



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 436 470 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **90811036.4**

51 Int. Cl.⁵: **D06P 1/642, D06P 3/24,
D06P 5/10, D06M 13/503**

22 Anmeldetag: **27.12.90**

30 Priorität: **03.01.90 CH 10/90**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
10.07.91 Patentblatt 91/28

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

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

72 Erfinder: **Bouwknegt, Thys**
Beckenrüttliackerweg 2
CH-4153 Reinach(CH)
Erfinder: **Dietz, Claude**
Rue du Bois fleuri 19
F-68300 St. Louis-la-Chaussée(FR)

54 Verfahren zum photochemischen Stabilisieren von gefärbten Polyamid-Fasermaterialien.

57 Beschrieben wird ein Verfahren zum photochemischen Stabilisieren von gefärbten textilen Fasermaterialien, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man das gefärbte Fasermaterial mit einer verschäumten wässrigen Zubereitung behandelt, welche mindestens (a) einen nicht färbenden Kupferkomplex von Bisazomethinen, Acylhydrazonen, Semicarbazonen oder Thiosemicarbazonen aromatischer Aldehyde oder Ketone oder Oximen enthält.

Mit den erfindungsgemässen Verfahren gelingt es, Abfälle an kupferhaltigen Verunreinigungen im Abwasser zu verhindern.

EP 0 436 470 A1

VERFAHREN ZUM PHOTOCHEMISCHEN STABILISIEREN VON GEFÄRBTEN POLYAMID-FASERMATERIALIEN

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum photochemischen Stabilisieren von gefärbten Polyamid-Fasermaterialien, vorzugsweise mit ausgeprägt dreidimensionalem Charakter (Pol- und Flormaterialien) und insbesondere Teppichen mit Hilfe von Schaum, die wässrige Zubereitung zur Durchführung des Verfahrens sowie das mittels dieses Verfahrens behandelte Textilmaterial.

5 Aus der US-A 4,655,783 ist bekannt, zur Verbesserung der Lichtechtheit von Polyamidfärbungen Kupferkomplexe von Bisazomethinen einzusetzen, wobei die Kupferkomplexe im Färbebad appliziert werden. Bei diesem Prozess ist es unvermeidlich, dass Flottenabfälle entstehen, in denen sich kupferhaltige Verunreinigungen befinden.

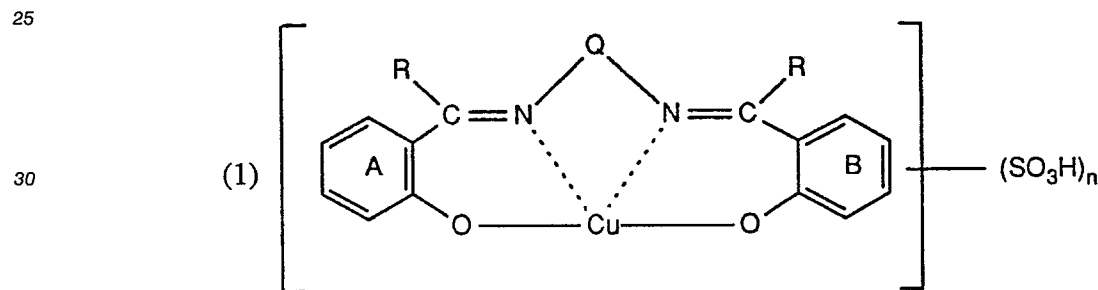
Ueberraschenderweise ist es gelungen, diese Abfälle zu verhindern, indem man diese Kupferkomplexverbindungen mittels einer verschäumten, wässrigen Zubereitung auf das gefärbte Textilmaterial in einer Nachbehandlung appliziert.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demnach ein Verfahren zum photochemischen Stabilisieren von gefärbten Polyamid-Fasermaterialien, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man das gefärbte Fasermaterial mit einer verschäumten wässrigen Zubereitung behandelt, welche mindestens

15 (a) einen nicht färbenden Kupferkomplex von Bisazomethinen, Acylhydrazonen, Semicarbazonen oder Thiosemicarbazonen aromatischer Aldehyde oder Ketone oder Oximen enthält.

Unter Bisazomethinen aromatischer Aldehyde oder Ketone werden hier Schiff'sche Basen von aliphatischen oder aromatischen Diaminen verstanden, wobei die Aldehyde und Ketone in o-Stellung zum Formyl- bzw. Acylrest eine OH-Gruppe aufweisen. Die Bindung mit dem Metallatom erfolgt über diese beiden OH-Gruppen und die beiden Stickstoffatome im Bisazomethinteil. Es handelt sich demnach hier um vierzählige Liganden. Diese können eine oder mehrere Sulfogruppen enthalten, die sich im Aldehyd- bzw. Ketonteil und/oder in der Bisazomethinbrücke befinden.

Zur Anwendung als Komponente (a) gelangen bevorzugt Kupferkomplexe der Formel



worin R für Wasserstoff oder einen gegebenenfalls substituierten Alkyl- oder Arylrest steht, Q einen gegebenenfalls substituierten Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylrest und n 0,1,2 oder 3 bedeutet.

Die Benzolringe A und B können ebenfalls unabhängig voneinander substituiert sein.

Bezeichnet R einen gegebenenfalls substituierten Alkylrest, so kommt vorzugsweise ein C₁-C₈-Alkylrest, insbesondere ein C₁-C₄-Alkylrest in Betracht, der verzweigt oder unverzweigt und gegebenenfalls substituiert sein kann und zwar durch Halogen wie Fluor, Chlor oder Brom, durch C₁-C₄-Alkoxy wie Methoxy oder Ethoxy, durch einen Phenyl- oder Carboxylrest, durch C₁-C₄-Alkoxycarbonyl wie z.B. den Acetylrest oder durch Hydroxy oder eine mono- oder dialkylierte Aminogruppe. Darüberhinaus kommt auch der Cyclohexylrest in Frage, der ebenfalls substituiert sein kann wie beispielsweise durch C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy.

