

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

④⑤ Veröffentlichungstag der Patentschrift :  
**30.10.85**

⑤① Int. Cl.<sup>4</sup> : **C 14 C 3/22, C 14 C 3/28**

②① Anmeldenummer : **82810091.7**

②② Anmeldetag : **01.03.82**

⑤④ **Verfahren zum Nachgerben von Leder mit Oligomeren auf Acrylbasis.**

③⑩ Priorität : **06.03.81 CH 1528/81**  
**22.12.81 CH 8201/81**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung :  
**29.09.82 Patentblatt 82/39**

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenter-  
teilung : **30.10.85 Patentblatt 85/44**

⑧④ Benannte Vertragsstaaten :  
**CH DE FR GB IT LI**

⑤⑥ Entgegenhaltungen :  
**DE-A- 2 127 959**  
**FR-A- 1 311 602**  
**US-A- 3 646 099**  
**US-A- 3 945 792**

⑦③ Patentinhaber : **CIBA-GEIGY AG**  
**Postfach**  
**CH-4002 Basel (CH)**

⑦② Erfinder : **Lauton, Alain, Dr.**  
**Rue de-Baerenfels 8**  
**F-68300 Saint-Louis (FR)**  
Erfinder : **Würmil, Albert, Dr.**  
**Im Finstern Boden 7**  
**CH-4125 Riehen (CH)**

**EP 0 061 420 B1**

Anmerkung : Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt 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**

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Nachgerben von Leder mit Oligomeren auf Acrylbasis.

Aus US-A-4 150 944 ist ein Verfahren zum Nachgerben von Leder bekannt, bei welchem als Gerbstoff ein Umsetzungsprodukt eingesetzt wird, das durch Umsetzung eines aus z. B. Diphenyläther, Phenol und Oleum vorgängig gebildeten Sulfonierungsproduktes mit z. B. Dimethylolharnstoff oder Formaldehyd erhältlich ist.

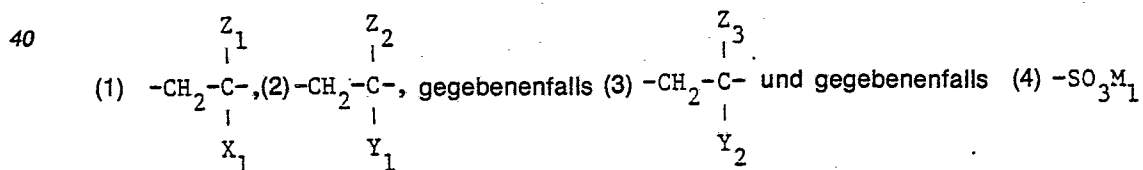
Aus DE-A-2 127 959 ist ebenfalls ein Verfahren zum Nachgerben von Leder bekannt, bei welchem als Gerbstoff polyampholytische Acrylpolymeren verwendet werden, die (a) saure Carboxylgruppen, (b) basische Aminogruppen, (c) ein sich aus z. B. Acrylmonomeren ableitenden linearen, aus Kohlenstoffatomen bestehenden Polymergerüst und (c) einen isoelektrischen Punkt im pH-Bereich zwischen 2,5 und 4,5 aufweisen, insbesondere Copolymere und Terpolymere aus Methacrylsäure und Terpolymere aus Methacrylsäure und quaternären Ammoniumsalzen wie z. B. Dimethylamino-äthylmethacrylathydrochlorid und gegebenenfalls Acrylaten wie z. B. Methylmethacrylat und Aethylacrylat verwendet werden, wobei diese Co- und Terpolymere in Abwesenheit von Sulfiten oder Hydrogensulfiten hergestellt worden sind.

Ferner ist aus US-A-3 945 792 ein Verfahren zum Nachbehandeln von gegerbtem Leder mit Füllmitteln, die aus homo- oder copolymeren Acrylsäuren, welche in Abwesenheit von Sulfiten oder Hydrogensulfiten hergestellt worden sind, z. B. aus einem Copolymer aus Acrylsäure und Acrylsäureäthylester bestehen, wobei solche Füllmittel zwingend in Gemisch mit Proteinleim verwendet werden.

Schliesslich ist aus FR-A-1 311 602 auch ein Verfahren zum Nachgerben von Leder bekannt, bei welchem als Gerbstoff Ammonium- oder Aminsalze von Polymeren aus Acryl- oder Methacrylsäure, Alkylestern und gegebenenfalls weiteren Comonomeren, wie z. B. Acryl- oder Methacrylnitril, die ebenfalls in Abwesenheit von Sulfiten oder Hydrogensulfiten hergestellt worden sind, insbesondere Ammoniumsalze von Copolymeren aus Methacrylsäure und Aethylacrylat verwendet werden.

Es wurde nun gefunden, dass zum Nachgerben von Leder anstelle des Umsetzungsproduktes gemäss US-A-4 150 944 ein besonders leicht zugängliches Oligomer mit mindestens ebenbürtiger, gerbender Wirkung vorteilhafterweise eingesetzt werden kann und anstelle der Acrylverbindungen gemäss DE-A-2 127 959, US-A-3 945 792 und FR-A-1 311 602 ein Oligomer auf Acrylbasis mit einem mittleren Molekulargewicht von höchstens 14 000 auch zu diesem Zweck eingesetzt werden kann, wobei ein Leder erhalten wird, das eine gute Lichtechtheit, einen kompakten Narben und einen weichen Griff aufweist.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist nun ein Verfahren zum Nachgerben von chromgegerbtem, gegebenenfalls gefärbtem Leder, bei welchem man das Leder mit einer wässrigen Lösung behandelt, die als Gerbstoff eine Acrylverbindung enthält, das dadurch gekennzeichnet, ist, dass man als Gerbstoff ein Oligomer verwendet, dessen durchschnittliches Molekulargewicht höchstens 14 000 beträgt, wobei das Oligomer unter Einsatz von Sulfiten oder Hydrogensulfiten hergestellt worden ist und Strukturelemente der Formeln



aufweist worin  $X_1$ —CN, —COOR<sub>1</sub>, —OOCR<sub>2</sub> oder —CONHR<sub>3</sub>,  $Y_1$ —COOH oder —COOM<sub>2</sub>,  $Y_2$ —CONH<sub>2</sub>, —CH<sub>2</sub>OH, —OCH<sub>3</sub> oder —OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, Z<sub>1</sub>, Z<sub>2</sub> und Z<sub>3</sub> je Wasserstoff, Methyl oder Aethyl, M<sub>1</sub> und M<sub>2</sub> je ein Amin-, Ammonium- oder Alkalimetall-Kation und R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> je Alkyl, Hydroxyalkyl oder Alkoxyalkyl mit insgesamt höchstens 8 Kohlenstoffatomen bedeuten, und das behandelte Leder fettet und trocknet, wobei vor oder nach dem Fetten das behandelte Leder gegebenenfalls noch gefärbt wird.

Die Oligomeren, die Strukturelemente der Formeln (1), (2) und (4) aufweisen, sind an sich bekannt und z. B. in US-A-3 646 099 als leitfähige und oberflächenaktive Verbindungen beschrieben. Ebenfalls sind die Oligomeren, die neben den Strukturelementen (1) und (2) zusätzlich das Strukturelement der Formel (3) enthalten, aus US-A-2 893 977 als Komponente von Harzzusammensetzungen mit guten Hafteigenschaften bekannt.

