

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 243 788 B1**

12

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

- 45 Veröffentlichungstag der Patentschrift: **22.09.93** 51 Int. Cl.⁵: **C14C 9/00**
- 21 Anmeldenummer: **87105532.3**
- 22 Anmeldetag: **14.04.87**

Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

54 **Lederbehandlungsmittel.**

30 Priorität: **26.04.86 DE 3614280**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
04.11.87 Patentblatt 87/45

45 Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
22.09.93 Patentblatt 93/38

64 Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB LI

56 Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 209 780
FR-A- 2 354 383
US-A- 3 334 960

73 Patentinhaber: **BAYER AG**

D-51368 Leverkusen(DE)

72 Erfinder: **Träubel, Harro, Dr.**
Dresdener Strasse 14
D-5090 Leverkusen 1(DE)
Erfinder: **Woynar, Helmut, Dr.**
Ahornweg 7
D-4047 Dormagen(DE)
Erfinder: **Müller, Hans Werner**
Lohnskotterweg 4
D-5000 Köln 80(DE)

EP 0 243 788 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

Gegenstand der Erfindung sind Lederbehandlungsmittel, die eine Mischung aus

a) 2-98 Gew.-% eines aminogruppenfreien Adduktes mit einem Molegewicht von 500-50.000
 5 eines Alkylenoxides an eine eine oder mehrere Hydroxygruppen enthaltende aliphatische
 Verbindung und

b) 98-2 Gew.-% eines Carboxylgruppen oder deren Salze enthaltenden Reaktionsproduktes mit einem
 10 Molgewicht von 170-20.000 aus
 einer mindestens zwei Carboxylgruppen oder deren Anhydride enthaltenden aliphatischen, cycloaliphatischen
 oder aromatischen Verbindung

und einer mindestens zwei Hydroxy- und/oder primäre oder sekundäre Aminogruppen und gegebenenfalls
 Ether- oder tertiäre Aminogruppen enthaltenden aliphatischen oder cycloaliphatischen Verbindung
 enthalten, ihre Verwendung sowie Leder, die durch Behandlung mit diesen Mitteln erhalten wurden.

Die erfindungsgemäßen Lederbehandlungsmittel enthalten die Komponenten a) und b) vorzugsweise im
 15 Gewichtsverhältnis 95:5 bis 5:95. Sie werden als Lösung, Emulsion oder Dispersion, bevorzugt als wäßrige
 Lösung eingesetzt. Der pH-Wert der wäßrigen Lösungen liegt dabei zwischen 3 und 9, bevorzugt zwischen
 5 und 8.

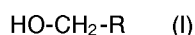
Die Gesamtkonzentration von a) und b) in den Lederbehandlungsmitteln liegt beispielsweise bei 15-60
 20 Gew.-%, bevorzugt bei 30-60 Gew.-%.

Die Komponenten a) besitzen bevorzugt ein Molgewicht von 500-10.000.

Die Komponenten b) besitzen insbesondere ein Molgewicht von 300-10.000.

Eine bevorzugte Mischung enthält als Komponente

a) ein Addukt von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an eine Verbindung der Formel

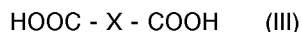


mit

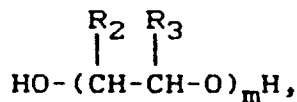
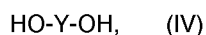
R = H, geradkettig oder verzweigtes, gegebenenfalls durch 1-5 OH-Gruppen substituiertes C₁-C₅-
 30 Alkyl

und als Komponente

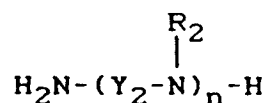
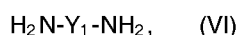
b) ein Reaktionsprodukt einer Säure der Formel



35 mit X = C₁-C₃-Alkylen, -CH=CH-, Cyclohexylen oder gegebenenfalls durch COOH oder Cl substituier-
 tes Phenylen,
 oder ihrer Anhydride und einer Verbindung der Formel

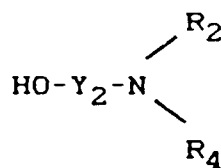


45 (V)



55 (VII)

oder

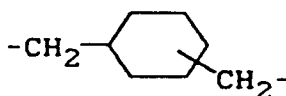


(VIII)

10 mit

Y = geradkettiges oder verzweigtes, gegebenenfalls durch 1-4 OH-Gruppen substituiertes C₂-C₈-Alkylen oder

15



20

Y₁ = C₂-C₆-Alkylen, gegebenenfalls durch Methyl substituiertes Cyclohexylen,

Y₂ = Ethylen, 1,2- oder 1,3-Propylen,

R₂, R₃ = H, CH₃,

R₄ = H, -Y₂-OH,

m = 3-13, insbesondere einen Mittelwert von 8,

25

n = 2, 3 oder 4.