45 Bedeutet R einen gegebenenfalls substituierten Arylrest, so kommt insbesondere ein Phenyl- oder Naphthylrest in Betracht, der substituiert sein kann durch C₁-C₄-Alkyl wie Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sek. Butyl und tert. Butyl, C₁-C₄-Alkoxy wie Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, Butoxy, Isobutoxy, sek. Butoxy und tert. Butoxy, Halogen wie Fluor, Chlor oder Brom, C₂-C₅-Alkanoylamino wie Acetylamino, Propionylamino oder Butyrylamino, Nitro, Cyano, Sulfo oder eine mono- oder dialkylierte Aminogruppe.

50 Bedeutet Q einen Alkylrest, so handelt es sich vor allem um einen gegebenenfalls substituierten C₂-C₄-Alkylrest, insbesondere eine -CH₂-CH₂-Brücke. In Frage kommt aber auch eine durch Sauerstoff oder insbesondere durch Stickstoff unterbrochene C₂-C₈-Alkylkette und zwar vor allem die -(CH₂)₃-NH-(CH₂)₃-Brücke.

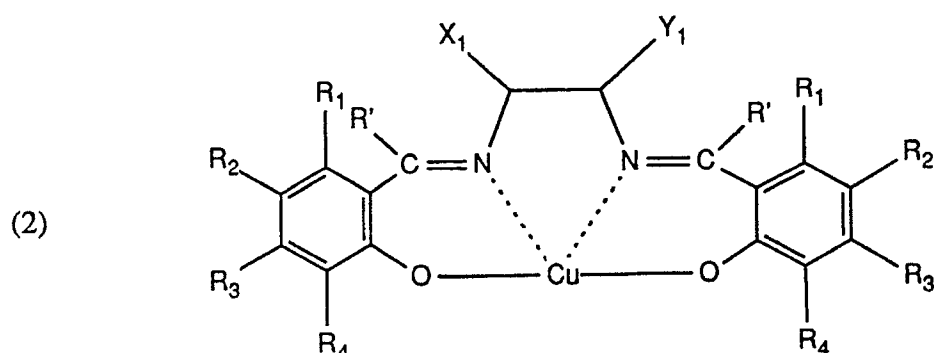
Bedeutet Q einen Arylenrest, so handelt es sich in erster Linie um einen Phenylenrest, insbesondere einen o-Phenylenrest. Dieser kann gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl oder durch C₁-C₄-Alkoxy substituiert sein.

Bedeutet Q einen Cycloalkylenrest, so handelt es sich um einen cycloaliphatischen Rest mit 5-7 C-Atomen wie Cyclopentylen, Cyclohexylen oder Cycloheptylen.

Als Substituenten für die Benzolringe A und B kommen in Frage: Halogen wie Fluor, Chlor oder Brom, die Cyano- oder Nitrogruppe, Alkyl, Alkoxy, Hydroxy, Hydroxyalkyl, Alkoxyalkoxy, Alkoxyalkoxyalkoxy, Carboxymethoxy, Alkylamino, Dialkylamino, -SO₂NH₂, -SO₂NHR₀ oder -SO₂N(R₀)₂, wobei R₀ Alkyl oder Alkoxyalkyl ist und wobei unter Alkyl und Alkoxy jeweils Reste mit 1-4 C-Atomen zu verstehen sind, oder einen aus zueinander orthoständigen Resten, zusammen mit den C-Atomen, an die sie gebunden sind, gebildeten Benzolrest.

Die Sulfogruppe(n), die sich in den Benzolringen A und/oder B und/oder im Brückenglied Q befindet(n), liegt(en) bevorzugt als Alkalimetallsalz, insbesondere als Natrium- oder auch als Aminsatz vor.

Bei den Kupferkomplexen der Formel (1) haben eine besondere Bedeutung die Bisazomethinkomplexe der Formel



30 worin

R' Wasserstoff oder C₁-C₃-Alkyl

R₁, R₂, R₃ und R₄ je Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Hydroxyalkyl, Alkyl, Alkoxy, Alkoxyalkoxy, Alkoxyalkoxyalkoxy, Carboxymethoxy, Alkylamino, Dialkylamino, -SO₂NH₂, -SO₂NHR oder -SO₂NR₂ bedeuten, wobei R Alkyl oder Alkoxyalkyl ist und wobei unter Alkyl oder Alkoxy jeweils Gruppen mit 1-4 C-Atomen zu verstehen sind,

oder

R₁ und R₂ oder R₂ und R₃ oder R₃ und R₄ zusammen mit den C-Atomen, an die sie gebunden sind, einen Benzolrest bilden,

X₁ und Y₁ je Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder einen aromatischen Rest bedeuten oder X₁ und Y₁ zusammen mit den C-Atomen, an die sie gebunden sind, einen cycloaliphatischen Rest mit 5-7 C-Atomen bilden.

C₁ bis C₄-Alkyl für X₁ und Y₁ bedeutet z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, sek.-Butyl und tert.-Butyl. Als aromatische Reste kommen für X₁ und Y₁ vor allem gegebenenfalls substituierte Naphthyl- und insbesondere Phenylreste in Betracht.

Im allgemeinen sind die Kupferkomplexverbindungen der Formel (2) wasserunlöslich, sofern sie keine Carboxymethoxyreste (-O-CH₂-COOH) oder deren Salze aufweisen.

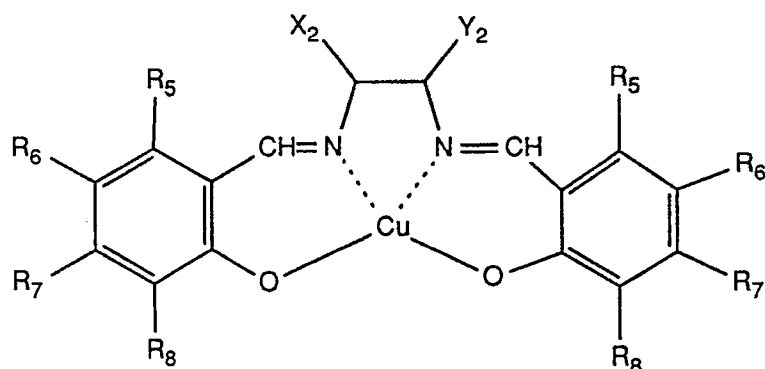
Bei den cycloaliphatischen Resten handelt es sich um Cyclopentylen-, Cyclohexylen- oder Cycloheptylenreste.

