

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: 89810714.9

51 Int. Cl.⁵: **D06P 3/24 , D06P 1/642 ,**
D06M 13/503 , D06P 5/02 ,
//C07F1/08

22 Anmeldetag: 20.09.89

30 Priorität: 29.09.88 CH 3621/88

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
 04.04.90 Patentblatt 90/14

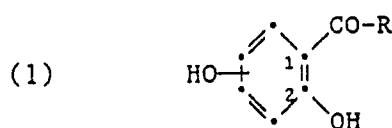
84 Benannte Vertragsstaaten:
 CH DE ES FR GB IT LI SE

71 Anmelder: CIBA-GEIGY AG
 Klybeckstrasse 141
 CH-4002 Basel(CH)

72 Erfinder: Huber-Emden, Helmut, Dr.
 Sandgrubenstrasse 15
 CH-4124 Schönenbuch(CH)
 Erfinder: Reinert, Gerhard, Dr.
 Weiherweg 1/7
 CH-4123 Allschwil(CH)

54 Verfahren zur fotochemischen Stabilisierung von ungefärbtem und gefärbtem
 Polyamidfasermaterial und dessen Mischungen.

57 Beschrieben wird ein Verfahren zur fotochemischen Stabilisierung von ungefärbtem und gefärbtem Polyamidfasermaterial und dessen Mischungen mit anderen Fasern mit photochemisch stabilisierenden Mitteln auf der Basis von Kupferverbindungen von Phenolen, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man das Polyamidfasermaterial mit faseraffinen, organischen Kupferkomplexen der Umsetzungsprodukte von o-Hydroxybenzoylderivaten der Formel



worin R Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl bedeutet und der OH-Substituent sich in 3-, 4- oder 5-Stellung befindet, mit aliphatischen Diaminen oder Hydroxylamin behandelt. Die Kupferkomplexverbindungen zeichnen sich durch eine hohe Ausziehrate auf das Polyamidfasermaterial aus, was in ökonomischer Hinsicht wegen des geringeren Produktverbrauches bedeutsam ist.

Verfahren zur fotochemischen Stabilisierung von ungefärbtem und gefärbtem Polyamidfasermaterial und dessen Mischungen

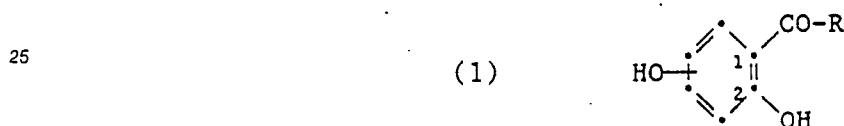
Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur fotochemischen Stabilisierung von ungefärbtem und gefärbtem Polyamidfasermaterial und dessen Mischungen mit anderen Fasern, indem man dieses Material mit photochemisch stabilisierenden Mitteln auf der Basis von Kupferverbindungen von Phenolen behandelt.

Die Verwendung von Kupfersalzen, wie z.B. Kupfersulfat, zur Verbesserung der Lichtecheit von Färbungen auf Polyamidfasern mit Metallkomplexfarbstoffen ist allgemein bekannt; verwiesen wird auf den Artikel von I.B. HANES in ADR 3 (1980), Seiten 19 und 20. Anorganische oder organische Kupfersalze haben jedoch vielfach den Nachteil, dass sie nur ungenügend und ungleichmässig auf die Polyamidfaser aufziehen und daher nur in hohen Konzentrationen den gewünschten Effekt erzielen. Normalerweise können sie nur zur Nachbehandlung und in Diskontinueverfahren eingesetzt werden.

In der US-A-4,655,783 sind faserreaktive Bisazomethin-Kupferkomplexe beschrieben, die z.B. aus gegebenenfalls substituierten Salicylaldehyden und aliphatischen Aminen erhältlich sind. Mit diesen Komplexen behandelte Fasermaterialien weisen hohe Lichtecheitseigenschaften und bei den angewandten Konzentrationen keine unerwünschte Eigenfarbe auf.