Obwohl in den beiden genannten Patentschriften die Oligomeren in Gegenwart von Sulfiten oder Hydrogensulfiten hergestellt werden, weisen sie in einem Fall Strukturelemente der Formel (4) auf, im anderen Fall nicht. Aufgrund analytischer Untersuchungen enthalten Oligomere, die nach beendeter, bekannter Herstellung in Gegenwart von Sulfiten oder Hydrogensulfiten durch Zusatz von starken Säuren, z. B. Salzsäure, aus ihren wässrigen Lösungen gefällt werden, keine oder nur Spuren an Strukturelementen der Formel (4). Es muss daher angenommen werden, dass Sulfit oder Hydrogensulfit

nach beendeter Herstellung der Oligomeren in wässriger Lösung ausschliesslich oder mindestens hauptsächlich als Mischungs­komponente und nicht als Strukturelement des Oligomeren in Form der Formel (4) vorhanden ist. Da mit Salzsäure umgefällte Oligomere bei ihrer Verwendung als Gerbstoff gleiche Resultate ergeben wie nicht umgefällte Oligomere, bildet die Gegenwart oder Abwesenheit von  
 5 Strukturelementen der Formel (4) kein kritisches Merkmal der erfindungsgemäss verwendeten Oligomeren. Für das erfindungsgemässe Nachgerbverfahren brauchen aber die verwendeten Oligomeren vor ihrem Einsatz nicht umgefällt zu werden.

Wesentliches Merkmal der erfindungsgemäss verwendbaren Oligomeren neben der Gegenwart der Strukturelemente der Formeln (1), (2), gegebenenfalls (3) und gegebenenfalls (4) das relativ niedrige,  
 10 durchschnittliche Molekulargewicht, das höchstens 14 000, vor allem 3 000 bis 12 000, vorzugsweise 3 000 bis 10 000, insbesondere 4 000 bis 9 000 beträgt. Diese relativ niedrigen Molekulargewichte der erfindungsgemäss verwendeten Oligomeren im Vergleich zu hochmolekularen Polymeren, die z. B. in der Kunststoffindustrie zur Herstellung von Synthefasern Verwendung finden, werden durch den Einsatz von Sulfiten oder Hydrogensulfiten bei der Oligomerherstellung bedingt.

Aufgrund ihrer durchschnittlichen Molekulargewichte enthalten bevorzugte Oligomere, die im erfindungsgemässen Verfahren als Gerbstoff eingesetzt werden, je 2 bis 75, vorzugsweise 5 bis 40, insbesondere 10 bis 25 Strukturelemente der Formeln (1) und (2) und 0 bis 25, vorzugsweise 0 bis 10, insbesondere 0 bis 5 Struktureinheiten der Formel (3).

Vor allem kommen im Hinblick auf ihren Einsatz als Gerbstoff Oligomere in Betracht, die neben den  
 20 Strukturelementen der Formeln (2), gegebenenfalls (3) und gegebenenfalls (4) Strukturelemente der Formel

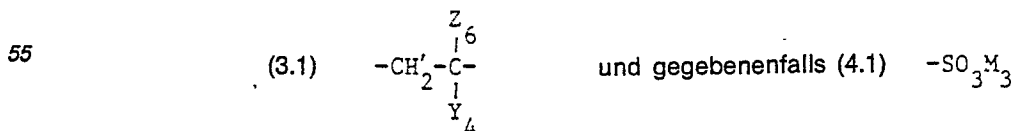
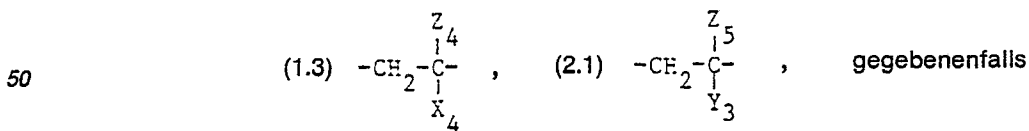


30 aufweisen, worin  $\text{X}_2-\text{CN}$ ,  $-\text{COOR}_4$ ,  $-\text{OOCR}_5$  oder  $-\text{CONHR}_6$ ,  $\text{R}_4$  Alkyl, Hydroxyalkyl oder Methoxyalkyl mit insgesamt höchstens 4 Kohlenstoffatomen,  $\text{R}_5$  Methyl oder Aethyl und  $\text{R}_6$  Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder Hydroxyalkyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen bedeuten, und  $\text{Z}_1$  die angegebenen Bedeutungen hat, und insbesondere Strukturelemente der Formel



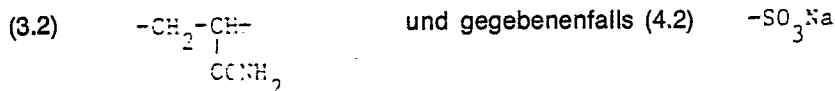
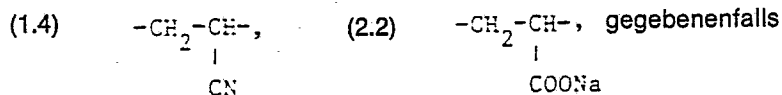
40 aufweisen, worin  $\text{X}_3-\text{CN}$ ,  $-\text{COOCH}_3$ ,  $-\text{COOC}_2\text{H}_5$ ,  $-\text{COOC}_2\text{H}_4\text{OH}$ ,  $-\text{COOC}_3\text{H}_6\text{OH}$ ,  $-\text{COOC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3$ ,  $-\text{OOCCH}_3$ ,  $-\text{OOC}_2\text{H}_5$ ,  $-\text{CONHCH}_3$ ,  $-\text{CONHC}_2\text{H}_5$ ,  $-\text{CONHC}_2\text{H}_4\text{OH}$ ,  $-\text{CONHC}_3\text{H}_7$ ,  $-\text{CONHC}_8\text{H}_{17}$  bedeutet und  $\text{Z}_1$  die angegebenen Bedeutungen hat.

45 Als Gerbstoff besonders geeignete Oligomere weisen Strukturelemente der Formeln



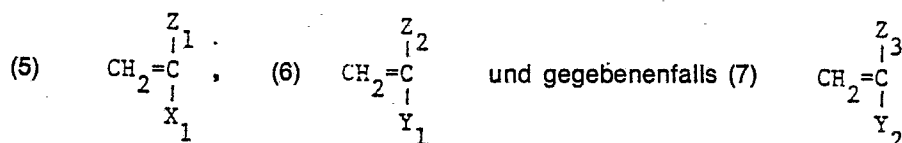
60 auf, worin  $\text{X}_4-\text{CN}$ ,  $-\text{COOCH}_3$ ,  $-\text{COOC}_2\text{H}_5$ ,  $-\text{COOC}_2\text{H}_4\text{OH}$ ,  $-\text{COOC}_3\text{H}_6\text{OH}$ ,  $-\text{OOCCH}_3$ ,  $-\text{OOC}_2\text{H}_5$ ,  $-\text{CONHCH}_3$ ,  $-\text{CONHC}_2\text{H}_5$ ,  $-\text{CONHC}_3\text{H}_7$  und  $-\text{CONHC}_8\text{H}_{17}$ ,  $\text{Y}_3-\text{COOH}$  oder  $-\text{COOM}_4$ ,  $\text{Y}_4-\text{CONH}_2$ ,  $-\text{CH}_2\text{OH}$  oder  $-\text{OCH}_3$ ,  $\text{M}_3$  und  $\text{M}_4$  je ein Natrium-, Kalium- oder Ammoniumkation und  $\text{Z}_4$ ,  $\text{Z}_5$  und  $\text{Z}_6$  je Wasserstoff oder Methyl bedeuten.

Oligomere, die als Gerbstoff im Vordergrund des Interesses stehen, weisen Strukturelemente der  
 65 Formeln



10 auf.

Die Herstellung der bekannten Oligomere wird nach an sich bekannten Methoden durchgeführt, die ebenfalls z. B. in US-A-3 646 099 und US-A-2 893 977 beschrieben sind, indem man die Verbindungen der Formeln



worin  $X_1$ ,  $Y_1$ ,  $Y_2$ ,  $Z_1$ ,  $Z_2$  und  $Z_3$  jeweils die angegebenen Bedeutungen haben, stets in Gegenwart der Verbindungen der Formeln



oder



worin  $M_1$  die angegebenen Bedeutungen hat, in wässrigem Medium und gegebenenfalls in Gegenwart eines Polymerisations-Katalysators bei höchstens 70 °C umgesetzt, und bei dieser Temperatur das wässrige Reaktionsgemisch mit einer Base der Formel



worin  $M_2$  die angegebenen Bedeutungen hat, auf einen pH-Wert von 5 bis 7 einstellt.