Vorzugsweise bedeuten R₁ bis R₄ unabhängig voneinander je Wasserstoff, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Butyl, Methoxy, Ethoxy, Methoxyethoxy, Ethoxyethoxyethoxy oder Diethylamino oder R₁ und R₂ bilden zusammen einen ankondensierten Benzolrest.

Von den Substituenten X₁ und Y₁ ist vorzugsweise einer Wasserstoff und der andere Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Phenyl oder X₁ und Y₁ bilden zusammen einen Cyclohexylenrest.

Bevorzugt gelangen wasserunlösliche Kupferkomplexe der Formel

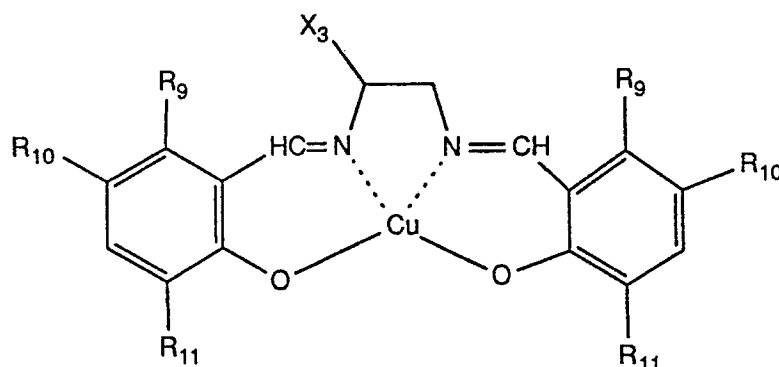
(3)



zum Einsatz, worin R_5 bis R_8 unabhängig voneinander je Wasserstoff, Hydroxy, Brom, Methyl, tert. Butyl, Methoxy, Methoxyethoxy, Ethoxyethoxyethoxy oder Diethylamino, X_2 Wasserstoff, Methyl, Ethyl, oder Phenyl und Y_2 Wasserstoff bedeuten oder R_5 und R_6 zusammen einen ankondensierten Benzolrest oder X_2 und Y_2 zusammen einen Cyclohexylenrest bilden.

Von besonderem Interesse sind Verbindungen der Formel

(4)

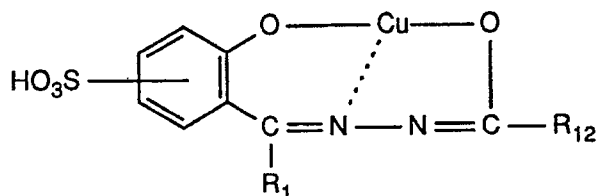


worin R_9 , R_{10} und R_{11} unabhängig voneinander je Wasserstoff, Chlor, Brom, Methyl oder Methoxy bedeuten oder worin R_9 und R_{10} zusammen einen ankondensierten Benzolring bilden und X_3 Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Phenyl ist.

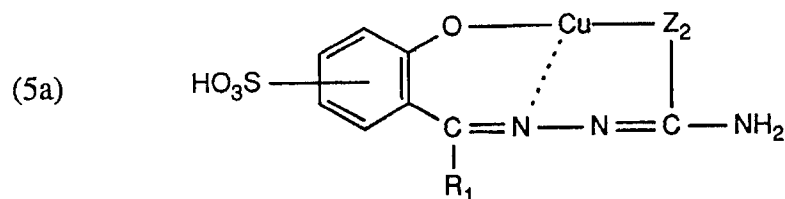
Im Vordergrund des Interesses stehen indessen Verbindungen der Formel (4), worin R_9 , R_{10} , R_{11} und X_3 für Wasserstoff stehen.

Bei Kupferkomplexen von Acylhydrazonen aromatischer Aldehyde und Ketone, die als Komponente (a) zum Einsatz kommen, handelt es sich in erster Linie um die Komplexe der Formel

(5)



worin R_1 und R_{12} unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen gegebenenfalls substituierten Alkyl- oder Arylrest stehen und bei Kupferkomplexen von Semicarbazonen bzw. Thiosemicarbazonen als Komponente (a) handelt es sich in erster Linie um die Komplexe der Formel



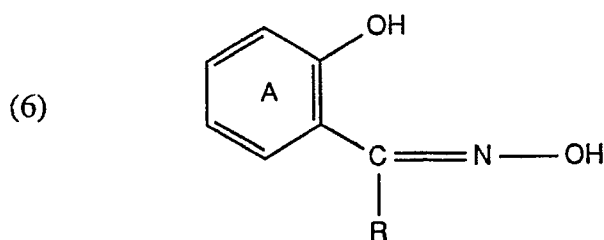
worin R_1 die unter Formel (5) angegebene Bedeutung hat und Z_2 für Sauerstoff oder Schwefel steht.

Bedeutung in den Formeln (5) und (5a) R_1 und/oder R_{12} einen Alkylrest, so kann dieser verzweigt oder unverzweigt sein und hat eine Kettenlänge von vorzugsweise 1 bis 8, insbesondere 1 bis 4 C-Atomen. Als Substituenten kommen in Frage Halogen wie Fluor, Chlor oder Brom, C_1 - C_4 -Alkoxy wie Methoxy oder Ethoxy, ferner Phenyl oder Carbonyl, C_1 - C_4 -Alkoxycarbonyl wie z.B. Acetyl oder Hydroxy, Mono- oder Dialkylamino.