Eine besonders bevorzugte Mischung enthält als Komponente

a) das Addukt eines Alkylenoxides an einen Alkohol der Formel (I) und als Komponente

b) ein Reaktionsprodukt aus Maleinsäure oder Phthalsäure oder deren Anhydriden und einem Alkohol der Formel (V).

30

Die Komponenten a) werden hergestellt durch Addition von Ethylen- und/oder Propylenoxid an geeignete Starter. Als solche hydroxyfunktionellen Startkomponenten können beispielsweise eingesetzt werden: Wasser; Monoalkohole wie Methanol, Ethanol, Butanol; Dirole wie Ethylenglykol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,4- und 3,6-Dianhydrosorbit, 4,4'-Dihydroxydiphenylpropan; Triole wie Glycerin, Trimethylolethan, Trimethylolpropan; höhere Polyole wie Pentaerythrit, Sorbit, Mannit, Formit,

35

Formose, Sucrose; Phenol und Alkylphenole wie Nonylphenol.

Bevorzugt werden solche Verbindungen a), die bei 20 °C zu mehr als 1 g/l wasserlöslich sind.

Die Komponenten b) werden durch Umsetzung von mehrwertigen Carbonsäuren mit mehrwertigen Alkoholen, Aminen und Aminoalkoholen zu Oligo-ester-amid-carbonsäuren erhalten. Die Carbonsäuren können in Form ihrer Anhydride eingesetzt werden.

40

Als Beispiele für Carbonsäuren seien genannt: Bernsteinsäure, Adipinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Phthalsäure, Tetrahydrophthalsäure, Hexahydrophthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Tetrachlorphthalsäure, Glutarsäure, Maleinsäure, Fumarsäure.

Als Beispiele für mehrwertige Alkohole seien genannt: Ethylenglykol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 2,3-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,8-Octandiol, Neopentylglykol, 1,4-Bis-[hydroxymethyl]-cyclohexan, 2-Methyl-1,3-propandiol, Glycerin, Trimethylolpropan, 1,2,6-Hexantriol, 1,2,4-Butantriol, Trimethylolethan, Pentaerythrit, Chinit, Mannit, Sorbit, Formit, Methylglykosid, ferner insbesondere Oligoethylenglykole und Oligopropylenglykole.

45

Als Beispiele für mehrwertige Amine seien genannt: Ethylendiamin, 1,2-Propylendiamin, 1,3-Propylendiamin, 1,6-Hexamethylendiamin, 1-Amino-3-aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexan, 1,4-Diaminocyclohexan, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Dipropylentriamin, Tripropylentetramin.

50

Als Beispiele für Aminoalkohole seien genannt: Ethanolamin, Diethanolamin, N-Methyl-ethanolamin, N-Methyl-diethanolamin, Isopropanolamin, Diisopropanolamin, N-Methylisopropanolamin, N-Methyl-diisopropanolamin.

55

Bei der Färbung von Leder gibt es häufig das Problem, daß der Farbstoff innerhalb der zur Verfügung stehenden Zeit nicht genügend tief in das Innere des Leders eindringt. Eine Abhilfe kann darin bestehen, daß man die Färbung in Gegenwart von wäßrigen Ammoniak bei pH-werten bis zu 9 durchführt. Der Lederfärbung mit Ammoniak als Penetrationshilfsmittel sind jedoch Grenzen gesetzt. Ammoniak entweicht bei den bei der Färberei üblichen Temperaturen von über 40 °C sehr leicht, kann Schwierigkeiten beim

späteren Absäuern bewirken und dazu führen, daß enwesende Fettungsmittel bzw. Nachgerbstoffe wieder aus den Leder extrahiert werden.

Andererseits werden in der Literatur (G. Otto, " Das Färben des Leders", Darmstadt 1962) kationische Hilfsmittel beschrieben. Dabei handelt es sich entweder um langkettige quaternäre Ammoniumsalze oder um Kondensate von Fettsäuren mit Triethanolamin. Auch Ethylenoxid-Addukte an Fettsäureamide, Fettsäuren oder Fettsäurealkohole werden in der Färberei als Egalisierhilfsmittel eingesetzt (G.Otto, S. 94).

Die DE-AS 2 856 628 beschreibt Ethylenoxid-Addukte an Alkylamine mit 8-20 C-Atomen als Egalisierer und Penetrationshilfsmittel für Farbstoffe.

Die DE-AS 2 539 671 zeigt ebenfalls, daß C₄₋₂₂-Alkylamine mit Hydroxyethylendgruppen Färbungen egalisieren. Ein Alkylamin mit vorzugsweise mehr als 12 C-Atomen in der Alkylgruppe sowie mit Hydroxyethylgruppen wird als Färbereihilfsmittel in der GB-PS 705 335 beschrieben,

Nichtionische Additionsprodukte von Ethylenoxid werden zusammen mit ethoxylierten C₁₀₋₂₂-Fettaminen als oberflächenaktive Färbereihilfsmittel für Stickstoff enthaltende Substrate wie beispielsweise Leder in der US-PS 3 334 960 beschrieben.