Vorzugsweise werden je 2 bis 75, vor allem 5 bis 40 und insbesondere 10 bis 25 Mol der Ausgangsmomeren (5), (6) und gegebenenfalls (7) pro Mol bzw. pro Äquivalent der Ausgangsverbindungen der Formeln (8) bzw. (9) vorgelegt, wobei in der Regel zuerst die Komponente (5) und dann die Komponente (6) und gegebenenfalls (7) eingesetzt werden, um eine Homopolymerisation der im allgemeinen reaktiveren Komponente (6) zu vermeiden, dann den vorgelegten Monomeren kleine Mengen (z. B. 1/20 bis 1/5 der Totalmenge an Ausgangsverbindungen der Formeln (5) bis (9)) eines Polymerisationskatalysators, wie Azoisobutyronitril oder vorzugsweise Peroxyde, wie Benzoylperoxyd oder insbesondere Ammoniumperoxodisulfat (d. h. der Verbindung der Formel  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) der wässrigen Lösung der Ausgangsverbindungen portionsweise, z. B. in 8 bis 12 Portionen zugesetzt, oder innerhalb von 5 bis 8 Stunden kontinuierlich zudosiert, wobei eine exotherme Polymerisationsreaktion einsetzt. Vorteilhafterweise wird das Reaktionsgemisch so gekühlt, dass die Temperatur von 70 °C, insbesondere 40 °C nicht überschritten wird. Bei bevorzugten Temperaturen von 50 bis 55 °C ist die Polymerisation in der Regel 4 bis 6 Stunden nach der Katalysatorzugabe beendet. Nach beendeter Polymerisation wird das Reaktionsgemisch durch Zugabe der Verbindung der Formel (10) unter Kühlen, so dass die vorstehend angegebene Temperatur nicht überschritten wird, auf einen zweckmässigen pH-Wert von etwa 5 bis 7, insbesondere 6,1 bis 6,3 eingestellt, wobei eine wässrige, gelartige Lösung des Copolymers erhalten wird. Nach der Zugabe der Verbindung der Formel (10) kann nötigenfalls das Reaktionsgemisch zur vollständigen Entfernung von gegebenenfalls nicht polymerisierten Ausgangsverbindungen, insbesondere von Monomeren der Formel (5), während 6 bis 10 Stunden unter vermindertem Druck (-10 bis -1 bar) bei 60 bis 80 °C gehalten werden.

So werden z. B. zur Herstellung eines Terpolymers, das Strukturelemente der Formeln (1.2), (2.1), (3.1) und gegebenenfalls (4.1) aufweist, Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsulfid oder -hydrogensulfid als Beispiele spezifischer Vertreter der Ausgangsverbindungen der Formel (8) oder (9), Acrylnitril, Methacrylnitril, Aethylacrylnitril, Methylacrylat, Aethylacrylat, Methylmethacrylat, Aethylmethacrylat, Hydroxyäthylacrylat, Hydroxyäthylmethacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Methoxyäthylacrylat, Vinylacetat, Vinylpropionat, N-Methylacrylamid, N-Aethylacrylamid, N-Methylolacrylamid, N-Isopropylacrylamid oder N-Isocetylacrylamid als Beispiele spezifischer Vertreter des Monomers der

Formel (5), Acrylsäure, Methacrylsäure oder  $\alpha$ -Aethylacrylsäure als Beispiele spezifischer Vertreter des Monomers der Formel (6) und Acrylamid, Methacrylamid, Vinylmethyläther oder Allylalkohol als Beispiele spezifischer Vertreter des Monomers der Formel (7) miteinander mischpolymerisiert und anschliessend mit Natriumhydroxyd, Kaliumhydroxyd oder Ammoniak als Beispiele spezifischer Vertreter der Base der Formel (10) neutralisiert.

Beim Nachgerben von chromgegerbtem Leder geht man nach an sich bekannten Methoden zweckmässig so vor, dass man das Leder mit einer wässrigen Lösung, die mindestens ein Oligomer der vorstehend angegebenen Art enthält, behandelt, das so gegerbte Material gegebenenfalls nachspült, und in der Regel anschliessend fettet und trocknet. Wenn erwünscht, kann vor oder nach der Fettung, jedoch vorzugsweise vor der Fettung eine Färbung durchgeführt werden, sofern das eingesetzte nachzugerbende Leder nicht bereits gefärbt ist. In der Regel werden auf 100 Gewichtsteile Leder 100 bis 200, vorzugsweise 150 bis 200 Gewichtsteile Wasser und 2 bis 50, insbesondere 5 bis 10 Gewichtsteile, berechnet auf Trockensubstanz, mindestens einer der Oligomeren der angegebenen Art eingesetzt.

Bevorzugte wässrige Lösungen zur Durchführung des Nachgerbeverfahrens enthalten indessen vorzugsweise 1 bis 10, insbesondere 2 bis 5 Gewichtsprozent des Oligomeren als Gerbstoff.

Im allgemeinen wird das Leder mit der wässrigen Lösung, die das Oligomer enthält, während 1 bis 4 Stunden bei 10 °C bis 50 °C, vorzugsweise 10 °C bis 30 °C behandelt. Sofern eine Färbung des ungefärbten Leders mit handelsüblichen Lederfarbstoffen, z. B. Säure- oder Metallkomplexfarbstoffen vorgenommen wird, wird der Farbstoff zweckmässigerweise unmittelbar nach dem Nachgerben durch Zusatz des Farbstoffes der angegebenen Art in die Gerbeflotte eingesetzt, so dass in diesem Falle die Nachspülung in der Regel entfällt. Falls hingegen das Leder nicht gefärbt wird, ist es vorteilhaft, das Leder nach dem Nachgerben einer kurzen, z. B. 15- bis 30-minütigen Spülung mit Wasser bei 10 °C bis 50 °C, vorzugsweise 10 °C bis 30 °C zu unterwerfen. Anschliessend wird das nachgegerbte, gegebenenfalls gefärbte Leder mit einem üblichen, vorzugsweise lichtechten Fettungsmittel auf der Basis von z. B. sulfoniertem Spermöl oder Klauenöl gefettet. Diese Fettung wird z. B. bei 30 °C bis 80 °C während etwa 30 bis 90 Minuten durchgeführt. Nach dem Trocknen bei etwa 30 °C bis 80 °C erhält man ein Leder, welches eine ausgezeichnete Lichteuchtigkeit, einen feinen kompakten, glatten Narben und insbesondere einen weichen Griff aufweist. Bei ungefärbtem Leder kann zudem ein sehr helles Leder erhalten werden. Speziell auf ungefärbtem Chromleder ist die bei der Nachgerbung erzielte, starke Bleichwirkung besonders vorteilhaft. Zudem weisen die als Gerbstoffe erfindungsgemäss verwendeten Oligomere eine ausgezeichnete Kompatibilität mit anderen handelsüblichen Gerbstoffen, z. B. vegetabilischen Gerbstoffen oder synthetischen Nachgerbstoffen auf, so dass letztere zusammen mit den Oligomeren eingesetzt werden können.

Als chromgegerbtes Leder, das erfindungsgemäss nachgegerbt werden kann, eignen sich vor allem die sogenannten « wet blue »-Leder, wobei alle Lederarten, z. B. Kalbs-, Rind-, Ziegen- oder Schafsfleder in Betracht fallen und das chromgegerbte Leder vor dem erfindungsgemässen Nachgerben in der Regel wie üblich mit z. B. Formiaten oder Bicarbonaten neutralisiert wird.

Die Prozente und Teile in den nachfolgenden Beispielen sind Gewichtseinheiten.