Bedeutung in den Formeln (5) und (5a) R_1 und/oder R_{12} einen gegebenenfalls substituierten Arylrest, so kommt insbesondere ein Phenyl- oder Naphthylrest in Betracht, der substituiert sein kann durch C_1 - C_4 -Alkyl wie Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sek. Butyl oder tert. Butyl, C_1 - C_4 -Alkoxy wie Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, Butoxy, Isobutoxy, sek. Butoxy oder tert. Butoxy, Halogen wie Fluor, Chlor oder Brom, C_2 - C_5 -Alkanoylamino wie Acetylamino, Propionylamino oder Butyrylamino, Nitro, Cyano, Sulfo oder eine mono- oder dialkylierte Aminogruppe.

Bevorzugt gelangen solche Komplexe der Formel (5) zur Anwendung, in denen R_1 Wasserstoff und R_{12} Wasserstoff, Methyl oder insbesondere den Phenylrest bedeuten, und vor allem die Komplexe, bei denen sich die Sulfogruppe wiederum in p-Stellung zum Sauerstoff befindet.

Bei Kupferkomplexen von Oximen als Komponente (a) handelt es sich hauptsächlich um Kupferverbindungen von Phenolen der Formel



worin R Wasserstoff, Hydroxy, Alkyl oder Cycloalkyl bedeutet und in der der Ring A gegebenenfalls weiter substituiert sein kann, wie z.B. Kupferverbindungen des Salicylaloxims und der Salicylhydroxamsäure.

Geeignete Alkylreste sind solche mit 1 bis 4 C-Atomen, geeignete Cycloalkylreste Cyclohexyl- und Methylcyclohexylreste, geeignete Substituenten im Ring A Methyl, Methoxy oder Chlor. Vorzugsweise ist dieser Ring jedoch unsubstituiert.

Die Komplexe der Formeln (1) bis (5) werden bevorzugt in neutraler Form, d.h. als Alkalisalz, insbesondere Natrium- oder Ammoniumsalz verwendet.

Die als Komponente (a) verwendbaren Verbindungen sind bekannt und können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden. Sie sind z.B. aus den EP-A 51 188, 113 856 und 162 811 bekannt und können nach bekannten Verfahren hergestellt werden.

Die als Komponente (a) verwendbaren Kupferkomplexe werden zweckmäßigerweise aus wässrigem Bad appliziert, wobei diese vorteilhaft in einer Menge eingesetzt werden, dass auf 1 g Polyamidfasermaterial 5 bis 200 μ g, insbesondere 10 bis 100 μ g Kupfer kommen.

Sind die Verbindungen der Komponente (a) wasserunlöslich, werden sie zweckmäßig als fein verteilte Dispersionen eingesetzt, die durch Mahlen in Gegenwart üblicher Dispergiermittel erhalten werden.

Die verschäumte wässrige Zubereitung enthält neben der Komponente (a)

(b) ein anionisches Tensid oder ein nichtionogenes Tensid oder eine Mischung dieser Tenside und gegebenenfalls

(c) ein Salz eines hydrolysierten Polymaleinsäureanhydrids und

(d) ein polares organisches Lösungsmittel.

Die Komponente (b) der erfindungsgemässen Zubereitung stellt den eigentlichen Schaumbildner dar. Dafür eignen sich in der Regel anionische oder nichtionogene Tenside oder Mischungen von anionischen

und nichtionogenen Tensiden.

Die anionischen Tenside der Komponente (b) sind vorzugsweise Alkylenoxidaddukte, wie z.B. saure Ethergruppen oder vorzugsweise Estergruppen von anorganischen oder organischen Säuren enthaltende Anlagerungsprodukte von Alkylenoxiden, besonders Ethylenoxid und/oder Propylenoxid oder auch Styrol-
 5 oxid an aliphatische Kohlenwasserstoffreste mit insgesamt mindestens 2 Kohlenstoffatomen aufweisende organische Hydroxyl-, Carboxyl-, Amino- und/oder Amidverbindungen bzw. Mischungen dieser Stoffe. Diese sauren Ether oder Ester können als freie Säuren oder als Salze, z.B. Alkalimetall-, Erdalkalimetall-, Ammonium- oder Aminsalze vorliegen.

Die Herstellung dieser anionischen Tenside erfolgt nach bekannten Methoden, indem man an die
 10 organischen Hydroxyl-, Carboxyl-, Amino- und/oder Amidverbindungen mindestens 1 Mol, vorzugsweise mehr als 1 Mol, z.B. 2 bis 60 Mol Ethylenoxid oder Propylenoxid oder alternierend in beliebiger Reihenfolge Ethylenoxid und Propylenoxid anlagert und anschließend die Anlagerungsprodukte verethert bzw. verestert und gegebenenfalls die Ether bzw. die Ester in ihre Salze überführt. Als Grundstoffe kommen höhere Fettalkohole, d.h. Alkanole oder Alkenole je mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, zwei- bis sechswertige
 15 aliphatische Alkohole von 2 bis 9 Kohlenstoffatomen, alicyclische Alkohole, Phenylphenole, Benzylphenole, Alkylphenole mit einem oder mehreren Alkylsubstituenten, der bzw. die zusammen mindestens 4 Kohlenstoffatome aufweisen, Fettsäuren mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, Amine, die aliphatische und/oder cycloaliphatische Kohlenwasserstoffreste von mindestens 8 Kohlenstoffatomen aufweisen, besonders derartige Reste aufweisende Fettamine, Hydroxyalkylamine, Hydroxyalkylamide und Aminoalkylester von Fettsäuren
 20 oder Dicarbonsäuren und höher alkylierter Aryloxycarbonsäuren in Betracht.