Es wurde nun gefunden, dass mit Kupferkomplexverbindungen von Bisazomethinen und Oximen, die jeweils OH-substituierte Phenylreste aufweisen, eine höhere Ausziehrate als mit den entsprechenden unsubstituierten Verbindungen erzielt wird. Dies ist in ökonomischer Hinsicht bedeutsam, da bei Verwendung dieser Verbindungen deutlich weniger Produkt eingesetzt werden muss.

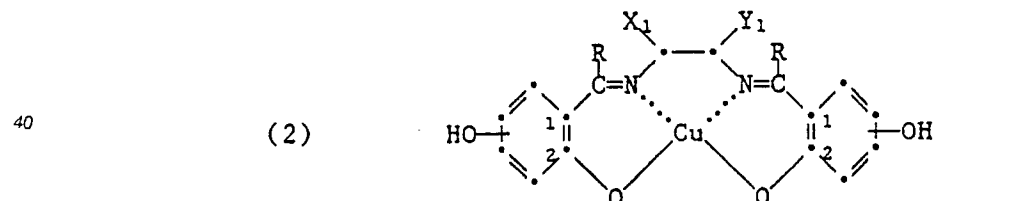
Gegenstand vorliegender Erfindung ist somit ein Verfahren zur fotochemischen Stabilisierung von ungefärbtem und gefärbtem Polyamidfasermaterial, oder dessen Mischungen mit anderen Fasern mit photochemisch stabilisierenden Mitteln auf der Basis von Kupferverbindungen von Phenolen, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man das Polyamidfasermaterial mit faseraffinen, organischen Kupferkomplexverbindungen der Umsetzungsprodukte von o-Hydroxybenzoylderivaten der Formel



worin R Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl bedeutet und der OH-Substituent sich in 3-, 4- oder 5-Stellung befindet, mit aliphatischen Diaminen oder Hydroxylamin behandelt.

Das nach dem vorliegenden Verfahren photochemisch stabilisierte Polyamidfasermaterial oder dessen Mischungen mit anderen Fasern bilden einen weiteren Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

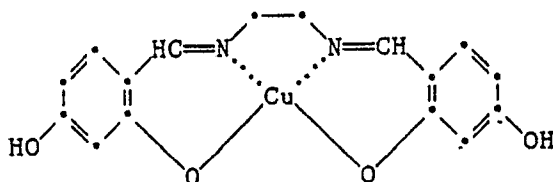
Bevorzugte Kupferkomplexverbindungen der Umsetzungsprodukte von o-Hydroxybenzoylderivaten der Formel (1) mit aliphatischen Diaminen entsprechen der Formel



wobei R die oben angegebene Bedeutung hat und X₁ und Y₁ unabhängig voneinander je Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl bedeuten.

Im Vordergrund des Interesses stehen wasserunlösliche Kupferkomplexverbindungen, bei denen X₁ und Y₁ Wasserstoff bedeuten und der OH-Substituent sich in 4- oder 5-Stellung, insbesondere in 4-Stellung befindet und die der Formel

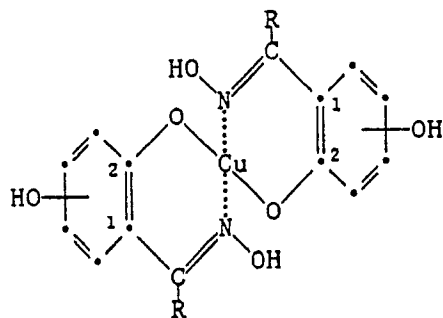
(3)



entsprechen.

Bevorzugte Kupfer-Komplexverbindungen aus den Umsetzungsprodukten von o-Hydroxybenzoylderivaten der Formel (1) mit Hydroxylamin entsprechen der Formel

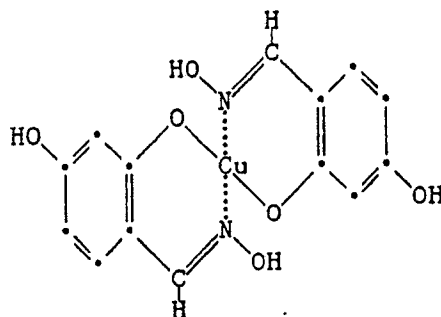
(4)



worin R die oben angegebene Bedeutung hat und wobei sich der Hydroxysubstituent in 4- oder 5-Stellung befindet.