#### Herstellungsvorschriften für Oligomere

Vorschrift A : Eine Lösung von 165,3 Teilen Acrylsäure (2,29 Mol), 122,0 Teilen Acrylnitril (2,29 Mol) und 39,8 Teilen einer 40 %-igen, wässrigen Natriumhydrogensulfit-Lösung (0,153 Mol) in 280 Teilen entionisiertem Wasser wird auf 29 °C geheizt. In diese Lösung werden 10mal jede 1/4 Stunde jeweils 0,96 Teile (d. h. insgesamt 9,6 Teile innerhalb von 2 1/2 Stunden) einer 1 %-igen, wässrigen Ammoniumperoxodisulfat-Lösung zugegeben, wobei das Reaktionsgemisch so gekühlt wird, dass es sich nach jeder Zugabe auf höchstens 34 °C erwärmt. Die so erhaltene, weisse Emulsion wird alsdann mit 96 Teilen entionisiertem Wasser verdünnt. Anschliessend wird das Reaktionsgemisch auf 20 °C abgekühlt und 7 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Nach dieser Zeit wird das Reaktionsgemisch zur Entfernung von nicht-umgesetzten Acrylnitrilanteilen während 2 Stunden unter vermindertem Druck und inerte Stickstoffatmosphäre gehalten. Danach wird die Emulsion mit 287,3 Teilen einer 30 %-igen, wässrigen Natriumhydroxyd-Lösung (2,15 Mol) auf einen pH-Wert von 6 gestellt, wobei das Reaktionsgemisch so gekühlt wird, dass sich dessen Temperatur nicht über 40 °C erhöht. Nach dem Kühlen des Reaktionsgemisches auf 20 °C erhält man 1 000 Teile einer hellgelben, gelartigen, klaren, wässrigen Lösung, die 34 % eines Oligomers enthält, das etwa 15 Strukturelemente der Formel (1.4), etwa 15 Strukturelemente der Formel (2.2) und Spuren des Strukturelementes der Formel  $-\text{SO}_3\text{Na}$  aufweist.

Vorschrift B : Man verfährt wie in Vorschrift A angegeben, setzt jedoch eine Lösung aus 185,9 Teilen Acrylsäure (2,58 Mol), 64,7 Teilen Acrylnitril (1,22 Mol) und 19,8 Teilen der 40 %-igen Natriumhydrogensulfit-Lösung (0,076 Mol) in 69,8 Teilen Wasser ein, die mit insgesamt 19,8 Teilen der Ammoniumperoxodisulfat-Lösung in 10 Portionen, und nach der Verdünnung mit 96 Teilen Wasser, mit 344 Teilen der Natriumhydroxyd-Lösung (2,58 Mol) versetzt wird. Man erhält 1 000 Teile einer hellgelben, gelartigen, klaren, wässrigen Lösung, die 31 % eines Oligomers enthält, das etwa 16 Strukturelemente der Formel (1.4), etwa 34 Strukturelemente der Formel (2.2) und Spuren des Strukturelementes der Formel  $-\text{SO}_3\text{Na}$  aufweist.

Vorschrift C : Man verfährt wie in Vorschrift A angegeben, setzt jedoch eine Lösung aus 185 Teilen Acrylsäure (2,56 Mol), 34 Teilen Acrylnitril (0,64 Mol) und 55,6 Teilen der Natriumhydrogensulfit-Lösung (0,214 Mol) in 257 Teilen Wasser ein, die mit insgesamt 10,7 Teilen der Ammoniumperoxodisulfat-Lösung in 10 Portionen und, nach der Verdünnung mit 116,4 Teilen Wasser, mit 341,3 Teilen der Natriumhydroxyd-Lösung (2,56 Mol) versetzt wird. Man erhält 1 000 Teile einer hellgelben, gelartigen, klaren, wässrigen Lösung, die 28 % eines Oligomers enthält, das etwa 3 Strukturelemente der Formel (1.4), etwa 12 Strukturelemente der Formel (2.2) und Spuren des Strukturelementes der Formel  $-\text{SO}_3\text{Na}$  aufweist.

Verfahren D : Man verfährt wie in Vorschrift A angegeben, setzt jedoch eine Lösung aus 138,3 Teilen Acrylsäure (1,92 Mol), 127,3 Teilen Acrylnitril (2,4 Mol), 34,1 Teilen Acrylamid (0,48 Mol) und 41,6 Teilen der Natriumhydrogensulfit-Lösung (0,16 Mol) in 298,4 Teilen Wasser ein, die mit insgesamt 11,4 Teilen der Ammoniumperoxodisulfat-Lösung in 10 Portionen und, nach der Verdünnung mit 92,9 Teilen Wasser, mit 256 Teilen der Natriumhydroxyd-Lösung (1,92 Mol) versetzt wird. Man erhält 1 000 Teile einer hellgelben, gelartigen, klaren, wässrigen Lösung, die 34 % eines Oligomers enthält, das etwa 3 Strukturelemente der Formel (3.2), etwa 15 Strukturelemente der Formel (1.4), etwa 12 Strukturelemente der Formel (2.2) und Spuren des Strukturelementes der Formel  $-\text{SO}_3\text{Na}$  aufweist.

Vorschrift E : Man verfährt wie in Vorschrift A angegeben, setzt jedoch eine Emulsion aus 211 Teilen Acrylsäure (2,92 Mol), 141,5 Teilen Vinylacetat (1,64 Mol) und 43 Teilen der 40 %-igen Natriumhydrogensulfitlösung (0,165 Mol) in 80 ml Wasser ein, die bei 50 °C mit insgesamt 1,5 Teilen Ammoniumperoxodisulfat in 25 ml Wasser gelöst in 10 Portionen und, nach der Verdünnung mit 155 Teilen Wasser, mit 320 Teilen der Natriumhydroxydlösung (2,4 Mol) versetzt wird. Man erhält 1 000 Teile einer hellgelben, gelartigen wässrigen Lösung, die 40 % eines Oligomers enthält, das etwa 10 Strukturelemente der Formel (1.3), worin  $X_4-\text{COOCH}_3$  und  $Z_4$  Wasserstoff bedeuten, etwa 18 Strukturelemente der Formel (2.2) und Spuren des Strukturelementes der Formel  $-\text{SO}_3\text{Na}$  aufweist.

Vorschrift F : 171 Teile Wasser, zuerst 74,9 Teile Acrylnitril (1,41 Mol), dann 101,7 Teile Acrylsäure (1,41 Mol) und schliesslich 24,3 Teile einer 40 %igen, wässrigen Natriumhydrogensulfit-Lösung (0,93 Mol) werden vorgelegt. Nun wird eine Lösung von 0,6 Teilen Ammoniumperoxodisulfat in 6 Teilen Wasser innerhalb von 5 bis 8 Stunden zum Reaktionsgemisch so zudosiert, dass die Temperatur nicht über 45 °C steigt. Nach beendeter Katalysatorzugabe werden 60 Teile Wasser zugegeben und das Reaktionsgemisch während 5 Stunden bei 75 °C gehalten.

Anschliessend werden dem Reaktionsgemisch 146 Teile einer 30 %igen, wässrigen Natriumhydroxydlösung innerhalb von etwa 1,5 Stunden so zugegeben, dass die Temperatur nicht über 50 °C steigt. Nun wird das Reaktionsgemisch auf Rückflusstemperatur (98-100 °C) geheizt und unter einem vermindertem Druck von - 0,8 bis - 1,0 bar während etwa 8 Stunden auf Rückflusstemperatur gehalten, bis eine Probe des Reaktionsgemisches weniger als 100 ppm unumgesetztes Acrylnitril aufweist. Anschliessend wird das Reaktionsgemisch auf 20 °C abgekühlt und durch portionsweise Zugabe von insgesamt ca. 22 Teilen einer 30 %igen, wässrigen Natriumhydroxydlösung auf den pH-Wert von 6,1 bis 6,3 gestellt. Man erhält ca. 600 Teile einer klaren, leicht gelblichen Lösung, die 33 bis 34 % eines Oligomers enthält, das je 25 bis 30 Strukturelemente der Formeln (1.4) und (2.2) aufweist.