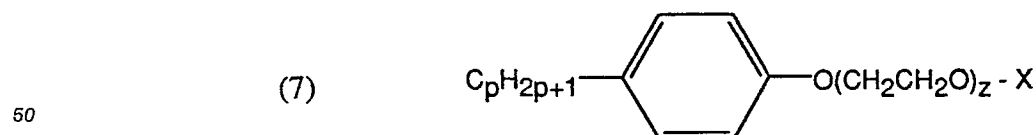
Beispielsweise kommen als anionische Tenside in Frage:

- sulfatierte aliphatische Alkohole, deren Alkylkette 8 bis 18 Kohlenstoffatome aufweist, z.B. sulfatierter Laurylalkohol;
- sulfatierte ungesättigte Fettsäuren oder Fettsäureniederalkylester, die im Fettrest 8 bis 20 Kohlenstoffatome aufweisen, z.B. Rizinolsäure und solche Fettsäuren enthaltende Oele, z.B. Rizinusöl;
- 25 - Alkylsulfonate, deren Alkylkette 8 bis 20 Kohlenstoffatome enthält, z.B. Dodecylsulfonat;
- Alkylarylsulfonate mit geradkettiger oder verzweigter Alkylkette mit mindestens 6 Kohlenstoffatomen, z.B. Dodecylbenzolsulfonate oder 3,7-Diisobutyl-naphthalin-sulfonate;
- die als Seifen bezeichneten Alkalimetall-, Ammonium- oder Aminsalze von Fettsäuren mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen, z.B. Kolophoniumsalze;
- 30 - Ester von Polyalkoholen, insbesondere Mono- oder Diglyceride von Fettsäuren mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, z.B. Monoglyceride der Laurin-, Stearin- oder Oelsäure, und
- die mit einer organischen Dicarbonsäure wie z.B. Maleinsäure, Malonsäure oder Sulfobernsteinsäure, vorzugsweise jedoch mit einer anorganischen mehrbasischen Säure wie o-Phosphorsäure oder insbesondere Schwefelsäure in einen sauren Ester übergeführten Anlagerungsprodukte von 1 bis 60
 35 Mol Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Fettamine, Fettsäuren oder Fettalkohole je mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, an Alkylphenole mit 4 bis 16 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette oder an drei- bis sechswertige Alkanole mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen.

Gut geeignete anionische Tenside der Komponente (b) sind

- 40 (I) saure Ester oder deren Salze eines Polyadduktes von 2 bis 15 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Fettalkohol mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen oder an 1 Mol Alkylphenol mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen im Alkylteil,
 - (II) Alkylphenylsulfonate mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen im Alkylrest,
 - (III) sulfonierte 1-Benzyl-2-alkylbenzimidazole mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen im Alkylrest,
- wobei die Komponenten (I), (II) und (III) einzeln oder als Gemisch verwendet werden können.

45 Die Komponente (I) der genannten bevorzugten anionischen Tenside kann z.B. durch die Formel



oder die Formel

55 (8)
$$\text{R}-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O})_z-\text{X}$$

dargestellt werden, worin R Alkyl oder Alkenyl mit je 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, X der Säurerest einer anorganischen, Sauerstoff enthaltenden Säure oder der Rest einer anorganischen Säure, p 4 bis 12 und z 2

bis 15 sind.

Die Alkylreste am Benzolring der Formel (7) können Butyl, Hexyl, n-Octyl, n-Nonyl, p-tert.-Octyl, p-tert.-Nonyl, Decyl oder Dodecyl sein. Bevorzugt sind die Alkylreste mit 8 bis 12 Kohlenstoffatomen, insbesondere die Octyl- und Nonylreste.

5 Der Säurerest X leitet sich beispielsweise von niedermolekularen Dicarbonsäuren ab, wie z.B. Maleinsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure oder Sulfobernsteinsäure und ist über eine Esterbrücke mit dem Ethylenoxyteil des Moleküls verbunden. Insbesondere leitet sich X jedoch von anorganischen mehrbasischen Säuren wie Orthophosphorsäure und insbesondere Schwefelsäure ab. Der Säurerest X liegt vorzugsweise in Salzform, d.h. z.B. als Alkalimetall-, Ammonium- oder Aminsatz vor. Beispiele für solche Salze sind
10 Lithium-, Natrium-, Kalium-, Ammonium-, Trimethylamin-, Ethanolamin-, Diethanolamin- oder Triethanolaminsalze.

Die Fettalkohole zur Herstellung der Komponente (I) der Formel (8) sind z.B. solche mit 8 bis 22, insbesondere mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, wie Octyl-, Decyl-, Lauryl-, Tridecyl-, Myristyl-, Cetyl-, Stearyl-, Oleyl-, Arachidyl- oder Behenylalkohol.

15 Die Esterbildung erfolgt in der Regel mit den gleichen Säuren, die für die Verbindungen der Formel (7) genannt sind. Eine bevorzugte Verbindung der Formel (8) ist das Natriumsalz der Lauryltriglykoethersulfonsäure.

Für die Komponente (I) der Formeln (7) und (8) werden insbesondere folgende Verbindungen genannt:

