

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer: **0 051 188**  
**B1**

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift:  
**18.07.84**(21) Anmeldenummer: **81108415.1**(22) Anmeldetag: **16.10.81**(51) Int. Cl.<sup>3</sup>: **D 06 P 1/642, D 06 P 5/02,**  
**D 06 P 3/24, D 06 M 13/38,**  
**D 06 M 13/50**(54) **Verfahren zur Verbesserung der Lichtechtheit von Polyamidfärbungen.**(30) Priorität: **31.10.80 DE 3041153**(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**12.05.82 Patentblatt 82/19**(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:  
**18.07.84 Patentblatt 84/29**(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**CH DE FR GB IT LI**(56) Entgegenhaltungen:  
**DE - A - 2 625 386**  
**GB - A - 1 321 645**  
**GB - A - 1 392 953**  
**US - A - 3 203 752**  
**US - A - 3 361 710**  
**US - A - 3 363 969****CHEMICAL ABSTRACTS**, Band 81, Nr. 26, 30. Dezember 1974, Seite 95, Nr. 171216b Columbus, Ohio, U.S.A.  
**AMERICAN DYESTUFF REPORTER**, Band 50, Nr. 16, 7. August 1961, Seiten 583-588 New York, U.S.A. A.f.  
**STROBEL**: "Improvement of lightfastness of dyeings on synthetic fibers by ultraviolet absorbers. Part I."  
**AMERICAN DYESTUFF REPORTER**, Band 51, Nr. 3, 5. Februar 1962, Seiten 99-104 New York, U.S.A. A.F.(73) Patentinhaber: **BAYER AG, Konzernverwaltung RP**  
**Patentabteilung, D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk (DE)**(72) Erfinder: **Preuss, Reinhard, Dr., Oderstrasse 55,**  
**D-4150 Krefeld 11 (DE)**  
Erfinder: **Grütze, Joachim, Dr.,**  
**Andreas-Gryphius-Strasse 24, D-5000 Koeln 80 (DE)**  
Erfinder: **Beck, Ulrich, Dr., Weiherstrasse 17,**  
**D-5303 Bornheim 3 (DE)**  
Erfinder: **Pantke, Hellmuth, Kirchstrasse 29a,**  
**D-5653 Leichlingen 1 (DE)**  
Erfinder: **Vogel, Karl, Kalscheurer Weg 24,**  
**D-5000 Koeln 51 (DE)**(56) Entgegenhaltungen: (Fortsetzung)  
**STROBEL**: "Improvement of lightfastness of dyeings on synthetic fibers by ultraviolet absorbers. Part II"  
**Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.****EP 0 051 188 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 zur Verbesserung der Lichtechtheit von mit Säurefarbstoffen oder Metallkomplexfarbstoffen gefärbten Polyamidfasern durch Behandlung mit Kupferkomplexverbindungen vor, während oder nach der Färbung.

Es ist bereits bekannt, daß Plastikmaterialien, wie z. B. Fasern aus Polyamid, die gegebenenfalls irgendwelche Farbstoffe enthalten, mit Metallkomplexen von Schiff'schen Basen stabilisiert werden können. Über die Art der Farbstoffe und/oder die Verhinderung des Ausbleichens von Färbungen durch diese Hilfsmittel wird indessen nichts berichtet.

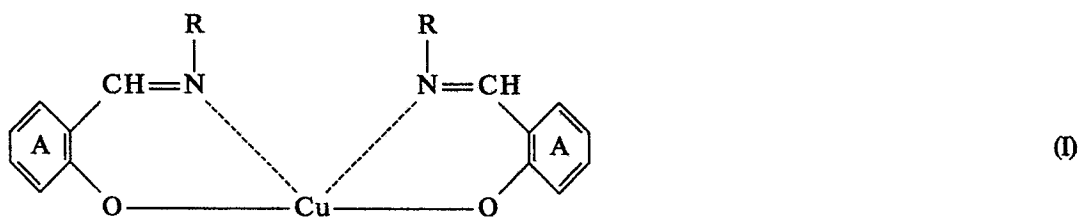
Gemäß GB-A-1 321 645 werden unter anderem Chelate von Salicylaldehydabkömmlingen und Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Cu und vor allem Ni zur Lichtechtheitsverbesserung von mit Küpenfarbstoffen gefärbten Cellulosematerialien eingesetzt.

Aus US-A-3 203 752 war weiterhin bekannt, die Lichtechtheit von Polyolefin- und Polyacetalfärbungen durch Metallchelate bestimmter Stabilität, u. a. auch Kupfersalicylaldoxim, zu verbessern.