Vorschrift G : Man verfährt wie in Vorschrift A angegeben, setzt jedoch eine Lösung aus 128,4 Teilen Acrylsäure (1,78 Mol), 144,2 Teilen Methacrylsäurehydroxypropylester (1 Mol) und 47,4 Teilen einer 25 %igen, wässrigen Kaliumhydrogensulfit-Lösung (0,1 Mol) in 100 Teilen Wasser ein, die mit insgesamt 10 Teilen der Ammoniumperoxodisulfat-Lösung in 10 Portionen bei 60 °C und, nach der Verdünnung mit 351,5 Teilen Wasser, mit 218,5 Teilen der Natriumhydroxyd-Lösung (1,63 Mol) versetzt wird. Man erhält 1 000 Teile einer leicht gelblichen, gelartigen, klaren, wässrigen Lösung, die 31 % eines Oligomers enthält, das etwa 12 Strukturelemente der Formel (1.3), worin  $X_4-\text{COOC}_3\text{H}_6\text{OH}$  und  $Z_4$  Methyl bedeuten, etwa 22 Strukturelemente der Formel (2.2) und Spuren des Strukturelementes der Formel  $-\text{SO}_3\text{Na}$  aufweist.

Vorschrift H : Man verfährt wie in Vorschrift A angegeben, setzt jedoch eine Lösung aus 73,6 Teilen Acrylsäure-2-äthoxyäthylester (0,51 Mol), 93,8 Teilen Acrylsäure (1,30 Mol) und 33,6 Teilen einer 25 %igen, wässrigen Kaliumhydrogensulfit-Lösung (0,07 Mol) in 60 Teilen Wasser ein, die mit insgesamt 5 Teilen der Ammoniumperoxodisulfat-Lösung in 5 Portionen bei 60 °C und, nach der Verdünnung mit 565,8 Teilen Wasser, mit 168,2 Teilen der Natriumhydroxyd-Lösung (1,26 Mol) versetzt wird.

Man erhält 1 000 Teile einer klaren, wässrigen Lösung, die 20 % eines Oligomers enthält, das etwa 7,3 Strukturelemente der Formel (1), worin  $X_1-\text{COOR}_1$ ,  $R_1$  2-Aethoxyäthyl und  $Z_1$  Wasserstoff bedeuten, etwa 18,5 Strukturelemente der Formel (2.2) und Spuren des Strukturelementes der Formel  $-\text{SO}_3\text{Na}$  aufweist.

Vorschrift I : Man verfährt wie in Vorschrift A angegeben, setzt jedoch eine Lösung aus 130,7 Teilen Acrylsäure (1,81 Mol), 120,3 Teilen Acrylnitril (2,26 Mol), 26,3 Teilen Allylalkohol (0,40 Mol) und 72,6 Teilen einer 25 %igen, wässrigen Kaliumhydrogensulfit-Lösung (0,15 Mol) in 283,5 Teilen Wasserein, die mit insgesamt 37,8 Teilen einer Ammoniumperoxodisulfat-Lösung in 5 Portionen und, nach der Verdünnung mit 87 Teilen Wasser, mit 241,8 Teilen der Natriumhydroxyd-Lösung (1,81 Mol) versetzt wird. Man erhält

1 000 Teile einer hellgelben, gelartigen, klaren, wässrigen Lösung, die 32 % eines Oligomers enthält, das etwa 2,6 Strukturelemente der Formel (3.1), worin  $Y_4$ — $\text{CH}_2\text{OH}$  und  $Z_5$  Wasserstoff sind, etwa 15 Strukturelemente der Formel (1.4); etwa 12 Strukturelemente der Formel (2.2), und Spuren des Strukturelementes der Formel  $-\text{SO}_3\text{Na}$  aufweist.

5

Vorschrift J: Man verfährt wie in Vorschrift A angegeben, setzt jedoch eine Lösung aus 133 Teilen Acrylsäure (1,84 Mol) 149,4 Teilen Methylacrylsäurehydroxypropylester (1,03 Mol) und 49 Teilen einer 25 %igen, wässrigen Kaliumhydrogensulfid-Lösung (0,10 Mol) in 98,4 Teilen Wasser ein, die mit insgesamt 12,2 Teilen der Ammoniumperoxodisulfat-Lösung in 10 Portionen bei 40 °C und, nach der Verdünnung mit 461,7 Teilen Wasser, mit 96,3 Teilen einer 30 %igen, wässrigen Ammoniak-Lösung (1,7 Mol) versetzt wird. Man erhält 1 000 Teile einer gelblichen, gelartigen, klaren, wässrigen Lösung, die 31 % eines Oligomers enthält, das etwa 10 Strukturelemente der Formel (1.3), worin  $X_4$ — $\text{COOC}_3\text{H}_6\text{OH}$  und  $Z_4$  Methyl bedeuten, etwa 18 Strukturelemente der Formel (2.1), worin  $Z_5$  Wasserstoff,  $Y_3$ — $\text{COOM}_4$  und  $M_4$  ein Ammoniumkation bedeuten und Spuren des Strukturelementes der Formel  $-\text{SO}_3\text{NH}_4$  aufweist.

15

#### Beispiel 1

100 Teile eines auf übliche Art und Weise neutralisierten chromgegerbten Kalbsleders werden mit einer Lösung aus 200 Teilen Wasser und 5 Teilen, berechnet auf Trockensubstanz, des Oligomers gemäss Vorschrift A während 1 1/2 Stunden bei 30 °C nachbehandelt. Nach kurzem Spülen wird das nachbehandelte Leder wie üblich mit 4 bis 6 Teilen eines lichtechten Fettungsmittels auf der Basis von sulfoniertem Spermöl gefettet und anschliessend getrocknet.

Man erhält ein Leder von heller Farbe, ausgezeichneter Lichtechtheit, mit einem weichen vollen Griff und mit einem feinen Narbenbild. Dies trifft auch zu beim Ersatz von 5 Teilen des Oligomers gemäss Vorschrift A durch 5 Teile des Oligomers gemäss Vorschrift F.

25

#### Beispiel 2

100 Teile chromgegerbtes Schafleder werden mit 200 Teilen Wasser von 40 °C versetzt. Hierauf werden zur Flotte 10 Teile, berechnet auf Trockensubstanz, eines Oligomers gemäss Vorschrift B hinzugefügt und während 2 Stunden bei 40 °C auf das Leder einwirken gelassen. Nach dem Spülen wird das behandelte Leder mit ca. 5 Teilen eines üblichen Fettungsmittels gefettet und anschliessend getrocknet. Man erhält ein volles, geschmeidiges Leder mit einem geschlossenen, fest haftendem Narben. Dies trifft auch zu beim Ersatz von 10 Teilen des Oligomers gemäss Vorschrift B durch 10 Teile des Oligomers gemäss Vorschrift C.