- 20 1. Ammoniumsalz des sauren Schwefelsäureesters des Anlagerungsproduktes von 2 Mol Ethylenoxid an 1 Mol p-tert.-Nonylphenol;
2. Natriumsalz des sauren Maleinsäureesters des Anlagerungsproduktes von 2 Mol Ethylenoxid an 1 Mol p-Nonylphenyl;
3. Ammoniumsalz des sauren Schwefelsäureesters des Anlagerungsproduktes von 3 Mol Ethylenoxid an 1 Mol p-Butylphenol;
- 25 4. Ammoniumsalz des sauren Phosphorsäureester des Anlagerungsproduktes von 2 Mol Ethylenoxid an 1 Mol p-Nonylphenol;
5. Natriumsalz des Disulfobernsteinsäureesters des Anlagerungsproduktes von 4 Mol Ethylenoxid an 1 Mol n-Octylphenol;
6. Ammoniumsalz des sauren Schwefelsäureesters des Anlagerungsproduktes von 9 Mol Ethylenoxid an 1 Mol p-Nonylphenol;
- 30 7. Ammoniumsalz des sauren Schwefelsäureesters des Anlagerungsproduktes von 6 Mol Ethylenoxid an 1 Mol p-Nonylphenol;
8. Natriumsalz des Monosulfobernsteinsäureesters des Anlagerungsproduktes von 2 Mol Ethylenoxid an 1 Mol p-Nonylphenol;
- 35 9. Ammoniumsalz des sauren Schwefelsäureesters des Anlagerungsproduktes von 6 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Dodecylphenol;
10. Ammoniumsalz des sauren Schwefelsäureesters des Anlagerungsproduktes von 2 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Octylphenol;
11. Ammoniumsalz des sauren Schwefelsäureesters des Anlagerungsproduktes von 2 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Alfol (1014);
- 40 12. Ammoniumsalz des sauren Schwefelsäureesters des Anlagerungsproduktes von 2 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Stearylalkohol;
13. Ammoniumsalz des sauren Schwefelsäureesters des Anlagerungsproduktes von 3 Mol Ethylenoxid an 1 Mol 2-Ethylhexanol;
- 45 14. Ammoniumsalz des sauren Schwefelsäureesters des Anlagerungsproduktes von 15 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Stearylalkohol;
15. Ammoniumsalz des sauren Schwefelsäureesters des Anlagerungsproduktes von 3 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Tridecylalkohol;
16. Ammoniumsalz des sauren Schwefelsäureesters des Anlagerungsproduktes von 4 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Hydroabietylalkohol;
- 50 17. Ammoniumsalz des sauren Schwefelsäureesters des Anlagerungsproduktes von 3 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Alfol (2022);
18. Ammoniumsalz des sauren Schwefelsäureesters des Anlagerungsproduktes von 3 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Laurylalkohol;
- 55 19. Di-(β -hydroxy-ethyl)-aminsatz des sauren Schwefelsäureesters des Anlagerungsproduktes von 3 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Laurylalkohol;
20. Natriumsalz des sauren Schwefelsäureesters des Anlagerungsproduktes von 2 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Laurylalkohol;

21. Natriumsalz des sauren Schwefelsäureesters des Anlagerungsproduktes von 3 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Laurylalkohol;

22. Saurer Phosphorsäureester des Anlagerungsproduktes von 5 Mol Ethylenoxid an 1 Mol 2-Ethyl-n-hexanol;

5 23. Ammoniumsalz des sauren Schwefelsäureesters des Anlagerungsproduktes von 3 Mol Ethylenoxid an 1 Mol eines Alkoholgemisches mit 20 bis 22 Kohlenstoffatomen.

24. Diphosphorsäureester des Anlagerungsproduktes von 8 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Dodecylamin.

25. Ammoniumsalz des sauren Phosphorsäureesters des Anlagerungsproduktes von 8 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Talgfettamin.

10 Die Alkylphenylsulfonate der Komponente (II) sind in der Regel Alkalimetallsalze der entsprechenden Monosulfonsäuren mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, der geradkettig oder verzweigt, gesättigt oder ungesättigt ist. Als Alkylreste kommen z.B. n-Octyl, tert.-Octyl, n-Nonyl, tert.-Nonyl, n-Decyl, n-Dodecyl, Tridecyl, Myristyl, Cetyl, Stearyl oder Oleyl in Frage. Bevorzugt sind Alkylreste mit 8 bis 12 Kohlenstoffatomen, wobei Dodecylbenzolsulfonat (Natriumsalz) besonders geeignet ist.

15 Die Komponenten (I) und (II) können allein oder auch als Mischungen untereinander verwendet werden.

Die nichtionogenen Tenside gemäß der Komponente (b) sind vorteilhafterweise nichtionogene Alkylenoxidanlagerungsprodukte von 1 bis 100 Mol Alkylenoxid, z.B. Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an 1 Mol eines aliphatischen Monoalkohols mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen, eines 3- bis 6-wertigen aliphatischen Alkohols, eines gegebenenfalls durch Alkyl oder Phenyl substituierten Phenols oder einer Fettsäure mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen.

20 Bei den aliphatischen Monoalkoholen zur Herstellung der nichtionogenen Tenside handelt es sich z.B. um wasserlösliche Monoalkohole mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 8 bis 22 Kohlenstoffatomen. Diese Alkohole können gesättigt oder ungesättigt und verzweigt oder geradkettig sein und können allein oder im Gemisch eingesetzt werden. Es können natürliche Alkohole wie z.B. Myristylalkohol, Cetylalkohol, Stearylalkohol oder Oleylalkohol oder synthetische Alkohole wie insbesondere 2-Ethylhexanol, ferner Trimethylhexanol, Trimethylnonylalkohol, Hexadecylalkohol oder Fettalkohole mit dem Alkylenoxid umgesetzt werden.

Weitere aliphatische Alkohole, die mit Alkylenoxid umgesetzt werden können, sind 3- bis 6-wertige Alkanole. Diese enthalten 3 bis 6 Kohlenstoffatome und sind insbesondere Glycerin, Trimethylolpropan, 30 Erythrit, Mannit, Pentaerythrit und Sorbit. Die 3- bis 6-wertigen Alkohole werden vorzugsweise mit Propylenoxid oder Ethylenoxid oder Gemischen dieser Alkylenoxide umgesetzt.

Als gegebenenfalls substituierte Phenole eignen sich beispielsweise Phenol, o-Phenylphenol oder Alkylphenole, deren Alkylrest 1 bis 16, vorzugsweise 4 bis 12 Kohlenstoffatome aufweist. Beispiele dieser Alkylphenole sind p-Kresol, Butylphenol, Tributylphenol, Octylphenol und besonders Nonylphenol.

35 Die Fettsäuren weisen vorzugsweise 8 bis 12 Kohlenstoffatome auf und können gesättigt oder ungesättigt sein, wie z.B. die Caprin-, Laurin-, Myristin-, Palmitin- oder Stearinsäure bzw. die Decen-, Dodecen-, Tetradecen-, Hexadecen-, Oel-, Linol-, Linolen- oder vorzugsweise Rizinolsäure.