Im Vordergrund des Interesses stehen indessen Kupferkomplexverbindungen, die der Formel

(5)



entsprechen.

Die Kupferkomplexverbindungen der Formel (2) sind zum Teil aus z.B. M. Calvin, J. Am. Chem. Soc. 68, S. 949 (1946) bekannt.

Die Verbindungen der Formeln (2) und (3) sind bekannt und können auf an sich bekannte Weise durch Umsetzung von 2 Äquivalenten des entsprechenden OH-substituierten o-Hydroxybenzoylderivates mit 1 Äquivalent des entsprechenden Diamins zur Schiffschen Base und anschließende Metallisierung mit Kupfersalzen erhalten werden. Man kann aber auch zunächst den Kupferkomplex des entsprechenden Salicylaldehyds bilden und diesen anschließend mit dem Diamin zum Kupferkomplex des Bisazomethins der Formel (2) umsetzen.

Es ist auch möglich, ohne Isolierung der Zwischenprodukte den entsprechenden Salicylaldehyd, das Diamin und das Kupfersalz in einem einzigen Schritt im sogenannten Eintopfverfahren direkt zur Verbindung der Formel (2) umzusetzen. Diese 3 Herstellungsmethoden sind von Pfeiffer in Liebigs Annalen der Chemie, 503, S. 84-130 (1933) beschrieben.

Die Kupferkomplexe der Formel (2) werden zweckmässigerweise aus wässrigem Bad appliziert, wobei diese vorteilhaft in einer Menge eingesetzt werden, dass auf 1 g Polyamidfasermaterial 5 bis 200 µg, insbesondere 10 bis 100 µg Kupfer kommen.

Die Verbindungen der Formel (2) werden zweckmässig als fein verteilte Dispersionen eingesetzt, die durch Mahlen in Gegenwart üblicher Dispergiermittel erhalten werden.

Die Kupferkomplexverbindungen der Formel (4) sind ebenfalls bekannt. Sie sind nach an sich bekannt-

ten Herstellungsverfahren erhältlich, die z.B. im J. Chem. Soc., S. 314 (1933) beschrieben sind. Man erhält diese Verbindungen durch Umsetzung des Reaktionsproduktes von Hydroxylamin mit dem entsprechenden OH-substituierten o-Hydroxybenzoylderivat und einem Kupfer(II)-salz, insbesondere mit einem Salz einer Mineralsäure wie Kupfer(II)chlorid oder Kupfer(II)sulfat in vorzugsweise alkoholischem, wässrig-alkoholischem oder wässrigem Medium.

Werden die Kupferkomplexe zur Stabilisierung von gefärbtem Material verwendet, so kann das Fasermaterial vor, während oder nach der Färbung damit behandelt werden. Zweckmässigerweise wird der Kupferkomplex direkt den Färbe-, Klotzflotten oder Drückpasten zugesetzt. Die Färbung erfolgt kontinuierlich oder diskontinuierlich bei Temperatur von 20 bis 130 °C. Bei kontinuierlicher Arbeitsweise kann die Fixierung der Kupferkomplexe durch Dämpfen oder Hitze bei einer Temperatur von 100 bis 200 °C erfolgen.

Unter Polyamidmaterial wird synthetisches Polyamid, wie z.B. Polyamid-6, Polyamid-6,6 oder auch Polyamid-12, verstanden. Neben den reinen Polyamidfasern kommen vor allem auch Fasermischungen aus Polyurethan und Polyamid in Betracht, so z.B. Trikotmaterial aus Polyamid/Polyurethan im Mischungsverhältnis 70:30. Grundsätzlich kann das reine oder gemischte Polyamidmaterial in verschiedenen Verarbeitungsformen vorliegen, wie z.B. als Faser, Garn, Gewebe oder Gewirke.

Vor allem Licht und Hitze ausgesetztes Polyamidmaterial, das z.B. als Autopolsterstoff oder Teppich vorliegt, eignet sich im besonderen Masse dazu, nach dem vorliegenden Verfahren behandelt zu werden.