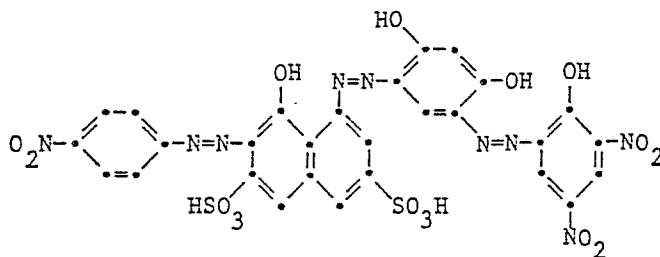
35

#### Beispiel 3

100 g chromgares, gefalztes Rindsleder wird im Fass in 200 Teilen Flotte auf bekannte Weise soweit neutralisiert, dass der pH-Wert des Leders im Schnitt unter 4 bleibt. Anschliessend wird das Bad mit 6 Teilen, berechnet auf Trockensubstanz, des Terpolymers gemäss Vorschrift D versetzt und das neutralisierte Leder während 2 Stunden bei 45 °C behandelt. In frischer Flotte (300 Teile), enthaltend 1 Teil Farbstoff der Formel

40

45



50

wird das Leder bei 60 °C während 30 Minuten gefärbt. Nach dem Absäuern mit 1 Teil 85 %iger Ameisensäure während 30 Minuten bei 50 °C werden in das ausgezogene Färbebad 3 Teile sulfatiertes Klauenöl gegeben und das Rindsleder während 60 Minuten bei 60 °C gefettet. Das Leder wird nun ausgereckt und getrocknet. Nach dem Stollen erhält man ein Leder von guter Fülle mit weichem Griff, kompakten, feinem Narben und egalere, intensiver brauner Färbung. Dies trifft auch zu beim Ersatz von 6 Teilen des Terpolymers gemäss Vorschrift D durch 6 Teile des Terpolymers gemäss Vorschrift E, durch 6 Teile des Copolymers gemäss Vorschrift G, durch 6 Teile des Copolymers gemäss Vorschrift H, durch 6 Teile des Terpolymers gemäss Vorschrift I oder durch 6 Teile des Copolymers gemäss Vorschrift J.

60

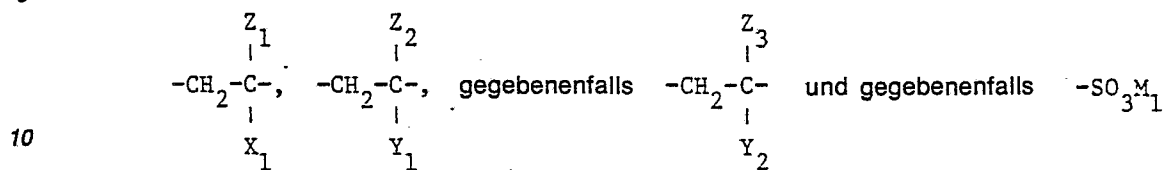
#### Patentansprüche

1. Verfahren zum Nachgerben von chromgegerbtem, gegebenenfalls gefärbtem Leder, bei welchem

65

man das Leder mit einer wässrigen Lösung behandelt, die als Gerbstoff eine Acrylverbindung enthält, dadurch gekennzeichnet, dass man als Gerbstoff ein Oligomer verwendet, dessen durchschnittliches Molekulargewicht höchstens 14 000 beträgt, wobei das Oligomer unter Einsatz von Sulfiten oder Hydrogensulfiten hergestellt worden ist und Strukturelemente der Formeln

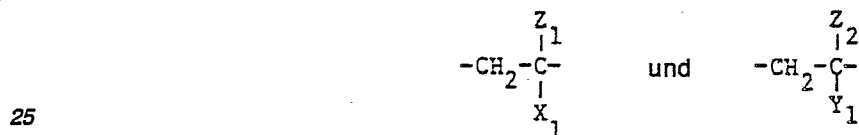
5



aufweist, worin  $X_1$ —CN, —COOR<sub>1</sub>, —OOCR<sub>2</sub> oder —CONHR<sub>3</sub>,  $Y_1$ —COOH oder —COOM<sub>2</sub>,  $Y_2$ —CONH<sub>2</sub>, —CH<sub>2</sub>OH, —OCH<sub>3</sub> oder —OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>,  $Z_1$ ,  $Z_2$  und  $Z_3$  je Wasserstoff, Methyl oder Aethyl,  $M_1$  und  $M_2$  je ein Amin-, Ammonium- oder Alkalimetall-Kation und  $R_1$ ,  $R_2$  und  $R_3$  je Alkyl, Hydroxyalkyl oder Alkoxyalkyl mit insgesamt höchstens 8 Kohlenstoffatomen bedeuten, und das behandelte Leder fettet und trocknet, wobei vor oder nach dem Fetten das behandelte Leder gegebenenfalls noch gefärbt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Gerbstoff ein Oligomer verwendet, welches je 2 bis 75 Strukturelemente der Formeln

20



und 0 bis 25 Strukturelemente der Formel

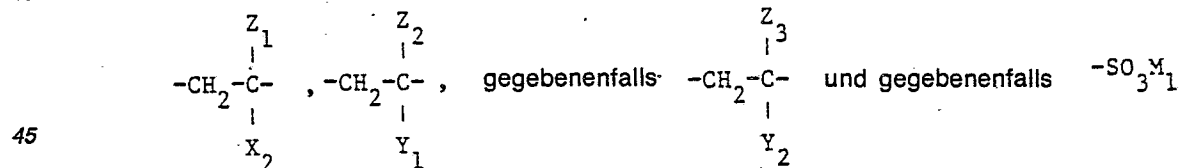
30



aufweist, worin  $X_1$ ,  $Y_1$ ,  $Y_2$ ,  $Z_1$ ,  $Z_2$  und  $Z_3$  je die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Gerbstoff ein Oligomer verwendet, welches Strukturelemente der Formeln

40



aufweist, worin  $X_2$ —CN, —COOR<sub>4</sub>, —OOCR<sub>5</sub> oder —CONHR<sub>6</sub>,  $R_4$  Alkyl, Hydroxyalkyl oder Methoxyalkyl mit insgesamt höchstens 4 Kohlenstoffatomen,  $R_5$  Methyl oder Aethyl und  $R_6$  Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder Hydroxyalkyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen bedeuten und  $M_1$ ,  $Y_1$ ,  $Y_2$ ,  $Z_1$ ,  $Z_2$  und  $Z_3$  je die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass man als Gerbstoff ein Oligomer verwendet, welches Strukturelemente der Formeln

55



aufweist, worin  $X_3$ —CN, —COOCH<sub>3</sub>, —COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, —COOC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH, —COOC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>OH, —COOC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>3</sub>, —OOCCH<sub>3</sub>, —OOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, —CONHCH<sub>3</sub>, —CONHC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, —CONHCH<sub>2</sub>OH, —CONHC<sub>3</sub>H<sub>7</sub> oder —CONHC<sub>8</sub>H<sub>17</sub> bedeutet und  $M_1$ ,  $Y_1$ ,  $Y_2$ ,  $Z_1$ ,  $Z_2$  und  $Z_3$  je die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben.

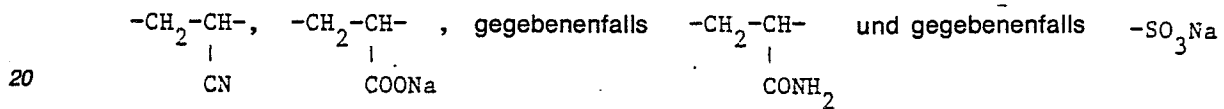
65

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass man als Gerbstoff ein Oligomer verwendet, welches Strukturelemente der Formeln



10 aufweist, worin  $\text{X}_4-\text{CN}$ ,  $-\text{COOCH}_3$ ,  $-\text{COOC}_2\text{H}_5$ ,  $-\text{COOC}_2\text{H}_4\text{OH}$ ,  $-\text{COOC}_3\text{H}_6\text{OH}$ ,  $-\text{OOCCH}_3$ ,  $-\text{OOC}_2\text{H}_5$ ,  $-\text{CONHCH}_3$ ,  $-\text{CONHC}_2\text{H}_5$ ,  $-\text{CONHC}_3\text{H}_7$  und  $-\text{CONHC}_8\text{H}_{17}$ ,  $\text{Y}_3-\text{COOH}$  oder  $-\text{COOM}_4$ ,  $\text{Y}_4-\text{CONH}_2$ ,  $-\text{CH}_2\text{OH}$  oder  $-\text{OCH}_3$ ,  $\text{M}_3$  und  $\text{M}_4$  je ein Natrium-, Kalium- oder Ammoniumkation und  $\text{Z}_4$ ,  $\text{Z}_5$  und  $\text{Z}_6$  je Wasserstoff oder Methyl bedeuten.