Alle diese Produkte zeichnen sich durch eine oft erhebliche oberflächenaktive Wirkung aus, die einerseits durch Verminderung der Agglomerationswirkung der Farbstoffe für deren verbesserte Farbausbeute sorgt, andererseits aber dafür verantwortlich ist, daß während der Färbung unerwünschter Schaum gebildet wird, der beim Auftrocknen auf der Lederoberfläche Flecken verursacht. Durch die Anwesenheit der kationischen Gruppen und die gleichzeitige Oberflächenaktivität werden die Farbstoffe in der wäßrigen Flotte stabilisiert. Dadurch werden die Farbstoffe trotz starken Absäuern weniger gut aus der Färbeflotte ausgezogen.

Die FR-A 23 54 383 betrifft ein Verfahren zum Gerben von Leder, wonach als gerberisch aktive Stoffe Ester- und/oder Urethan- und/oder Amidgruppen-haltige Carbonsäuren eingesetzt werden; als Emulgatoren werden u.a. Polyalkylenglykolether von Alkylphenolen (S. 6, vorletzter Absatz) genannt; Alkylenoxid-Addukte an aliphatische Alkohole werden nicht erwähnt. Es wurde erfindungsgemäß festgestellt, daß ein unerwünschtes Schäumen während des Färbvorgangs durch Verwendung von Alkylenoxid-Addukten an aliphatische Alkohole vermieden werden kann. Mischungen, die erfindungsgemäß Alkylenoxid-Addukte an aliphatische Alkohole enthalten, sind Mischungen nach dem Stand der Technik, die Alkylenoxid-Addukte an Phenole enthalten, hinsichtlich der Egalität der Färbungen deutlich überlegen.

Die EP-A-209 780 stellt Stand der Technik im Sinne von Art. 54(3) EPÜ dar. Sie betrifft Mischungen zum Behandeln von Leder, die Carboxylgruppenhaltige Verbindungen und Aminogruppen-haltige Alkylenoxid-Addukte an aliphatische Alkohole enthalten .

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß die erfindungsgemäßen Mischungen diese Nachteile nicht zeigen. Sie bewirken ein tiefes Eindringen des Farbstoffs in das Leder und gleichzeitig eine hohe Farbstärke an der Oberfläche und eine ausgezeichnete Auszehrung der Färbeflotte.

Das Verfahren zur Lederbehandlung mit den neuen Mischungen erfolgt nach bekannten Methoden in Gerbfässern oder Gerbmischern. Die Temperaturen liegen im allgemeinen bei 10-90 °C, vorzugsweise bei 30-60 °C. Die wäßrigen Behandlungslotten enthalten insgesamt 0,01-20 Gew.-%, vorzugsweise 0,2-2 Gew.-% (bezogen auf das Falzgewicht) der erfindungsgemäßen Mittel.

Die Behandlung kann vor oder gleichzeitig mit dem Färben und auch zusammen mit der Fettung durchgeführt werden.

Vorzugsweise werden die erfindungsgemäßen Produkte zusammen mit dem Farbstoff in Lösung eingesetzt.

Als Farbstoffe sind die zur Lederfärbung üblichen Farbstoffe, die beispielsweise im Colour Index, Bd. 2, 3. Aufl., beschrieben sind, geeignet.

Die Menge des auf das Leder aufgezogenen Farbstoffs und die Farbstoffmenge in der Restflotte wird in den folgenden Beispielen optisch nach dem von H. Träubel und A. Goffin in "Leder und Häutemarkt, Sept. 1985" beschriebenen Test (im folgenden mit "Test A" bezeichnet) bestimmt.

1. Herstellung der Komponenten a)

Alkylenoxid-Addukte werden auf bekannte Weise durch Addition von Oxiranen auf Starteralkoholate und anschließende Neutralisation, Filtration von Salzen und gegebenenfalls Zusatz von Oxidationsinhibitoren hergestellt.

EP 0 243 788 B1

Produkt 1.1.

50 Teile eines Polyetheralkohols auf Basis von Butanol und Ethylenoxid/Propylenoxid im Molverhältnis 1:1, der überwiegend Hydroxyethyl-Endgruppen aufweist, mit einem mittleren Molgewicht von 2240 werden unter Rühren in 50 Tlen Wasser gelöst.

Produkt 1.2.

50 Teile eines Polyetheralkohols auf Basis von Butanol und Ethylenoxid/Propylenoxid im Molverhältnis 1:1 der überwiegend Hydroxyethylendgruppen aufweist, mit einem mittleren Molgewicht von 1870 werden unter Rühren in 50 Teilen Wasser gelöst.