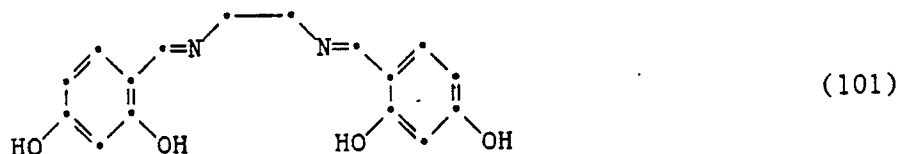
Die Färbung erfolgt in üblicher Weise z.B. mit Metallkomplexfarbstoffen oder auch mit Anthrachinonfarbstoffen oder Azofarbstoffen. Als Metallkomplexfarbstoffe werden die bekannten Typen, insbesondere die 1:2-Chrom- oder 1:2-Kobaltkomplexe von Mono-, Disazo- oder Azomethinfarbstoffen eingesetzt, die in der Literatur in grosser Zahl beschrieben sind. Neben diesen kommen natürlich auch Farbstoffe aus anderen Farbstoffklassen in Frage, wie z.B. Dispersions- oder auch Küpenfarbstoffe.

Die folgenden Herstellungsvorschriften und Beispiele dienen der Veranschaulichung der Erfindung. Teile bedeuten Gewichtsteile und Prozente Gewichtsprozente. Die Prozentangaben betreffend die Zusätze der einzelnen Behandlungs- bzw. Färbebäder beziehen sich, wenn nicht anders vermerkt, auf das Fasermaterial.

Herstellungsvorschriften der Kupferkomplex-Verbindungen

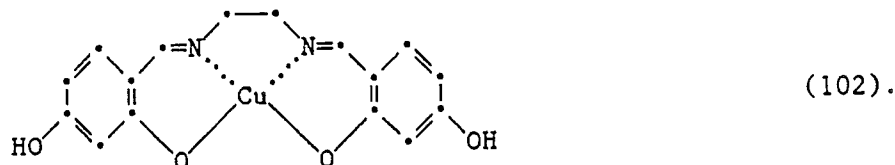
Beispiel 1:

Eine Lösung von 3,33 g Kupfer(II)acetat·H₂O in 50 ml Dimethylformamid wird bei 60 °C zu einer Lösung von 5,0 g des Azomethins der Formel



in 50 ml Dimethylformamid gegeben.

Anschliessend lässt man abkühlen, verdünnt mit 150 ml Ethanol, filtriert den Niederschlag ab, wäscht nach und erhält nach Trocknung 4,55 g (69 % d.Th.) des Komplexes der Formel



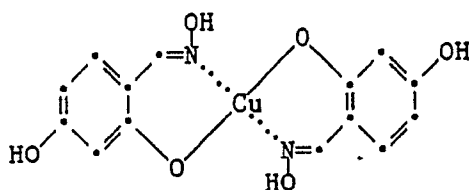
Elementaranalyse			
berechnet	C 48,4 %	H 4,6 %	N 7,0 %
gefunden	C 48,3 %	H 4,6 %	N 7,5 %

5

10 Beispiel 2:

6,05 g 2,4-Dihydroxybenzaloxim werden bei 40° C in 39,5 ml n Natriumhydroxid-Lösung gelöst. Man gibt unter Rühren eine Lösung von 4,93 g CuSO₄ · 5H₂O in 60 ml Wasser hinzu, rührt bei Raumtemperatur noch 1 Stunde, saugt vom ausgefällten Produkt ab, wäscht mit Wasser nach und erhält nach Trocknung 6,5 g (89,7 % d.Th.) eines dunkelolivnen Komplexes der Formel

15



(103).

20

25 Eine Probe der Substanz wird aus einem Dimethylformamid-Wasser-Gemisch (Verhältnis 1:1) umkristallisiert, mit Ethanol gewaschen und getrocknet. Man erhält ein hellbraunes Pulver mit einem Schmelzpunkt von 214° C (Zersetzung).