Als nichtionogene Tenside seien beispielsweise genannt:

- 40 - Anlagerungsprodukte von vorzugsweise 5 bis 80 Mol Alkylenoxiden, insbesondere Ethylenoxid, wobei einzelne Ethylenoxideinheiten durch substituierte Epoxide, wie Styroloxid und/oder Propylenoxid ersetzt sein können, an höhere ungesättigte oder gesättigte Fettalkohole, Fettsäuren, Fettamine oder Fettamide mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen oder an Phenylphenol oder Alkylphenole, deren Alkylreste mindestens 4 Kohlenstoffatome aufweisen;
- Alkylenoxid-, insbesondere Ethylenoxid- und/oder Propylenoxid-Kondensationsprodukte;
- 45 - Umsetzungsprodukte aus einer 8 bis 22 Kohlenstoffatome aufweisenden Fettsäure und einem primären oder sekundären, mindestens eine Hydroxyniederalkyl- oder Niederalkoxyniederalkylgruppe aufweisenden Amin oder Alkylenoxid-Anlagerungsprodukte dieser hydroxyalkylgruppenhaltigen Umsetzungsprodukte, wobei die Umsetzung so erfolgt, dass das molekulare Mengenverhältnis zwischen Hydroxyalkylamin und Fettsäure 1:1 und grösser als 1, z.B. 1,1:1 bis 2:1 sein kann, und
- 50 - Anlagerungsprodukte von Propylenoxid an einen drei- bis sechswertigen aliphatischen Alkohol von 3 bis 5 Kohlenstoffatomen, z.B. Glycerin oder Pentaerythrit, wobei die Polypropylenoxidaddukte ein durchschnittliches Molekulargewicht von 250 bis 1800, vorzugsweise 400 bis 900, aufweisen.

Gut geeignete nichtionogene Tenside der Komponente (b) sind

(IV) Anlagerungsprodukte von 2 bis 15 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Fettalkohol oder Fettsäure mit jeweils 8 bis 22 Kohlenstoffatomen oder an 1 Mol Alkylphenol mit insgesamt 4 bis 12 Kohlenstoffatomen im Alkylteil,

(V) gegebenenfalls mono-, di- oder triethoxylierte Fettalkohole mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen im Fettalkoholrest, oder

(VI) Fettsäuredialkanolamide mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen im Fettsäurerest.

Als Komponente (IV) kommen vorteilhafterweise Octyl- oder vorzugsweise Nonylphenol-Ethylenoxidaddukte mit 2 bis 12 Ethylenoxideinheiten in Betracht.

Im einzelnen seien die folgenden Verbindungen genannt: p-Octylphenol/2 Mol Ethylenoxid, p-Nonylphenol/9 Mol Ethylenoxid, p-Nonylphenol/10 Mol Ethylenoxid, p-Nonylphenol/11 Mol Ethylenoxid.

Weitere Alkylphenol-Ethylenoxidaddukte lassen sich z.B. von Butylphenol oder Tributylphenol ableiten.

Die Komponente (IV) kann zweckmässigerweise auch ein Anlagerungsprodukt von 2 bis 15 Mol, vorzugsweise 7 bis 15 Mol Ethylenoxid an 1 Mol eines aliphatischen Monoalkohols mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen sein.

Die aliphatischen Monoalkohole können gesättigt oder ungesättigt sein und können allein oder als Gemische eingesetzt werden. Es können natürliche Alkohole wie z.B. Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Stearylalkohol, Oleylalkohol oder synthetische Alkohole wie insbesondere 2-Ethylhexanol, ferner Triethylhexanol, Trimethylnonylalkohol, Hexadecylalkohol oder C₁₂-C₂₂-Fettalkohole mit Ethylenoxid umgesetzt werden.

Es können auch Ethylenoxidanlagerungsprodukte von 2 bis 15 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Fettsäure als Komponente (IV) eingesetzt werden. Die Fettsäuren weisen vorzugsweise 10 bis 20 Kohlenstoffatome auf und können gesättigt oder ungesättigt sein, wie z.B. die Caprin-, Laurin-, Myristin-, Palmitin- oder Stearinsäure bzw. die Decen-, Dodecen-, Tetradecen-, Hexadecen-, Oel-, Linol- oder Ricinolsäure.

Bei der Komponente (V) handelt es sich um einen definitionsgemäss gegebenenfalls ethoxylierten Fettalkohol, dessen HLB-Wert zweckmässigerweise 0,1 bis 10, insbesondere 0,5 bis 10 beträgt. Komponenten (V) mit HLB-Werten im Bereich von 0,1 bis 7,0 haben sich als besonders vorteilhaft erwiesen. Der HLB-Wert ist ein Mass für die "Hydrophilic-Lipophilic-Balance" in einem Molekül. Die HLB-Werte können gemäss W.C. Griffin, ISCC 5, 249 (1954) oder J.T. Davis, Tenside Detergens 11 (3), 133 (1974), experimentell bestimmt oder berechnet werden.

Die als Komponente (V) in Betracht kommenden Fettalkohole können gesättigt oder ungesättigt sein. Vorzugsweise enthalten sie 12 bis 18 Kohlenstoffatome. Als Beispiele von Alkoholen für die Komponente (V) seien Lauryl-, Myristyl-, Cetyl-, Stearyl-, Oleyl-, Arachidyl-, Behenylalkohol oder C₁₂-C₂₂-Fettalkohole genannt.

Diese Fettalkohole können vorteilhafterweise mono-, di- oder triethoxyliert sein.

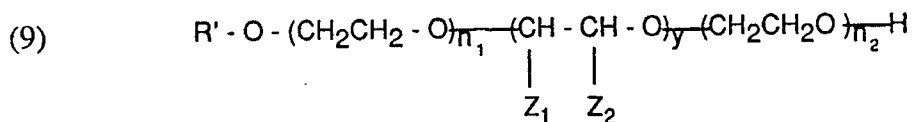
Bevorzugte Komponenten (V) sind Cetylalkohol oder Diethylenglykocetylether (= Polyoxyethylen-(2)-cetylether) der Formel C₁₆H₃₃-O-(CH₂CH₂O)₂-H.

