize.

Die erfindungsgemäß verwendeten Beizen enthalten üblicherweise neben dem Metallsalz oder einer Kombination von Metallsalzen und Glyoxylsäure eine gewisse Menge an Entfettungsmittel. Bevorzugte Entfettungsmittel sind Fettalkoholpolyglykolether mit 5 - 12 EO-Einheiten, z.B. ®Remolgan CX, ®Genapol UD O50, ®Genapol UD O80 (Hersteller: Hoechst AG).

Der bisher übliche Zusatz von starken Säuren, wie Ameisensäure und/oder Essigsäure ist nicht erforderlich aber denkbar. Bei Einsatz derartiger Säuren beträgt das Verhältnis Glyoxylsäure zu starker Säure üblicherweise 9:1. Die in der Praxis gebräuchliche Zusammensetzung der Metallbeize ist nachfolgend aufgeführt

0,5 g bis 3 g mindestens eines Metallsalzes, bevorzugt Kaliumdichromat
1,5 g bis 3 g Glyoxylsäure und
0,5 g bis 1 g Entfettungsmittel, bezogen auf ein Liter Beizflotte.

Die Glyoxylsäure wird üblicherweise in Form einer wässrigen Lösung, bevorzugt 40 - 50 gew.-%ig, der Beizflotte zugesetzt.

Der Beizprozeß wird im allgemeinen in Haspeln, Fellwenden oder geschlossenen Gefäßen (Trommel, Faß) durchgeführt. Die Temperatur beträgt zweckmäßigerweise 20 bis 40°C, während die Dauer zwischen 3 und 24 Stunden schwankt. Nach der Beize werden die Felle - falls erforderlich - kurz gespült, dann gut geschleudert und kommen schließlich in das Färbebad. Ein gründliches Spülen ist niemals günstig, da sonst ein Teil der aufgenommenen Beizsalze wieder ausgewaschen wird. Das Spülen hat lediglich den Zweck Überschüsse an Metallsalzen und Säuren zu entfernen. Sind die Beizen, z.B. Dichromatbeize, mit wenig Säure angesetzt, so kann ein Spülen unterbleiben. Es genügt hier, die Felle gut zu zentrifugieren.

Im Anschluß an das Beizen werden die Pelzfelle mit Hilfe bekannter Färbeverfahren mit Oxidationsfarbstoffen, z.B. Tauchfärbung oder Streichfärbung gefärbt. Durch den Einsatz von Glyoxylsäure in der Metallbeize entsprechend dem erfindungsgemäßen Verfahren werden bei der Färbung von Pelzfellen mit Oxidationsfarbstoffen zahlreiche Vorteile erzielt, die nachfolgend genannt werden:

- es wird eine bessere Grannendeckung bei der Färbung erreicht;
- der natürliche Glanz des Pelzhaares wird gesteigert;
- der in der Metallbeize verbleibende Rest an Dichromat wird erheblich reduziert;
- eine Verhärtung des chromgegerbten Leders bei Färbungen mit hohem Oxidationsmittel-Einsatz, z. B. Schwarz und Dunkelbraun-Färbungen, wird weitgehend verhindert;
- das Pelzleder chromgegerbter Pelzfelle besitzt eine um mindestens 30 bis 50 % höhere Reißfestigkeit gegenüber den auf herkömmliche Weise chromgebeizten Pelzfellen;
- es wird eine deutliche Farbtonvertiefung bei den gefärbten Pelzfellen erreicht.