30

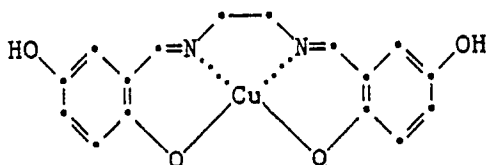
Elementaranalyse				
berechnet	C 45,7 %	H 3,3 %	Cu 17,3 %	N 7,6 %
gefunden	C 45,8 %	H 3,6 %	Cu 17,0 %	N 7,6 %

35

Beispiel 3:

40 8 g 2,5-Dihydroxybenzaldehyd werden bei 60° C in 40 ml Dimethylformamid gelöst. Man gibt unter Rühren 1,74 g Ethylendiamin und dann eine 60° C warme Lösung von 5,8 g Kupfer-(II)-acetat · H₂O in 80 ml Dimethylformamid zu und rührt während einer Stunde bei 60° C. Nach dem Abkühlen saugt man den Niederschlag ab, wäscht mit Dimethylformamid und Ethanol nach und erhält nach Trocknung 10,4 g (82 % d. Th.) des Komplexes der Formel

45



(104)

50

mit 1 Mol Dimethylformamid als Kristallsolvens, als dunkel-graugrüner Feststoff.

55

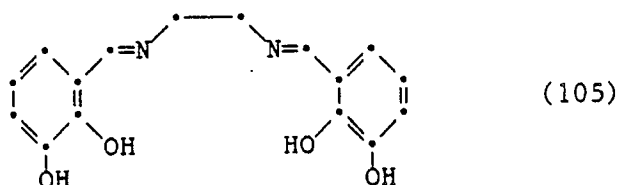
Elementaranalyse			
berechnet	C 52,3 %	H 4,9 %	N 9,7 %
gefunden	C 52,5 %	H 4,9 %	N 9,6 %

5

10 Beispiel 4:

5,52 g 2,3-Dihydroxybenzaldehyd werden in 50 ml wasserfreiem Ethanol gelöst. Man gibt unter Rühren 1,2 g Ethylendiamin zu und erhitzt während 15 Minuten am Rückfluss. Anschliessend lässt man abkühlen, filtriert den Niederschlag ab und erhält nach dem Trocknen 5,77 g (96 % d. Th.) der Verbindung der Formel

15



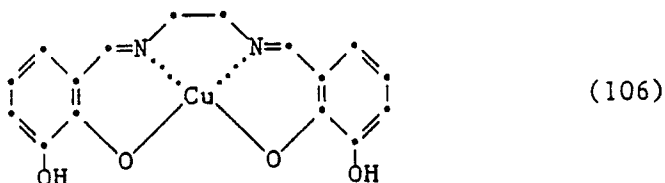
20

als gelboranges Pulver vom Smp. 231-234 °C.

25

5 g der Verbindung der Formel (105) werden bei 50 °C in 40 ml Dimethylformamid gelöst. Dieser Lösung gibt man unter Rühren eine 50 °C warme Lösung von 3,32 g Kupfer-(II)-acetat·H₂O in 60 ml Dimethylformamid zu und rührt während einer Stunde bei 50 °C. Anschliessend gibt man 100 ml Ethanol und 100 ml Wasser zu, filtriert den entstandenen Niederschlag ab, wäscht mit Ethanol nach und erhält nach dem Trocknen 5,55 g (92 % d. Th.) des Komplexes der Formel

30



35

als dunkelrosa Pulver.

40

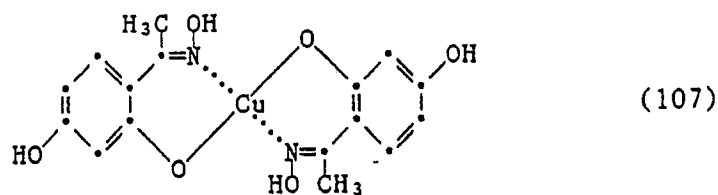
Elementaranalyse				
berechnet	C 53,1 %	H 3,9 %	Cu 17,6 %	N 7,7 %
gefunden	C 53,0 %	H 4,0 %	Cu 17,7 %	N 7,8 %

45

50 Beispiel 5:

6,68 g Resacetophenon-oxim werden bei 40 °C in 80 ml 0,5 n Natronlauge gelöst und der Lösung gibt man unter Rühren eine 40 °C warme Lösung von 4,99 g CuSO₄·5H₂O in 25 ml Wasser zu und rührt bei dieser Temperatur 1 Stunde lang. Nach dem Abkühlen filtriert man den entstandenen Niederschlag ab, wäscht mit Wasser sulfatfrei nach und erhält nach dem Trocknen 7,58 g des Komplexes der Formel

55



als hellbraune Festsubstanz.