Aus der DE-A-2 625 386 war bekannt, das Ausbleichen verschiedener Farbstoffgruppen durch den Zusatz von Singulett-Sauerstoff-desaktivierenden Substanzen, beispielsweise Ni-Salicylaldehydoxim-Komplexen zu verringern. Schließlich wird in American Dystuff Reporter 50 (1961), 583—588 und 51, (1964), 99—104 u. a. beschrieben, wie man die Lichtechtheit von Polyamidfärbungen mit metallfreien UV-Absorbern verbessern kann.

Keiner dieser Publikationen kann jedoch der Hinweis entnommen werden, daß Kupferkomplexe von Schiff'schen Basen des Salicylaldehyds besonders geeignet zur Lichtechtheitsverbesserung von mit bestimmten Farbstoffen gefärbten Polyamidfasern sind.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren zum Behandeln von mit den oben genannten Farbstoffen gefärbten Polyamidfasern mit Kupferkomplexen vor, während oder nach der Färbung, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man als Kupferkomplexe solche der Formel



worin

R = C<sub>1</sub>—C<sub>18</sub>-Alkyl oder Cycloalkyl bedeutet und die Ringe A durch C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkyl, Cycloalkyl, C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkoxy, Halogen oder OH substituiert sein können.

einsetzt.

Die Verbindungen (I) werden dabei in Mengen von etwa 0,05—2%, vorzugsweise 0,1—0,2%, bezogen auf das Gewicht des Polyamids, eingesetzt. Vorzugsweise erfolgt der Zusatz der Verbindungen (I) zum Färbebad in Kombination mit gegebenenfalls weitersubstituierten 2-(2'-Hydroxyphenyl)-benzotriazolen (III), insbesondere solchen der Formel



worin

X = H, Cl

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> = H, Alkyl, insbesondere C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkyl

und/oder gegebenenfalls weitersubstituierten 0,0'-Dihydroxybenzophenonen (II), insbesondere 4,4'-Dialkoxy-2,2'-dihydroxybenzophenonen (III) eingesetzt.

Die Verbindungen (II) und (III) werden dabei in Mengen von 0,5—4, vorzugsweise 1—2%, bezogen auf das Gewicht des Polyamids, eingesetzt.

Die Verbindungen (I) erhält man in an sich bekannter Weise (vgl. z. B. US-A-3 361 710) durch Umsetzung der entsprechenden Ausgangsverbindungen mit — bevorzugt stöchiometrischen Mengen — eines Kupfersalzes, insbesondere eines Salzes einer Mineralsäure wie Kupfer-II-chlorid in vorzugsweise alkoholischen oder wäßrig-alkoholischen Medium.

Unter Polyamid wird natürliches und synthetisches Polyamid verstanden.

Die Färbungen können in herkömmlicher Weise sowohl mit Metallkomplexfarbstoffen als auch mit Säurefarbstoffen erzeugt werden.

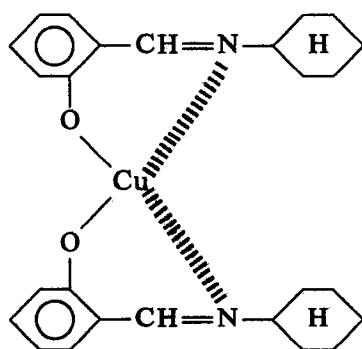
Als Metallkomplexfarbstoffe werden die bekannten Typen, insbesondere die 1 : 2-Chrom- oder 1 : 2-Kobaltkomplexe von Mono- oder Disazofarbstoffen eingesetzt, die in der Literatur in großer Zahl beschrieben sind. Die Farbstoffe können insbesondere auch 1 – 2 Sulfogruppen enthalten.

Geeignete Säurefarbstoffe sind handelsübliche Typen, die vorzugsweise in Kombination mit den Metallkomplexfarbstoffen eingesetzt werden.

Die Verbindungen I kommen – sofern sie nicht wasserlöslich sind – selbstverständlich in fein verteilter Form, wie sie durch Mahlung in Gegenwart üblicher Dispergiermittel erhalten wird, zum Einsatz.