Anwendungsbeispiele:

Beispiel 1:

Schwarz auf Mutations-Nerz

(Nerzleder mit 0,5 % Cr₂O₃-Gehalt nach Zurichtung)

Flotte 1:20, bezogen auf Trockengewicht der Felle

Tötung: entfält

Beize: 2,0 g/l Kaliumdichromat
1,5 ml/l Glyoxylsäure (®Feliderm CS)
0,5 g/l Entfettungsmittel (®Remolgan CX)

35°C, über Nacht im Bad belassen, zentrifugieren

Färbung: 3,0 g/l Pelzfarbstoff-Grau (®Nako-Grau

BK)

2,0 g/l Pelzfarbstoff (®Nako H)

2,0 g/l Pelzfarbstoff-Gelb (®Nako-Gelb 3GA)

1,0 g/l Pelzfarbstoff (®Nako TEG)

Zur Oxidation werden insgesamt 8,0 ml H₂O₂ (30 gew.-%ig)/l Färbeflotte eingesetzt. Gefärbt wird bei 35°C insgesamt 6 Stunden.

Ergebnis:

Im Vergleich zur Färbung mit vorangegangener Tötung und herkömmlicher Beize erfolgt komplette Grannendeckung. Die Unterwolle der Pelzfelle ist voll Schwarz.

Bei herkömmlicher Methode mit gleicher Dichromatmenge und gleichem Farbstoffangebot hatte die Unterwolle einen Braunstich.

Hier war eine Nachfärbung notwendig.

Nach Beendigung der Beize beträgt der Dichromatgehalt 527 mg/l Beizflotte.

Die Lederseite der mit Glyoxylsäure gebeizten Pelzfelle ist ungleich weicher und reißfester als diejenige der nach herkömmlicher Methode behandelten.

Vergleichsbeispiel 1:

Schwarz auf Mutationsnerz

(Nerzleder mit 0,5 % Cr₂O₃-Gehalt nach Zurichtung)

Flotte 1:20, bezogen auf Trockengewicht der Felle

Tötung: 2,0 g/l Soda calc.
2,0 ml/l Ammoniak (25 gew.-%ig)
0,8 g/l Entfettungsmittel (®Remolgan CX)

32°C, 2 Stunden, gut spülen, zentrifugieren

Beize: 2,0 g/l Kaliumdichromat
1,0 ml/l Glykolsäure 57 %

35°C, über Nacht im Bad belassen, zentrifugieren

Färbung: 3,0 g/l Pelzfarbstoff-Grau (®Nako-Grau BK)
2,0 g/l Pelzfarbstoff (®Nako H)
2,0 g/l Pelzfarbstoff-Gelb (®Nako-Gelb 3GA)
2,0 g/l Pelzfarbstoff-Schwarz (®Nako-Schwarz RN)
1,0 g/l Pelzfarbstoff (®Nako TEG)

Zur Oxidation werden insgesamt 8,0 ml H₂O₂ (30 gew.-%ig)/l Färbeflotte eingesetzt. Gefärbt wird bei 35°C insgesamt 6 Stunden.

Ergebnis:

0,8 g/l Entfettungsmittel (®Remolgan CX)

Granne nicht genügend gedeckt, Unterwolle leicht braunstichig.

Der Dichromatgehalt nach Beendigung der Beize beträgt 1250 mg/l Beizflotte.

32°C, 2 Stunden, gut spülen, zentrifugieren

5 Beize: 1,0 g/l Kaliumdichromat
1,5 ml/l Glykolsäure 57 %

Beispiel 2:

35°C, über Nacht im Bad belassen, zentrifugieren

Dunkelbraun auf Blaufuchs

(Fuchsleder mit 0,58 % Cr₂O₃-Gehalt nach Zurichtung)

Flotte 1:40, bezogen auf Trockengewicht der Felle

Tötung: entfält

Beize: 1,0 g/l Kaliumdichromat

1,5 ml/l Glyoxylsäure (®Feliderm CS)

0,5 g/l Entfettungsmittel (®Remolgan CX)

10 Färbung: 2,0 g/l Pelzfarbstoff-Braun (®Nako-Braun GG)

1,6 g/l Pelzfarbstoff-Grau (®Nako-Grau BK)

1,0 g/l Pelzfarbstoff-Braun (®Nako-Braun R)

0,8 g/l Pelzfarbstoff (®Nako H)

20 Zur Oxidation werden insgesamt 5,0 ml H₂O₂ (30 gew.-%ig)/l Färbeflotte eingesetzt. Gefärbt wird bei 35°C insgesamt 3 1/2 Stunden.