Elementaranalyse				
berechnet	C 48,5 %	H 4,1 %	Cu 16,0 %	N 7,1 %
gefunden	C 48,5 %	H 4,1 %	Cu 16,0 %	N 7,2 %

Beispiel 6:

5 g der gemäß Vorschrift 1 bzw. 2 hergestellten Verbindungen werden mit 5 g des Kondensationsproduktes aus Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd als Dispergator, das in 7,5 ml Wasser gelöst ist und mit 20 g Quarzkügelchen (Durchmesser ca. 1 mm) versetzt und mit einem Rührer mit ca. 1600 Umdrehungen pro Minute so lange gemahlen, bis die Teilchengrösse unter 3 μ m liegt. Die Dispersion wird von den Quarzkügelchen mittels eines feinen Maschensiebes abgetrennt und mit Wasser auf 10 % an Wirksubstanz eingestellt.

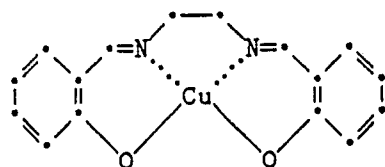
Das Einrühren von 0,3 % Carboxymethylcellulose bewirkt eine Stabilisierung der Dispersion.

Anwendungsbeispiele:

Beispiel 7:

Sechs Muster aus Nylontrikot von je 10 g werden in einem Färbeapparat mit offenen Behandlungsbädern, z.B. einem AHIBA-Färbeapparat, in Flotten ohne Farbstoffzusatz (Flottenverhältnis 1:20) behandelt, die 2 % Ammoniumsulfat, 1 g/l eines Dispergators, z.B. des Kondensationsproduktes aus Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd, sowie folgende Zusätze enthalten:

Flotten 1-3: 0,01 %; 0,04 % und 0,1 % der Verbindung der Formel



Flotten 4-6: 0,01 %; 0,04 % und 0,1 % der Verbindung der Formel (102).

Beide Verbindungen liegen als Formulierungen mit 10 % an Aktivsubstanz vor. Alle Nylonmuster werden parallel behandelt. Die Behandlung erfolgt zunächst 5 Minuten bei 50 °C. Sodann wird die Temperatur mit einer Aufheizrate von 2 °C/Min. auf 95 °C erhöht. Bei dieser Temperatur behandelt man 60 Minuten. Danach wird auf 70 °C abgekühlt, bei 40 °C warm und dann kalt gespült, zentrifugiert und bei 60 °C in einem Umluftofen getrocknet.

Die folgende Tabelle zeigt die aus den Kupfer-Analysen der Muster ermittelten Ausbeuten.

Versuch Nr.	Kupferkomplex- verbindung	Cu µg/g Polyamid (=PA)			µg Cu/l Verbleib in der Flotte
		im Ansatz	in PA gefunden	Ausbeute [%]	
1	0,01 % 0,04 % 0,1 %	18,9	15	79,4	0,195
2		75,6	49	64,8	1,33
3		189	115	60,9	3,705
4	0,01 % 0,04 % 0,1 %	17,5	17	97,1	0,025
5		69,9	68	97,3	0,095
6		174,8	173	99,0	0,090

Die Analysewerte zeigen, dass die Verbindung (102) deutlich besser auf das Polyamid-Trikot auszieht als Verbindung (108).

Der in der Flotte verbleibende Anteil an Kupferverbindungen ist wesentlich geringer, d.h. das Abwasser wird deutlich geringer belastet.

Beispiel 8:

5 Stränge von je 10 g eines Nylonstapelgarnes werden in 5 Ansätzen mit folgenden Farbstoffen zu

einem Grau gefärbt

5	{	0,035 % C.I. Acid Yellow 116
		0,020 % C.I. Red 251
		0,145 % C.I. Black Mix.