Produkt 1.3.

50 Teile eines Polyetheralkohols auf Basis von Butanol und Ethylenoxid/Propylenoxid in Molverhältnis 1:1, der überwiegend Hydroxyethylendgruppen aufweist, mit einem mittleren Molgewicht 1400 werden unter Rühren in 50 Teilen Wasser gelöst.

Produkt 1.4.

50 Teile eines Polyethertriols auf Basis von Glycerin und Ethylenoxid/Propylenoxid im Molverhältnis 1:1, das überwiegend Hydroxyethyl-Endgruppen aufweist, mit einem mittleren Molgewicht von 4670 werden unter Rühren in 50 Teilen Wasser gelöst.

Produkt 1.5.

50 Teile eines Polyetherpolyols auf Basis von Sorbit und Ethylenoxid/Propylenoxid im Molverhältnis 9:1, das überwiegend Hydroxyethyl-Endgruppen aufweist, mit einem mittleren Molgewicht von 4800 werden unter Rühren in 50 Teilen Wasser gelöst.

2. Herstellung der Komponenten b)

Produkt 2.1.

576 Teile Trimellitsäureanhydrid werden bei 180 °C aufgeschmolzen. Dazu tropft man im Verlauf von 2 Stunden 268 Teile Dipropylenglykol. Anschließend werden im Wasserstrahlvakuum 54 Teile wasser abdestilliert bis die Säurezahl des Produktes 288 mg KOH/g beträgt. Nach Abkühlen auf 100 °C löst man das Produkt in einem Gemisch aus 618 Teilen Wasser und 260 Teilen 25 %igem Ammoniak.

Produkt 2.2.

392 Teile Maleinsäureanhydrid werden bei 160 °C aufgeschmolzen. Dazu tropft man im Verlauf von 2 Stunden 740 Teile eines Oligoethylenglykols mit einem zahlenmittleren Molgewicht von 370. Man rührt noch 2 Stunden bis die Säurezahl des Gemisches 203 beträgt. Nach Abkühlen auf 100 °C löst man das Produkt in einem Gemisch aus 996 Teilen Wasser und 272 Teilen 25 %igem Ammoniak zu einer Lösung mit einem Feststoffgehalt von 50 %.

Produkt 2.3.

592 Teile Phthalsäureanhydrid werden bei 140 °C aufgeschmolzen. Dazu tropft man im Verlauf von 2 Stunden 740 Teile des Oligoethylenglykols wie in Beispiel 2.2. Man rührt noch 2 Stunden bis die Säurezahl des Gemischs 171 beträgt. Nach Abkühlen auf 100 °C löst man das Produkt in einem Gemisch aus 1196 Teilen Wasser und 272 Teilen 25 %igem Ammoniak zu einer Lösung mit einem Feststoffgehalt von 50 %.

Produkt 2.4.

Analog zu 2.1. werden 924 Teile Hexahydrophthalsäureanhydrid und 438 Teile 2,2,4-Trimethylpentandiol-1,3 bei 180 °C bis zu einer Säurezahl von 247 mg KOH/g umgesetzt und in einem

EP 0 243 788 B1

Gemisch aus 768 Teilen Wasser und 269,5 Teilen 25 %igem Ammoniak gelöst.

Produkt 2.5.

- 5 Analog zu 2.4. werden 800 Teile Bernsteinsäureanhydrid und 417 Teile Neopentylglykol bei 120 °C bis zu einer Säurezahl von 373 umgesetzt und in einem Gemisch aus 941 Teilen Wasser und 550 Teilen 25 %igen Ammoniak gelöst.

Produkt 2.6.

10

- 500 Teile Glutarsäureanhydrid werden bei 140 °C vorgelegt und 372,5 Teile 1-Amino-3-aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexan im Verlauf von 2 Stunden unter Rühren zugetropft. Das hochviskose Produkt wird noch 3 Stunden bei 140 °C gerührt bis eine Säurezahl von 282 erreicht ist. Nach Abkühlen wird durch Zugabe eines Gemisches aus 375 Teilen Wasser und 153,6 Teilen Ammoniak eine Lösung mit einem Feststoffgehalt von 50 % eingestellt.

15

3. Herstellung der erfindungsgemäßen Mischungen

- 20 Sie werden durch Mischen der Komponenten a) und b) erhalten. Im einzelnen wurde die in Tab. 1 aufgeführten Zusammensetzungen 3.1.-3.9 hergestellt und geprüft.