### 1) Herstellungsbeispiel

Herstellung einer Verbindung der Formel

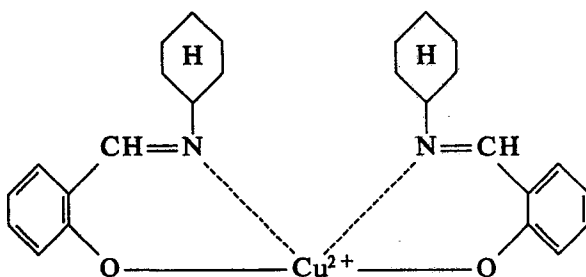


568 g Cyclohexylamin, 683 g Salicylaldehyd und 2,5 l Toluol werden am Wasserabscheider unter Stickstoff am Rückfluß gehalten, bis kein Wasser mehr abgeschieden wird. Das Toluol wird unter reduziertem Druck abdestilliert. Der Rückstand wird mit einer Lösung aus 196 g Natriumhydroxyd und 2 l Methanol versetzt und 30 Min. zum Sieden erhitzt. Dann werden 448 g Kupfer-II-chloriddihydrat gelöst in 2 l Methanol rasch unter Rühren zugetropft. Nach 30 Min. Rückfluß wird abgesaugt. Das Produkt kann aus DMF umkristallisiert werden. Man erhält braune Kristalle vom Schmelzpunkt 165–168°C.

### 2) Applikationsbeispiele

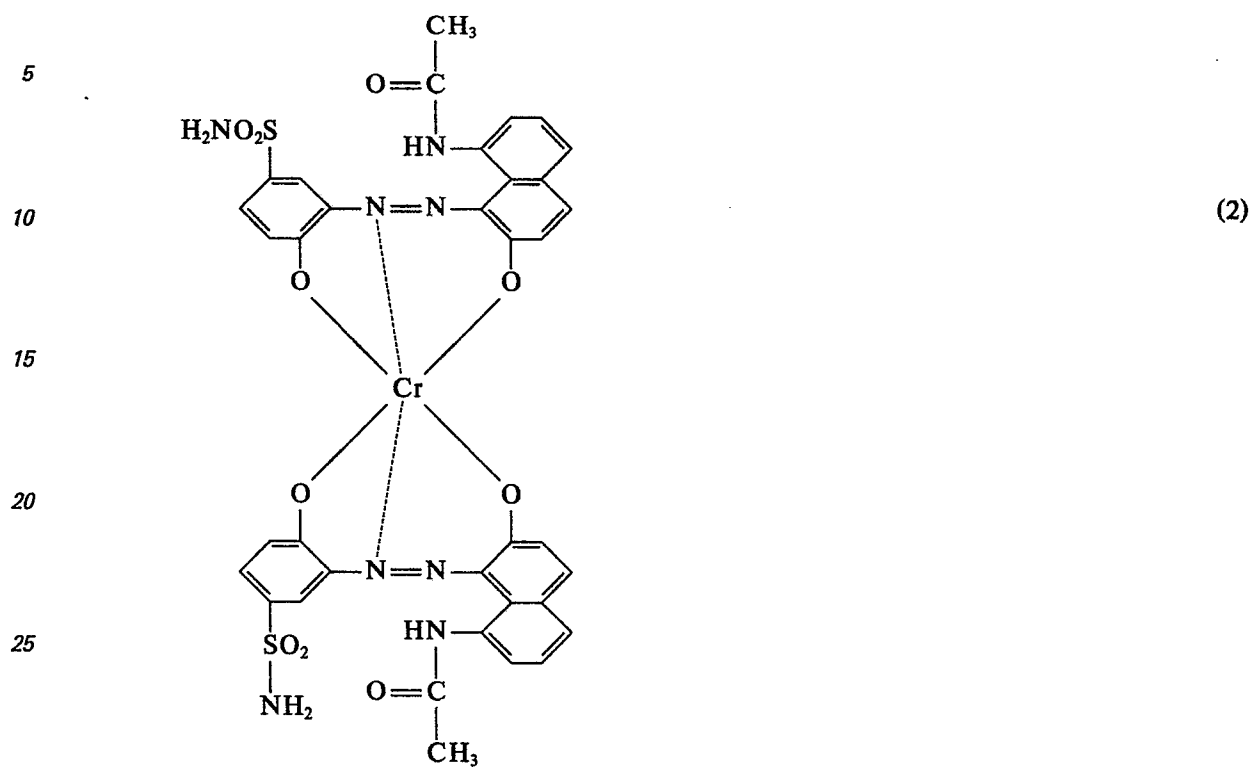
#### a) Auszieh-Verfahren

100 g Polyamid-6-Fasern werden in 2000 ml einer wäßrigen Färbeflotte eingetragen, die 0,1 g des Kupferkomplexes der Formel