15 6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass man als Gerbstoff ein Oligomer verwendet, welches Strukturelemente der Formeln



aufweist.

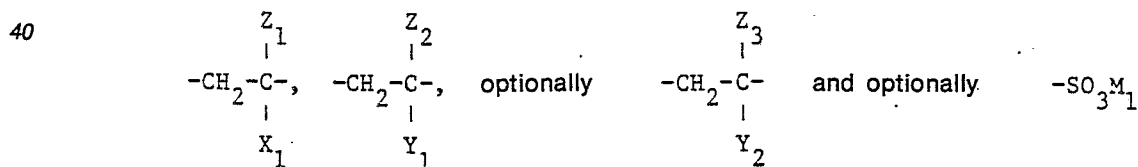
25 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man auf 100 Gewichtsteile Leder 2 bis 50 Gewichtsteile, bezogen auf Trockensubstanz, des Oligomeren als Gerbstoff einsetzt.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man das Leder mit der wässrigen Lösung, die das Oligomer als Gerbstoff enthält, während 1 bis 4 Stunden bei 10 bis 50 °C behandelt und das so behandelte Leder entweder spült, fettet und trocknet oder färbt, fettet und trocknet.

30

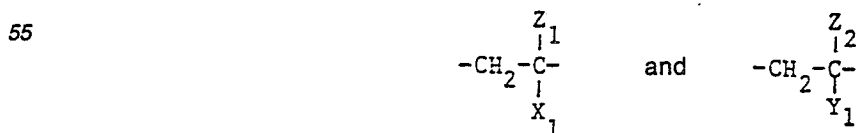
### Claims

35 1. A process for retanning chrome-tanned dyed or undyed leather, in which said leather is treated with an aqueous solution that contains an acrylic compound as tanning agent, which process comprises using as tanning agent an oligomer having a maximum molecular weight of not more than 14,000, and which has been prepared by using sulfites or hydrogen sulfites and which contains structural units of the formulae



45 wherein  $\text{X}_1$  is  $-\text{CN}$ ,  $-\text{COOR}_1$ ,  $-\text{OOCR}_2$  or  $-\text{CONHR}_3$ ,  $\text{Y}_1$  is  $-\text{COOH}$  or  $-\text{COOM}_2$ ,  $\text{Y}_2$  is  $-\text{CONH}_2$ ,  $-\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $-\text{OCH}_3$  or  $-\text{OC}_2\text{H}_5$ , each of  $\text{Z}_1$ ,  $\text{Z}_2$  and  $\text{Z}_3$  is hydrogen, methyl or ethyl, each of  $\text{M}_1$  and  $\text{M}_2$  is an amine cation, an ammonium cation or an alkali metal cation, and each of  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  and  $\text{R}_3$  is alkyl, hydroxyalkyl or alkoxyalkyl containing a total of not more than 8 carbon atoms, fatliquoring the treated leather an drying it, and, if appropriate, additionally dyeing said treated leather before or after it has been fatliquored.

50 2. A process according to claim 1, which comprises using as tanning agent an oligomer which contains 2 to 75 structural units of each of the formulae

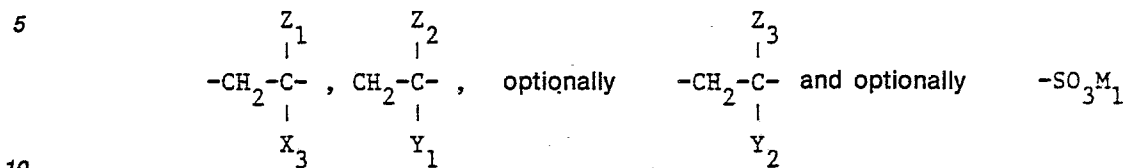


60 and 0 to 25 structural units of the formula



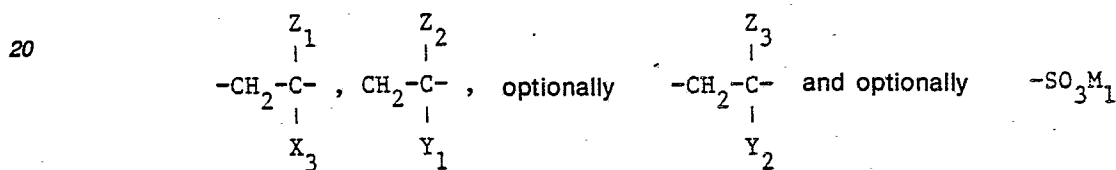
wherein X<sub>1</sub>, Y<sub>1</sub>, Y<sub>2</sub>, Z<sub>1</sub>, Z<sub>2</sub> and Z<sub>3</sub> each have the meanings assigned to them in claim 1.

3. A process according to claim 1, which comprises using as tanning agent an oligomer which contains structural units of the formulae



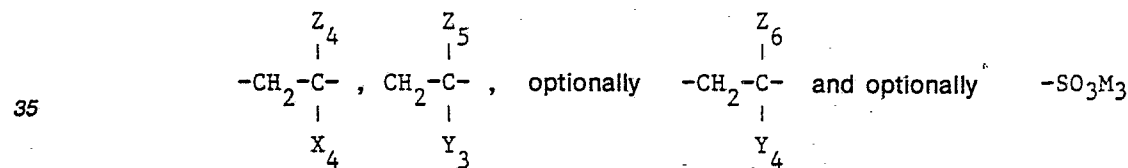
wherein X<sub>2</sub> is —CN, —COOR<sub>4</sub>, —OOCR<sub>5</sub> or —CONHR<sub>6</sub>, R<sub>4</sub> is alkyl, hydroxyalkyl or methoxyalkyl containing altogether at most 4 carbon atoms, R<sub>5</sub> is methyl or ethyl, R<sub>6</sub> is alkyl of 1 to 8 carbon atoms or hydroxyalkyl of 1 or 2 carbon atoms, and M<sub>1</sub>, Y<sub>1</sub>, Y<sub>2</sub>, Z<sub>1</sub>, Z<sub>2</sub> and Z<sub>3</sub> each have the meanings assigned to them in claim 1.

4. A process according to claim 3, which comprises using as tanning agent an oligomer which contains structural units of the formulae



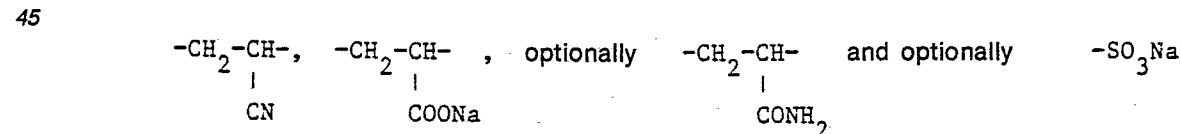
wherein X<sub>3</sub> is —CN, —COOCH<sub>3</sub>, —COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, —COOC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH, —COOC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>OH, —COOC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>3</sub>, —OOCCH<sub>3</sub>, —OOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, —CONHCH<sub>3</sub>, —CONHC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, —CONHCH<sub>2</sub>OH, —CONHC<sub>3</sub>H<sub>7</sub> or —CONHC<sub>8</sub>H<sub>17</sub>, and M<sub>1</sub>, Y<sub>1</sub>, Z<sub>1</sub>, Z<sub>2</sub> and Z<sub>3</sub> each have meanings assigned to them in claim 1.

5. A process according to claim 4, which comprises using as tanning agent an oligomer which contains structural units of the formulae



wherein X<sub>4</sub> is —CN, —COOCH<sub>3</sub>, —COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, —COOC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH, —COOC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>OH, —COCCH<sub>3</sub>, —OOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, —CONHCH<sub>3</sub>, —CONHC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, —CONHC<sub>3</sub>H<sub>7</sub> and —CONHC<sub>8</sub>H<sub>17</sub>, Y<sub>3</sub> is —COOH or —COOM<sub>4</sub>, Y<sub>4</sub> is —CONH<sub>2</sub>, —CH<sub>2</sub>OH or —CCH<sub>3</sub>, each of M<sub>3</sub> and M<sub>4</sub> is a sodium cation, potassium cation or ammonium cation, and each of Z<sub>4</sub>, Z<sub>5</sub> and Z<sub>6</sub> is hydrogen or methyl.