25

30

35

40

45

50

55

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50

Tabelle 1

Zusammen- setzung	Komponente a)		Komponente b)		Feststoffgeh. Gew.-Tle.	pH
	Produkt-Nr.	Gew.-Tle.	Produkt-Nr.	Gew.-Tle.		
3.1.	1.2.	10	2.1.	90	50	7,2
3.2.	1.4.	20	2.6.	80	50	7,5
3.3.	1.1.	50	2.3.	50	50	6,7
3.4.	1.2.	25	2.4.	75	50	7,0
3.5.	1.1.	20	2.5.	80	50	6,5
3.6.	1.5	90	2.2.	10	50	6,3
3.7.	1.4.	90	2.3.	10	50	7,0
3.8.	1.3.	75	2.2.	25	50	7,0
3.9.	1.2.	75	2.2	25	50	7,5

55 4. Anwendungsbeispiele

Chromgegerbte Leder (4,0 % Cr₂O₃ bezogen auf 14 % Wasser) werden geteilt und auf verschiedene Arten weiterverarbeitet (Prozentangaben beziehen sich auf das Falzgewicht).

EP 0 243 788 B1

Methode A

Das Leder wird gewaschen, neutralisiert, nachgerberbt und gefärbt nach folgender Rezeptur:

5	Waschen:	300 %	Wasser 40 ° C	10 min
10	Neutralisation:	200 % 0,4 % <u>0,3 %</u>	Wasser 40 ° C Calciumformiat Natriumbicarbonat pH 4,7-5,0, spülen 40 °	45 min
15	Nachgerbung:	200 % 2 %® 2 %® <u>2 %</u>	Wasser 40 ° TANIGAN OS RETINGAN R7 Mimosa pH 4,7-5,0	40 min

Zur Färbung läßt man nach der Nachgerbung die Flotte ab und gibt 300 % Wasser von 50 ° C und 0,5 % der erfindungsgemäßen Mischungen 3.1.-3.9 zu. Nach 15 min werden 1,5 % Direct Brown 80 (C.I. 20210) und 3 % Fettlickergemisch (1) zugesetzt. Nach 40 minütiger Laufzeit erfolgt eine Farbstofffixierung durch 20 minütige Behandlung mit 1 % 85 %iger Ameisensäure (pH 4-4,5).

(1) = Mischung aus
60 Tln. natürlicher und synthetischer Fettsäuren,
30 Tln. unverzweigter chlorierter Kohlenwasserstoffe und
10 Tln. synthetischen Klauenöls.

Das Leder wird wie üblich fertiggestellt. Es besitzt eine zufriedenstellende Stärke der Oberflächenfärbung und eine gute Eindringtiefe des Farbstoffs.

Methode B

Waschen, Neutralisieren und Nachgerben erfolgen wie bei Methode A. Die Färbung wird folgendermaßen durchgeführt.

In der Flotte (300 %, 50 ° C) werden 1,8 % der erfindungsgemäßen Mischungen 3.1.-3.9. und 1,5 % des Farbstoffes Direct Brown 80 (= C.I. 20210) unmittelbar nacheinander in beliebiger Reihenfolge gegeben. Die Laufzeit beträgt 40 min. Fettung und Absäuern erfolgen wie bei Methode A.

Es werden ebenfalls Leder mit hoher bis sehr hoher Farbstärke sowie eine gute Eindringtiefe des Farbstoffs erzielt.

Methode C

Nach Waschen und Neutralisation analog Methode A wird das Leder ohne Nachgerbung zunächst mit 0,8 % der erfindungsgemäßen Mischung 3.3. bzw. 3.6. 15 min behandelt (300 % Wasser, 50 ° C). Die Färbung erfolgt dann mit 1 % C.I. Acid Black 173 (40 min). Fettung, Farbstofffixierung und Fertigstellung erfolgen wie bei Methode A (Tabelle 2).

Anstelle von C.I. Acid Black 173 können auch C.I. Acid Red 279 und C.I. Acid Brown 429 eingesetzt werden.

Methode D

Das Leder wird wie in Methode C behandelt, zwischen Neutralisation und Färbung wird jedoch eine Nachgerbung wie in Methode A durchgeführt.

EP 0 243 788 B1

Methode E

Wet Blue-Leder wird folgendermaßen behandelt.

5

Waschen:		wie Methode A	
Nachgerbung:	200 % 4 %®	Wasser LEVOTAN K Spülen 40 °	40 min 5 min
Neutralisation:	200 % 0,3 % 0,4 %	Wasser Natriumbicarbonat Calciumformiat Spülen 40 °	45 min 5 min
Nachgerbung:	200 % 2 %® 2 %®	Wasser 40 ° C BAYTIGAN AR LEVOTAN C Spülen 40 °	45 min

10

15

20

Die Behandlung mit dem Mittel 3,3. bzw. 3.6. und die Färbung erfolgen wie in Methode C beschrieben.

Methode F

25

Die Leder werden wie in Methode C gewaschen, neutralisiert und gefärbt, wobei jedoch entweder 1 % C.I. Acid Red 279 (Tabelle 3) oder 1 % C.I. Acid Brown 429 (Tabelle 4) verwendet werden.