10 Zu den einzelnen Flottenansätzen werden 0 bzw. 0,01 % und 0,06 % der Verbindungen (108) und (102) gegeben. Die Durchführung der Färbungen erfolgt wie in Beispiel 7 angegeben. Die fertigen Färbungen werden auf ihre Lichtechtheiten nach SN-ISO 105-B02 (= Xenon), sowie nach DIN 75.202 (= Fakra) geprüft. Der fotochemische Faserabbau wird durch Bestimmung der Zugfestigkeit und Bruchdehnung nach SNV 97.461 von Färbungen bestimmt, die 150 Stunden nach DIN 75.202 belichtet wurden.

15 Die Tabelle zeigt neben diesen Versuchsergebnissen auch den analytisch ermittelten verbliebenen Kupfer-Gehalt auf der Faser.

20	Färbung / Zusatz	Cu-Gehalt μg/g PA	Lichtechtheiten*			Zugfestigkeit / Dehnung ** in % nach Belichtung
			Xenon	F. 96 h	F. 192 h	
	1. kein Zusatz	-	-6-7	-6	5	12,6 / 13,7
25	2. + 0,01 % Verbindung (108)	11	6-7 +	6-7	-6	49,6 / 48,6
	3. + 0,06 % Verbindung (108)	63	6-7 +	6-7 +	-6-7	62,7 / 62,5
	4. + 0,01 % Verbindung (102)	17,5	6-7 +	6-7 +	6-7	55 / 53,5
	5. + 0,06 % Verbindung (102)	101	7	6-7 +	6-7	66,8 / 69

* F = Fakra (= DIN 75.202)

30 ** unbelichtetes Ausgangsmaterial als Standard

35 Die bei den Untersuchungen erzielten Unterschiede in den einzelnen Färbungen resultieren aus den unterschiedlichen Kupfer-Gehalten.

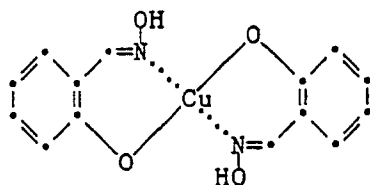
Beispiel 9:

40 5 Stränge von je 10 g eines Nylongarnes werden, wie in Beispiel 4 erläutert, in einem ©Ahiba-Färbeapparat in Flotten ohne Farbstoff behandelt, wobei die einzelnen Flotten neben Ammoniumsulfat und Dispergator noch folgende Zusätze enthalten:

Flotte 1: kein Zusatz (Vergleich)

Flotten 2-3: 0,05 %; 0,25 % der Verbindung der Formel

45



(109)

50

Flotten 4-5: 0,05 %; 0,25 % der Verbindung (103)

55 Die Zusätze in den Flotten 2-5 werden als 10%-ige Dispersionen eingesetzt.

Von den beschriebenen fertiggestellten Färbungen werden der Cu-Gehalt bestimmt sowie Heissbelichtungen nach DIN 75.202 zur Ermittlung des photochemischen Abbaus durchgeführt.

In der folgenden Tabelle sind die Untersuchungsergebnisse aufgeführt.

Es ist deutlich zu ersehen, dass die photochemische Stabilität des Fasermaterials einerseits von der aufgezogenen Menge an Kupferkomplex abhängt, andererseits, dass dessen Affinität zur Faser bestimmend ist.

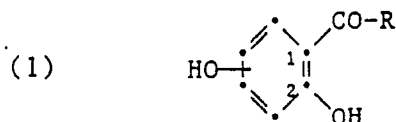
Flotte	Behandlung mit	Cu [$\mu\text{g/g}$ PA]	*Zugfestigkeit / Dehnung [%]	
			nach 192 h Fakra	nach 288 h Fakra
1	ohne Cu-Komplex	-	10,6 / 13,8	zerstört
2	0,05 % (109) **	5,2	zerstört	zerstört
3	0,25 % (109) **	39	50,9 / 47,9	30,6 / 35,6
4	0,05 % (103) **	9,2	25,9 / 24,9	zerstört
5	0,25 % (103) **	45	61,0 / 59,0	48,4 / 51,4