6. A process according to claim 5, which comprises using as tanning agent an oligomer which contains structural units of the formulae



7. A process according to any one of claims 1 to 6, wherein 2 to 50 parts by weight, based on solids content, of oligomer as tanning agent are used per 100 parts by weight of leather.

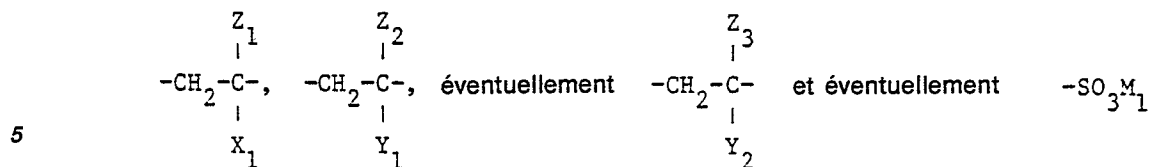
8. A process according to any one of claims 1 to 7, which comprises treating the leather for 1 to 4 hours at 10° to 50 °C with the aqueous solution containing the oligomer as tanning agent, and either rinsing the so treated leather, and fatliquoring and drying it, or dyeing the so treated leather, and fatliquoring and drying it.

### Revendications

60

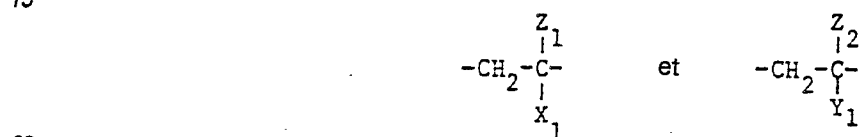
1. Procédé pour le retannage de cuir tanné au chrome, éventuellement teint, dans lequel on traite le cuir avec une solution aqueuse qui contient en tant que matière tannante un composé acrylique, caractérisé en ce qu'on utilise en tant que matière tannante un oligomère dont la masse moléculaire moyenne est au plus égale à 14 000, l'oligomère ayant été préparé par utilisation de sulfites ou

65 d'hydrogénosulfites, et présentant des éléments structuraux de formules

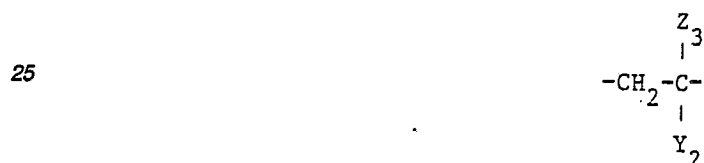


10 dans lesquelles  $X_1$  est  $-CN$ ,  $-COOR_1$ ,  $-OOCR_2$  ou  $-CONHR_3$ ,  $Y_1$  est  $-COOH$  ou  $-COOM_2$ ;  $Y_2$  est  $-CONH_2$ ,  $-CH_2OH$ ,  $-OCH_3$  ou  $-OC_2H_5$ ;  $Z_1$ ,  $Z_2$  et  $Z_3$  sont chacun l'hydrogène, le radical méthyle ou éthyle;  $M_1$  et  $M_2$  sont chacun un cation amine, ammonium ou métal alcalin, et  $R_1$ ,  $R_2$  et  $R_3$  sont chacun un radical alkyle, hydroxyalkyle ou alcoxyalkyle ayant en tout au plus 8 atomes de carbone, et que le cuir traité est graissé et séché, le cuir traité étant encore éventuellement teint avant ou après le graissage.

15 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on utilise en tant que matière tannante un oligomère qui contient 2 à 75 de chacun des éléments structuraux de formules



et 0 à 25 éléments structuraux de formule



30 dans lesquelles  $X_1$ ,  $Y_1$ ,  $Y_2$ ,  $Z_1$ ,  $Z_2$  et  $Z_3$  ont chacun signification donnée dans la revendication 1.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on utilise en tant que matière tannante un oligomère contenant des éléments structuraux de formules



45 dans lesquelles  $X_2$  est  $-CN$ ,  $-COOR_4$ ,  $-OOCR_5$  ou  $-CONHR_6$ ;  $R_4$  est un radical alkyle, hydroxyalkyle ou méthoxyalkyle ayant en tout au plus 4 atomes de carbone;  $R_5$  est le radical méthyle ou éthyle, et  $R_6$  est un radical alkyle ayant de 1 à 8 atomes de carbone ou hydroxyalkyle ayant 1 ou 2 atomes de carbone, et  $M_1$ ,  $Y_1$ ,  $Y_2$ ,  $Z_1$ ,  $Z_2$  et  $Z_3$  ont chacun les significations données dans la revendication 1.

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce qu'on utilise en tant que matière tannante un oligomère contenant des éléments structuraux de formules



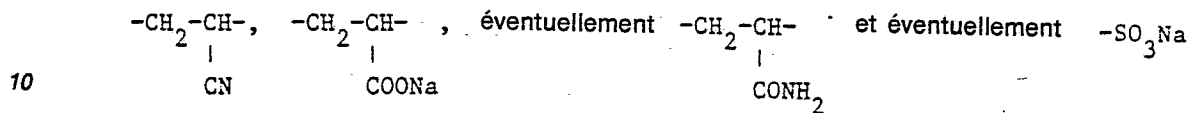
55 dans lesquelles  $X_3$  est  $-CN$ ,  $-COOCH_3$ ,  $-COOC_2H_5$ ,  $-COOC_2H_4OH$ ,  $-COOC_3H_6OH$ ,  $-COOC_2H_4O-CH_3$ ,  $-OOCCH_3$ ,  $-OOC_2H_5$ ,  $-CONHCH_3$ ,  $-CONHC_2H_5$ ,  $-CONHCH_2OH$ ,  $-CONHC_3H_7$  ou  $-CONHC_3H_{17}$  et  $M_1$ ,  $Y_1$ ,  $Y_2$ ,  $Z_1$ ,  $Z_2$  et  $Z_3$  ont chacun les significations données dans la revendication 1.

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce qu'on utilise en tant que matière tannante un oligomère contenant des éléments structuraux de formules



dans lesquelles  $X_4$  est  $-\text{CN}$ ,  $-\text{COOCH}_3$ ,  $-\text{COOC}_2\text{H}_5$ ,  $-\text{COOC}_2\text{H}_4\text{OH}$ ,  $-\text{COOC}_3\text{H}_6\text{OH}$ ,  $-\text{OOCCH}_3$ ,  $-\text{OOC}_2\text{H}_5$ ,  $-\text{CONHCH}_3$ ,  $-\text{CONHC}_2\text{H}_5$ ,  $-\text{CONHC}_3\text{H}_7$  et  $-\text{CONHC}_8\text{H}_{17}$ ;  $Y_3$  est  $-\text{COOH}$  ou  $-\text{COOM}_4$ ;  $Y_4$  est  $-\text{CONH}_2$ ,  $-\text{CH}_2\text{OH}$  ou  $-\text{OCH}_3$ ;  $M_3$  et  $M_4$  sont chacun un cation sodium, potassium ou ammonium, et  $Z_4$ ,  $Z_5$  et  $Z_6$  sont chacun l'hydrogène ou le radical méthyle.

5 6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'on utilise en tant que matière tannante un oligomère qui contient des éléments structuraux de formules



15 7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'on utilise en tant que matière tannante sur 100 parties en poids de cuir, 2 à 50 parties en poids, sur la base de l'extrait sec, de l'oligomère.

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le cuir est traité pendant 1 à 4 heures à 10 à 50 °C par la solution aqueuse contenant l'oligomère en tant que matière tannante, et que le cuir ainsi traité ou bien est rincé, graissé et séché, ou bien est teint, graissé et séché.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65