Wie in Methode C wird ein Chromauszug hergestellt.

Methode G

30

Die Leder werden wie in Methode D gewaschen, neutralisiert und nachgegerbt und wie in Methode F gefärbt. Anschließend wird der Chromauszug hergestellt.

Methode H

35

Waschen, Nachgerben, Neutralisieren und Nachgerben erfolgen analog Methode E und die Färbung analog Methode F. Anschließend wird wiederum der Chromauszug hergestellt.

Bei den Methoden F-H werden die in den Tabellen 3 und 4 angegebenen Mengen des Mittels 3.3. eingesetzt.

40

Die Bestimmung der Farbstärke auf den nach den Methoden C-H erhaltenen Ledern und der Farbstoffmengen in der Restflotte werden nach "Test A" bestimmt und in Tabellen 2 - 4 aufgeführt. Zur Beurteilung der Eindringtiefe des Farbstoffs wird das Leder in einem Winkel von 10-20 ° C zur Oberfläche aufgeschnitten und das Penetrationsverhalten visuell vergleichend beurteilt.

45

50

55

Tabelle 2

Methode	Hilfs- mittel	Farbstärke der Färbung (%)*	Farbstärke des Chromauszugs (%)	Eindringtiefe des Farbstoffes	
Beispiel 1	C	3.3.	103	3	mäßig
"	C	3.6.	117	3	mäßig
Vergleichs- beispiel 1	C	ohne	100	3	schlecht
Beispiel 3	D	3.3.	20	11	gut
"	D	3.6.	28	7	gut
Vergleichs- beispiel 2	D	ohne	19	5	mäßig
Beispiel 5	E	3.3.	52	3	gut
"	E	3.6.	47	3	gut
Vergleichs- beispiel 3	E	ohne	54	3	mäßig

*) bezogen auf Vergleichsbeispiel 1 = 100 %

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50

Tabelle 4

Beispiel	Methode	Gew.-% 3.3.	Farbstärke der Färbung (%)*	Farbstärke des Chromauszugs (%)	Eindringtiefe des Farbstoffes
15	F	0,5	100	3	mäßig
"	F	0,75	112	3	mäßig
"	F	1,0	120	4	mäßig
Beispiel 18	G	0,5	51	20	sehr gut
"	G	0,75	50	19	gut
"	G	1,0	49	17	gut
Beispiel 21	H	0,5	58	2	sehr gut
"	H	0,75	68	3	gut
"	H	1,0	77	3	mäßig

* bezogen auf Beispiel 15 = 100 %

Patentansprüche

55

1. Mittel zur Behandlung von Leder, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Mischung aus
 - a) 2-98 Gew.-% eines aminogruppenfreien Adduktes mit einem Molgewicht von 500-50.000 eines Alkylenoxides an eine eine oder mehrere Hydroxylgruppen enthaltende aliphatische Verbin-

5 dung und

b) 98-2 Gew.-% eines Carboxylgruppen oder deren Salze enthaltenden Reaktionsproduktes mit einem Molgewicht von 170-20.000 aus

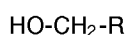
einer mindestens zwei Carboxylgruppen oder deren Anhydride enthaltenden aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Verbindung und

einer mindestens zwei Hydroxy- und/oder primäre oder sekundäre Aminogruppen und gegebenenfalls Ether- und tertiäre Aminogruppen enthaltenden aliphatischen oder cycloaliphatischen Verbindung

enthalten.

10 2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Komponente

a) ein Addukt von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an eine Verbindung der Formel

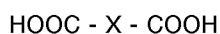


15 mit

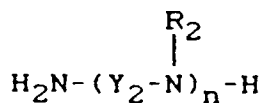
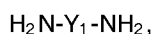
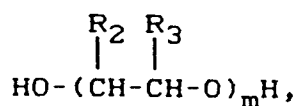
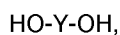
R = H, geradkettig oder verzweigtes, gegebenenfalls durch 1-5 OH-Gruppen substituiertes C₁-C₅-Alkyl

und als Komponente

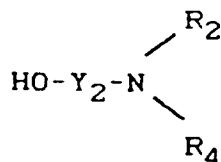
20 b) ein Reaktionsprodukt einer Säure der Formel



mit X = C₁-C₈-Alkylen, -CH=CH-, Cyclohexylen oder gegebenenfalls durch COOH oder Cl substituiertes Phenylen, oder ihrer Anhydride und einer Verbindung der Formel

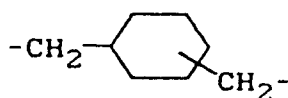


45 oder



50 mit

55 Y = geradkettiges oder verzweigtes, gegebenenfalls durch 1-4 OH-Gruppen substituiertes C₂-C₈-Alkylen oder



5

$Y_1 =$ C₂-C₆-Alkylen, gegebenenfalls durch Methyl substituiertes Cyclohexylen,

$Y_2 =$ Ethylen, 1,2- oder 1,3-Propylen,

$R_2, R_3 =$ H, CH₃,

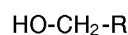
10 $R_4 =$ H, -Y₂-OH,

$m =$ 3-13, insbesondere einen Mittelwert von 8,

$n =$ 2, 3 oder 4,

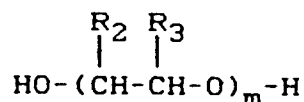
enthalten.