* unbelichtetes Ausgangsmaterial als Standard

** als ca. 10%-ige Dispersion eingesetzt.

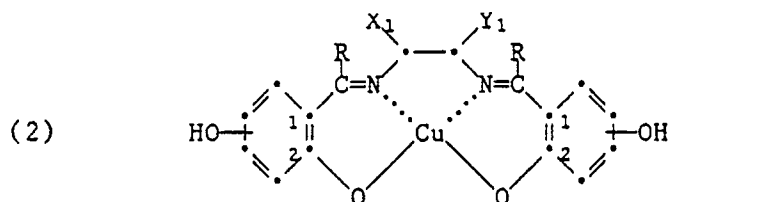
Ansprüche

1. Verfahren zur photochemischen Stabilisierung von ungefärbtem und gefärbtem Polyamidfasermaterial oder dessen Mischungen mit anderem Fasermaterial mit photochemisch stabilisierenden Mitteln auf der Basis von Kupferverbindungen von Phenolen, dadurch gekennzeichnet, dass man das Polyamidfasermaterial mit faseraffinen, organischen Kupferkomplexen der Umsetzungsprodukte von o-Hydroxybenzoylderivaten der Formel



worin R Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl bedeutet und der OH-Substituent sich in 3-, 4- oder 5-Stellung befindet, mit aliphatischen Diaminen oder Hydroxylamin behandelt.

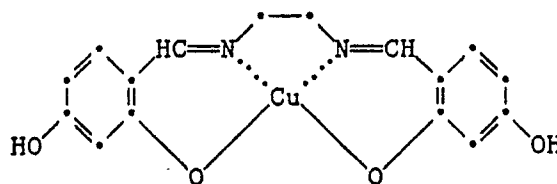
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Kupferkomplex eine Verbindung der Formel



verwendet, worin R Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl und X_1 und Y_1 unabhängig voneinander je Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl bedeuten und wobei sich die OH-Substituenten in 3-, 4- oder 5-Stellung befinden.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass man als Verbindung einen Kupferkomplex der Formel

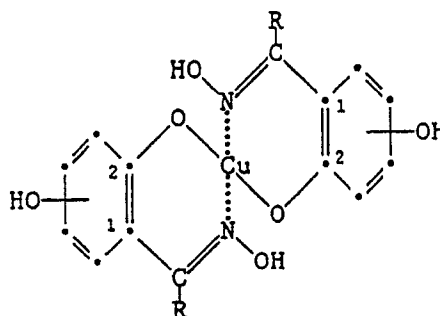
(3)



verwendet.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Kupferkomplexverbindung der Formel

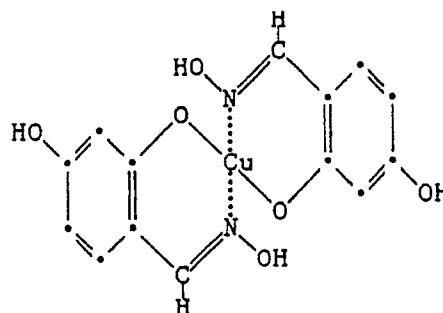
(4)



- verwendet, worin R Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl bedeutet und wobei sich die OH-Substituenten in 4- oder 5-Stellung befinden.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Kupferkomplexverbindung der Formel

(5)



verwendet.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man den Kupferkomplex direkt dem Färbebad zusetzt.

7. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass man den Kupferkomplex in einer Menge einsetzt, dass auf 1 g Polyamid 5 bis 200 µg Kupfer kommen.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Färbung kontinuierlich oder diskontinuierlich bei einer Temperatur von 20 bis 130 °C und bei kontinuierlicher Arbeitsweise die Fixierung der Kupferkomplexe bei einer Temperatur von 100 bis 200 °C erfolgt.

9. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass man Fasermischungen aus Polyamid und Polyurethan einsetzt.

10. Das nach dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 behandelte gefärbte oder ungefärbte Polyamidfasermaterial sowie Fasermischungen.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
Y,D	US-A-4 655 783 (G. REINERT et al.) * Insgesamt * ---	1-3,7-9	D 06 P 3/24 D 06 P 1/642 D 06 M 13/503 D 06 P 5/02 // C 07 F 1/08
Y	EP-A-0 113 856 (BAYER AG) * Seite 7, Beispiel 1a; Ansprüche * ---	1,4,7	
A	EP-A-0 245 204 (CIBA-GEIGY) * Ansprüche 1,3,7,8 * -----	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			D 06 P D 06 M
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 05-12-1989	Prüfer LUDI M.M.B.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	