35°C, über Nacht im Bad belassen, zentrifugieren

Ergebnis:

Färbung: 2,0 g/l Pelzfarbstoff-Braun (®Nako-Braun GG)

1,6 g/l Pelzfarbstoff-Grau (®Nako-Grau BK)

1,0 g/l Pelzfarbstoff-Braun (®Nako-Braun R)

0,8 g/l Pelzfarbstoff (®Nako H)

Färbung zu hell, Grannendeckung nicht komplett.

25 Der Dichromatgehalt nach Beendigung der Beize beträgt 478 mg/l Beizflotte.

Zur Oxidation werden insgesamt 5,0 ml H₂O₂ (30 gew.-%ig)/l Färbeflotte eingesetzt. Gefärbt wird bei 35°C insgesamt 3 1/2 Stunden.

Patentansprüche

Ergebnis:

Im Vergleich zur Färbung mit vorangegangener Tötung und herkömmlicher Beize erfolgt komplette Grannendeckung.

Bei herkömmlicher Methode mit gleicher Dichromatmenge und gleichem Farbstoffangebot ist die Färbung nicht kräftig genug.

Nach Beendigung der Beize beträgt der Dichromatgehalt 11 mg/l Beizflotte.

Die Lederseite der mit Glyoxylsäure gebeizten Pelzfelle ist deutlich weicher und reißfester als diejenige der nach herkömmlicher Methode behandelten.

30 1. Verfahren zum Färben von Pelzfellen mit Oxidationsfarbstoffen, bei dem die Pelzfelle zunächst vorbehandelt und anschließend gefärbt werden, dadurch gekennzeichnet, daß die Pelzfelle mit einer Metallbeize enthaltend Glyoxylsäure vorbehandelt werden.

35 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Metallbeize eine Eisenbeize, Chrombeize, Kupferbeize, Kupfer-Eisen-Beize, Chrom-Kupfer-Beize, Eisen-Chromalaun-Beize oder Kupfer-Chromalaun-Beize eingesetzt wird.

40 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Metallsalze in der Chrombeize Kalium- und/oder Natriumdichromat eingesetzt werden.

45 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallbeize 0,1 bis 7 g Metallsalz, bezogen auf einen Liter Beizflotte, enthält.

50 5. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Chrombeize 0,1 bis 7 g Dichromat, bezogen auf einen Liter Beizflotte, enthält.

55 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, da-

Vergleichsbeispiel 2:

Dunkelbraun auf Blaufuchs

(Fuchsleder mit 0,58 % Cr₂O₃-Gehalt nach Zurichtung)

Flotte 1:40, bezogen auf Trockengewicht der Felle

Tötung: 3,0 g/l Soda calc.

3,0 ml/l Ammoniak (25 gew.-%ig)

durch gekennzeichnet, daß die Metallbeize ein Entfettungsmittel, bevorzugt einen Fettalkoholpolyglykolether, enthält.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert der Metallbeize im Bereich zwischen 3 und 5 liegt.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallbeize 1 bis 7 g Glyoxylsäure, bezogen auf einen Liter Beizflotte, enthält.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Glyoxylsäure in Form einer wässrigen Lösung, bevorzugt 40 - 50 gew.-%ig, der Beizflotte zugesetzt wird.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Beize neben Glyoxylsäure weitere Säuren, bevorzugt Ameisensäure, Essigsäure und/oder Glykolsäure, enthält.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis Glyoxylsäure zu weiteren Säuren 9:1 beträgt.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Vorbehandlung bei einer Temperatur von 20 bis 40°C und einer Dauer von 3 bis 24 Stunden durchgeführt wird.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Pelzfelle nach dem Beizen geschleudert werden, gegebenenfalls zuvor mit Wasser gespült werden und anschließend in das Färbebad kommen.