- 15 **3.** Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Komponente a das Addukt eines Alkylenoxides an einen Alkohol der Formel



- 20 und als Komponente b) ein Reaktionsprodukt aus Maleinsäure oder Phthalsäure oder deren Anhydriden und aus einem Alkohol der Formel

25



- 30 worin R, R₂, R₃ und m die in Anspruch 2 angegebene Bedeutung haben, enthalten.

- 4.** Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie Lösungen, Emulsionen oder Dispersionen mit einem Gesamtgehalt von a) und b) von 15-60 Gew.-% darstellen.

35

- 5.** Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie wäßrige Lösungen mit einem Gesamtgehalt von a) und b) von 15-60 Gew.-% und einem pH-Wert von 3-9 darstellen.

40

- 6.** Verfahren zur Behandlung von Leder, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Mittel des Anspruchs 1 vor oder gleichzeitig mit einem Farbstoff auf gegerbtes Leder einwirken läßt.

- 7.** Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man das Leder bei 10-90 °C mit einer wäßrigen Flotte behandelt, die 0,01-20 Gew.-% eines Mittels des Anspruchs 1 enthält.

45

- 8.** Leder, erhalten durch Behandlung mit einem Mittel des Anspruchs 1.

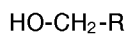
Claims

- 50 **1.** Agents for the treatment of leather, characterised in that they contain a mixture of
- a) 2-98% by weight of an adduct which is free from amine groups and has a molecular weight of 500-50,000 of an alkylene oxide onto an aliphatic compound containing one or more hydroxyl groups and
- b) 98-2% by weight of a reaction product, containing carboxyl groups or salts thereof, with a molecular weight of 170-20,000
- 55 of an aliphatic, cycloaliphatic or aromatic compound containing at least two carboxyl groups or anhydrides thereof and of an aliphatic or cycloaliphatic compound containing at least two hydroxyl and/or primary or

secondary amino groups and, if appropriate, ether and tertiary amino groups.

2. Agents according to Claim 1, characterised in that they contain as component
 a) an adduct of ethylene oxide and/or propylene oxide onto a compound of the formula

5



wherein

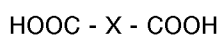
10

R = H, straight-chain or branched C₁-C₅-alkyl which is optionally substituted by 1-5 OH groups

and as component

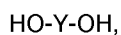
- b) a reaction product of an acid of the formula

15

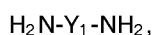
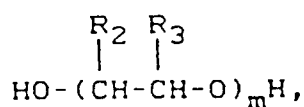


wherein X = C₁-C₈-alkylene, CH=CH-, cyclohexylene or phenylene which is optionally substituted by COOH or Cl, or its anhydrides and a compound of the formula

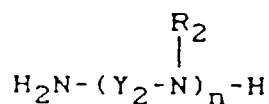
20



25



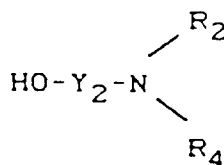
30



35

or

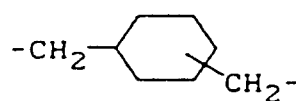
40



45

wherein Y = straight-chain or branched C₂-C₈-alkylene which is optionally substituted by 1-4 OH groups, or

50



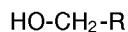
55

Y₁ = C₂-C₆-alkylene, or cyclohexylene which is optionally substituted by methyl,
 Y₂ = ethylene or 1,2- or 1,3-propylene,

R₂ and R₃ = H or CH₃,
 R₄ = H or -Y₂-OH,
 m = 3-13, in particular an average value of 8,
 n = 2, 3 or 4.

5

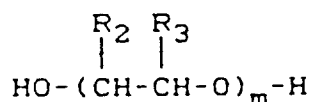
3. Agents according to Claim 1, characterised in that they contain as component a) the adduct of an alkylene oxide onto an alcohol of the formula



10

and as component b) a reaction product of maleic acid or phthalic acid or anhydrides thereof and of an alcohol of the formula

15



20

wherein R, R₂, R₃ and m have the meaning given in Claim 2.