(1)

und 0,5 g des Metallkomplex-Farbstoffes der Formel

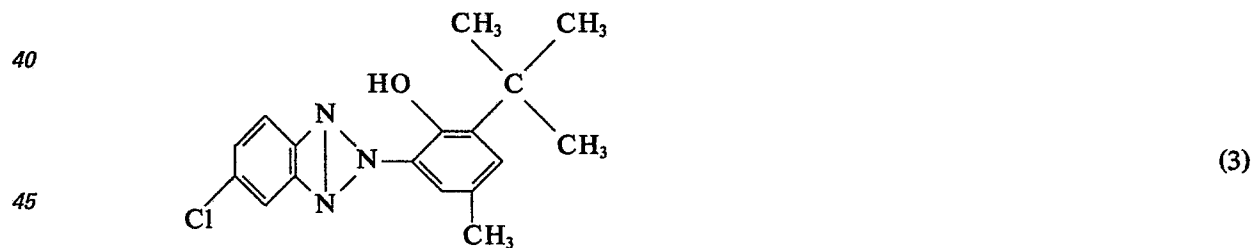


enthält. Durch Zusatz von Essigsäure wird ein pH-Wert von 6 eingestellt. Dann wird die Temperatur der Flotte bei gelegentlichem Umrühren langsam erhöht. Es wird 1 Stunde bei 98°C gefärbt.

Danach wird die Ware dem Färbebad entnommen und gründlich gespült.

Die so hergestellte Färbung zeigt eine verbesserte Lichtechtheit gegenüber der nicht mit (1) behandelten Färbung.

Eine weitere Verbesserung der Lichtecktheit wird erreicht, wenn zusätzlich zu (1) noch 1,0 g der Verbindung der Formel



Die Färbung kann auch unter HT-Bedingungen, d. h. bei Temperaturen von 110–130°C im Autoklav, durchgeführt werden.

### a<sub>2</sub>) Foulard-Verfahren

100 g eines Polyamid-6-Gewebes werden in 2000 ml einer wäßrigen Färbeflotte gegeben, die 0,5 g des Metallkomplex-Farbstoffes der Formel (2) enthält. Es wird in üblicher Weise bei 98°C und pH 6 gefärbt. Nach dem Spülen wird getrocknet und das Polyamidgewebe auf einem Foulard mit einer Flotte imprägniert; die pro Liter Wasser 1 g der Verbindung (1) in dispergierter Form enthält.

Der Druck der Foulard-Walzen ist so eingestellt, daß das imprägnierte Polyamid im feuchten Zustand sein Trockengewicht verdoppelt.

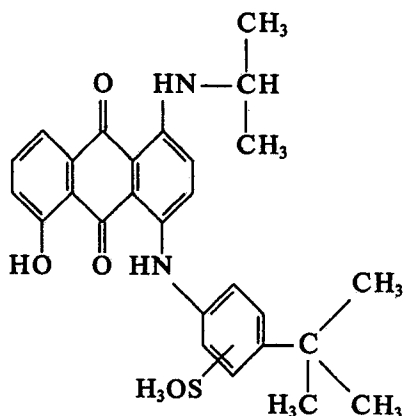
Nach dem Imprägnier-Vorgang wird bei 180° C 30 Sekunden getrocknet und fixiert.

Die so behandelte Färbung zeigt gegenüber der nicht behandelten Färbung eine verbesserte Lichtechtheit.

Eine weitere Verbesserung der Lichtechtheit kann erreicht werden, wenn eine Imprägnierflotte verwendet wird, die zusätzlich zu (1) noch 10,0 g der Verbindung (3) enthält.

## b) Säurefarbstoffe

100 g Polyamid-6-fasern werden in 200 ml einer wäßrigen Färbeflotte gegeben, die 0,1 g der Verbindung (1) und 0,5 g des Farbstoffs der Formel

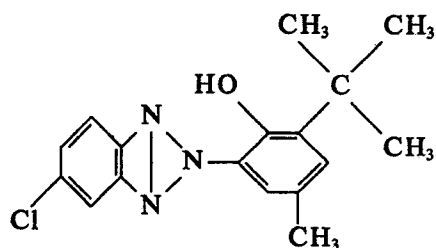


(4)

enthält. Man stellt auf pH 6 ein und färbt 1 Stunde bei 98°C.

Die so hergestellte Färbung zeigt eine verbesserte Lichtechtheit gegenüber der nicht mit (1) behandelten Färbung.