Claims

1. A process for dyeing fur skins with oxidation dyes following a pretreatment, which comprises pretreating the fur skins with a metal mordant that contains glyoxylic acid.

2. The process of claim 1, wherein the metal mordant used is an iron mordant, chromium mordant, copper mordant, copper-iron mordant, chromium-copper mordant, iron-chrome alum mordant or copper-chrome alum mordant.

3. The process of claim 1 or 2, wherein the metal salts used in the chromium mordant are potassium and/or sodium dichromate.

4. The process of any one of claims 1 to 3, wherein the metal mordant contains 0.1 to 7 g of metal salt,

based on one liter of mordanting liquor.

5. The process of claim 3, wherein the chromium mordant contains 0.1 to 7 g of dichromate, based on one liter of mordanting liquor.

6. The process of any one of claims 1 to 5, wherein the metal mordant contains a degreasing agent, preferably a fatty alcohol polyglycol ether.

7. The process of any one of claims 1 to 6, wherein the pH of the metal mordant lies within the range between 3 and 5.

8. The process of any one of claims 1 to 7, wherein the metal mordant contains 1 to 7 g of glyoxylic acid, based on one liter of mordanting liquor.

9. The process of any one of claims 1 to 8, wherein the glyoxylic acid is added to the mordanting liquor in the form of an aqueous solution, preferably 40 - 50% strength by weight.

10. The process of any one of claims 1 to 9, wherein the mordant, as well as glyoxylic acid, contains further acids, preferably formic acid, acetic acid and/or glycolic acid.

11. The process of claim 10, wherein the ratio of glyoxylic acid to further acids is 9:1.

12. The process of any one of claims 1 to 11, wherein the pretreatment is carried out at a temperature from 20 to 40°C and over a duration from 3 to 24 hours.

13. The process of any one of claims 1 to 12, further comprising hydroextracting the fur skins after the mordanting, if desired rinsing them beforehand with water and then introducing them into the dyebath.

Revendications

1. Procédé pour la teinture de peaux de fourrure à l'aide de colorants oxydants dans lequel on traite d'abord les peaux de fourrure et ensuite on les teint, caractérisé en ce que l'on prétraite les peaux de fourrure à l'aide d'un mordant métallique contenant l'acide glyoxylique.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on utilise en tant que mordants métalliques un mordant à base de fer, un mordant à base de chrome, un mordant à base de cuivre, un mordant à base de cuivre-fer, un mordant à base de chrome-cuivre, un mordant à base de fer-alun de chrome ou un mordant à base de cuivre-alun de chrome.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'on utilise en tant que sel métallique dans le mordant au chrome le dichromate de potassium et/ou de sodium. 5
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le mordant métallique contient de 0,1 à 7 g de sel métallique pour un litre de bain de mordant. 10
5. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le mordant au chrome contient de 0,1 à 7 g de dichromate pour un litre de bain de mordant.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le mordant métallique contient un agent dégras, de préférence un éther de polyglycol et d'alcool gras. 15
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la valeur de pH du mordant métallique est comprise entre 3 et 5. 20
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le mordant métallique contient de 1 à 7 g d'acide glyoxylique pour un litre de bain de mordant. 25
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que l'on ajoute l'acide glyoxylique sous forme de solution aqueuse, de préférence de 40 à 50 % en poids au bain de mordant. 30
10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que le mordant contient, au côté de l'acide glyoxylique, d'autres acides, de préférence l'acide formique, l'acide acétique et/ou l'acide glycolique. 35
11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que le rapport entre l'acide glyoxylique et les autres acides est de 9:1. 40
12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que l'on met en oeuvre le prétraitement à une température de 20 à 40 °C et une durée de 3 à 24 heures. 45
13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que l'on essore les peaux de fourrure après mordantage, éventuellement on les rince auparavant à l'eau et ensuite elles passent au bain de teinture. 50
- 55