4. Agents according to Claim 1, characterised in that they are solutions, emulsions or dispersions with a total content of a) and b) of 15-60% by weight.
- 25 5. Agents according to Claim 1, characterised in that they are aqueous solutions with a total content of a) and b) of 15-60% by weight and a pH of 3-9.
6. Process for the treatment of leather, characterised in that an agent of Claim 1 is allowed to act on tanned leather before or at the same time as a dyestuff.
- 30 7. Process according to Claim 6, characterised in that the leather is treated at 10-90 °C with an aqueous liquor containing 0.01-20% by weight of an agent of Claim 1.
8. Leather obtained by treatment with an agent of Claim 1.

35

Revendications

1. Agents de traitement du cuir, caractérisés en ce qu'ils contiennent un mélange de
 (a) 2 à 98 % en poids d'un produit d'addition, dépourvu de groupes amino et ayant un poids molaire de 500 à 50 000, d'un oxyde d'alkylène sur un composé aliphatique contenant un ou plusieurs groupes hydroxyles, et de :
 (b) 98 à 2 % en poids d'un produit de réaction, contenant des groupes carboxyles ou leurs sels, et ayant un poids molaire de 170 à 20 000, d'un composé aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique contenant au moins deux groupes carboxyles ou leurs anhydrides, et
 45 d'un composé aliphatique ou cycloaliphatique contenant au moins deux groupes hydroxy et/ou des groupes amino primaires ou secondaires et éventuellement des groupes éthers et amino tertiaires.
2. Agents selon la revendication 1, caractérisés en ce qu'ils contiennent comme constituant
 (a) un produit d'addition de l'oxyde d'éthylène et/ou de l'oxyde de propylène sur un composé de
 50 formule

$$\text{HO-CH}_2\text{-R}$$

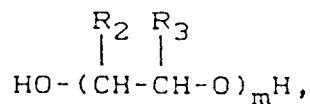
 dans laquelle R représente H, ou un groupe alkyle en C₁-C₅, linéaire ou ramifié, éventuellement substitué par 1 à 5 groupes OH,
 55 et comme constituant
 (b) un produit de réaction d'un acide de formule

HOOC - X - COOH

dans laquelle X représente un groupe alkylène en C₁-C₈, -CH=CH-, un groupe cyclohexylène ou un groupe phénylène éventuellement substitué par COOH ou Cl),
 5 ou son anhydride, et un composé de formule

HO-Y-OH,

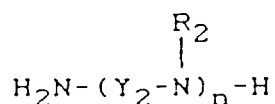
10



15

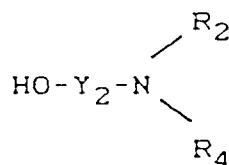
H₂N-Y₁-NH₂,

20



ou

25



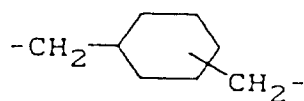
30

formules dans lesquelles

35

Y représente un groupe alkylène en C₂-C₈, linéaire ou ramifié, éventuellement substitué par 1 à 4 groupes OH, où

40



45

Y₁ représente un groupe alkylène en C₂-C₆, ou un groupe cyclohexylène éventuellement substitué par un groupe méthyle,

Y₂ représente un groupe éthylène ou un groupe 1,2- ou 1,3-propylène,

R₂ et R₃ représentent chacun H ou CH₃,

R₄ représente H ou -Y₂-OH,

m vaut 3 à 13, et a notamment une valeur moyenne de 8,

50

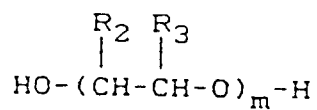
n vaut 2, 3 ou 4.

3. Agents selon la revendication 1, caractérisés en ce qu'ils contiennent, comme constituant (a), le produit d'addition d'un oxyde d'alkylène sur un alcool de formule

55

HO-CH₂-R,

et, comme constituant (b), un produit de réaction de l'acide maléique ou de l'acide phtalique ou de leurs anhydrides et d'un alcool de formule



5

dans laquelle R, R₂, R₃ et m ont le sens indiqué à la revendication 2.

- 10 4. Agents selon la revendication 1, caractérisés en ce qu'ils constituent des solutions, des émulsions ou des dispersions ayant une teneur totale en (a) et (b) de 15 à 60% en poids.
5. Agents selon la revendication 1, caractérisés en ce qu'ils constituent des solutions aqueuses ayant une teneur totale en (a) et (b) de 15 à 60 % en poids et un pH de 3 à 9.
- 15 6. Procédé pour traiter le cuir, caractérisé en ce qu'on fait agir sur du cuir tanné un agent selon la revendication 1, avant de traiter par un colorant ou en même temps qu'on traite ce cuir par un colorant.
7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce qu'on traite le cuir entre 10 et 90 °C avec un bain aqueux qui contient 0,01 à 20 % en poids d'un agent selon la revendication 1.
- 20 8. Cuir obtenu par traitement à l'aide d'un agent selon la revendication 1.

25

30

35

40

45

50

55