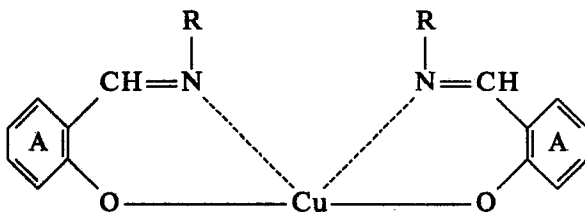
Eine weitere Verbesserung der Lichtechtheit wird erreicht, wenn zusätzlich zu (1) noch 1,0 g der Verbindung (3) die Flotte gegeben werden.



(3)

## Patentansprüche

1. Verfahren zum Behandeln von Polyamidfasern mit Kupferkomplexverbindungen vor, während oder nach der Färbung mit Säurefarbstoffen oder Metallkomplexfarbstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß man als Kupferkomplexe solche der Formel



(I)

worin

R = C<sub>1</sub>—C<sub>18</sub>-Alkyl oder Cycloalkyl bedeutet und die Ringe A durch C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkyl, Cycloalkyl, C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkoxy, Halogen oder OH substituiert sein können

einsetzt.

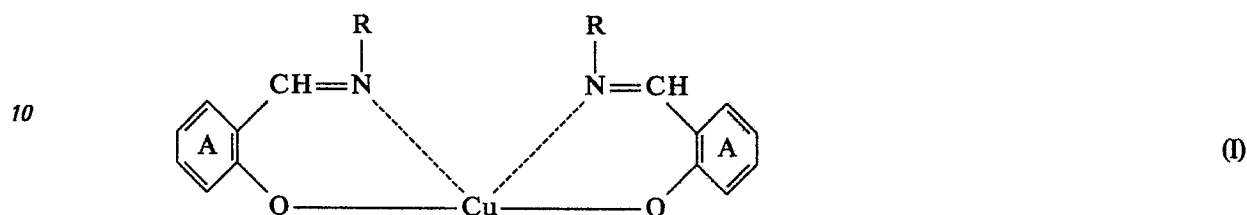
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Kupferkomplexe dem Färbbad zusetzt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man 0,05—2%, bezogen auf das Fasergewicht der Kupferkomplexe, einsetzt.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Kupfer-Komplexe in Kombination mit 2-(2'-Hydroxyphenyl)-benzotriazolen einsetzt.

## Claims

1. Process for treating polyamide fibres with copper complex compounds before, during or after dyeing the fibres with acid dyestuffs or metal complex dyestuffs, characterised in that the copper complexes used are those of the formula



15 wherein  
R denotes C<sub>1</sub>—C<sub>18</sub>-alkyl or cycloalkyl and the rings A can be substituted by C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-alkyl, cycloalkyl, C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-alkoxy, halogen or OH.

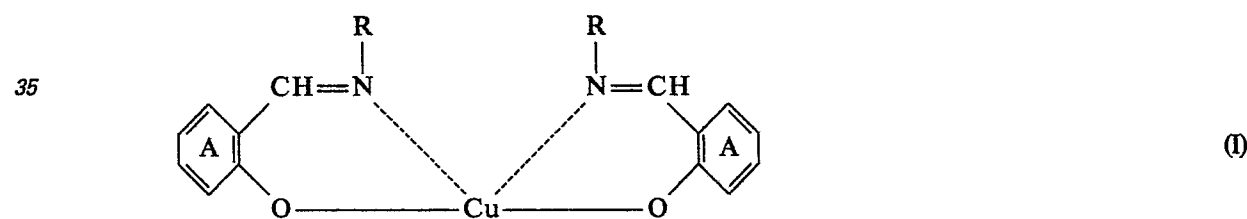
2. Process according to Claim 1, characterised in that the copper complexes are added to the dye bath.

3. Process according to Claim 1, characterised in that 0,05—2%, based on the fibre weight, of the copper complexes are employed.

4. Process according to Claim 1, characterised in that the copper complexes are used in combination with 2-(2'-hydroxyphenyl)-benzotriazoles.

## Revendications

1. Procédé de traitement de fibres de polyamide avec des composés complexes de cuivre avant, pendant ou après la teinture avec des colorants acides ou des colorants complexes métalliques, caractérisé en ce qu'on utilise comme complexes de cuivre des complexes de formule



dans laquelle

R = groupe alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>18</sub> ou groupe cycloalkyle et les noyaux A peuvent être substitués par des substituants alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub>, cycloalkyle, alkoxy en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub>, halogéno ou OH.

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'on ajoute les complexes de cuivre au bain de teinture.

3. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'on utilise 0,05 à 2% de complexes de cuivre par rapport au poids de fibre.

4. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'on utilise les complexes de cuivre en association avec des 2-(2'-hydroxyphényl)-benzotriazoles.