Bei den Fettsäure-Alkanolamin-Umsetzungsprodukten der Komponente (VI) handelt es sich z.B. um Produkte, welche aus Fettsäuren mit 8 bis 22, vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen und Alkanolaminen mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie Ethanolamin, Diethanolamin, Isopropanolamin oder Diisopropanolamin hergestellt werden, wobei Diethanolamin bevorzugt ist. Besonders bevorzugt sind Fettsäurediethanolamine mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen.

Geeignete Fettsäuren sind z.B. Capryl-, Caprin-, Laurin-, Myristin-, Palmitin-, Stearin-, Arachin-, Behen-, Olein-, Linol-, Linolen-, Arachidon- oder Kokosfettsäure.

Bevorzugte Beispiele derartiger Umsetzungsprodukte sind das Kokosfettsäurediethanolamid sowie das Laurinsäure- oder Stearinsäurediethanolamid.

Weitere gut geeignete nichtionogene Tenside sind Alkylenoxid-Umsetzungsprodukte der Formel



worin R' Wasserstoff, Alkyl oder Alkenyl mit höchstens 18 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 8 bis 16 Kohlenstoffatomen, o-Phenylphenyl oder Alkylphenyl mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, von Z₁ und Z₂ eines Wasserstoff und das andere Methyl, y 1 bis 15 bedeuten und die Summe von n₁ + n₂ 3 bis 15 beträgt.

Besonders vorteilhafte nichtionogene Tenside sind Fettalkoholpolyglykolsmischether, insbesondere Anlagerungsprodukte von 3 bis 10 Mol Ethylenoxid und 3 bis 10 Mol Propylenoxid an aliphatische Monoalkohole von 8 bis 16 Kohlenstoffatomen.

Die folgenden Anlagerungsprodukte sind Beispiele für die Alkylenoxid-Umsetzungsprodukte der Formel (9):

a1. Anlagerungsprodukt von 12 Mol Ethylenoxid und 12 Mol Propylenoxid an 1 Mol eines C₄-C₁₈-

Fettalkohols,

a2. Anlagerungsprodukt von 5 Mol Ethylenoxid und 5 Mol Propylenoxid an 1 Mol C₁₂-C₁₄-Fettalkohol,

a3. Anlagerungsprodukt von 9 Mol Ethylenoxid und 7 Mol Propylenoxid an 1 Mol C₁₆-C₁₈-Fettalkohol,

a4. Anlagerungsprodukt von 9,5 Mol Ethylenoxid und 9,5 Mol Propylenoxid an 1 Mol Nonylphenol.

5 Bevorzugt werden für die Komponente (b) Kombinationen aus den Komponenten (I), (II), (III), (IV), (V) und (VI) eingesetzt.

Bevorzugt enthält die erfindungsgemässe Zusammensetzung als Komponente (a) einen nicht färbenden Kupferkomplex von Bisazomethinen, Acylhydrazonen, Semicarbazonen oder Thiosemicarbazonen aromatischer Aldehyde oder Ketone oder Oximen enthält und als Komponente (b) Kombinationen aus den
10 Komponenten (I), (II), (III), (IV), (V) und (VI).

Besonders bevorzugt enthält die erfindungsgemässe Zusammensetzung als Komponente (a) eine Kupferkomplexverbindung der Formel (2) und als Komponente (b) Kombinationen aus den Komponenten (I), (II), (III), (IV), (V) und (VI).

Ganz besonders bevorzugte Gemische der Komponente (b) sind z.B. solche aus

15 (1) Nonylphenol-Ethylenoxidaddukten mit 10 bis 12 Ethylenoxideinheiten, Natriumsalzen von Schwefelsäureestern von Fettalkohol-Ethylenoxidaddukten mit 8 bis 12 Kohlenstoffatomen im Alkoholteil und 2 bis 4 Ethylenoxideinheiten und Kokosfettsäurediethanolamid,

(2) Umsetzungsprodukte von 7 bis 15 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Stearylalkohol, Kokosfettsäurediethanolamid und Cetylalkohol oder diethoxyliertem Cetylalkohol, oder

20 (3) Dodecylbenzolsulfonat, Lauryltriglykolethersulfat-Natrium, Kokosfettsäurediethanolamid und dem Dinatriumsalz der 1-Benzyl-2-stearyl-benzimidazoldisulfonsäure.

Im Vordergrund des Interesses stehen Gemische aus einem Schwefelsäureester eines Fettalkohol-Ethylenoxidadduktes mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen im Alkoholteil und 2 bis 4 Ethylenoxideinheiten oder dessen Alkalimetallsalze und einen Fettsäurediethanolamid mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen im Fettsäurerest.

25 Von ganz besonderem Interesse sind Gemische aus Lauryltriglykolethersulfat-Natrium und Fettsäurediethanolamid mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen.

Die Verbindungen der Komponente (b) sind sehr gute Verschäumer, d.h. sie können einerseits mit sehr geringer Einsatzmenge den Schaum in ausreichender Menge bilden und andererseits den gebildeten Schaum auch stabilisieren.

30 Als fakultative Komponente (c) der erfindungsgemässen Zubereitung wird hydrolysiertes Polymaleinsäureanhydrid verwendet, welches zweckmässigerweise ein Molekulargewicht von 300 bis 5000 hat und welches mindestens teilweise als wasserlösliches Salz eines derartigen Polymaleinsäureanhydrids vorliegt. Polymerisate dieser Art eignen sich als Komplexmierungsmittel zur Bindung der im Fasermaterial vorhandenen Verunreinigungen, wie z.B. Calcium- und/oder Magnesiumsalze.

35 Polymaleinsäureanhydrid ist ein Homopolymerisat aus Maleinsäureanhydrid und lässt sich sehr leicht, beispielsweise durch Erhitzen mit Wasser unter Bildung eines polymeren Produktes hydrolysieren, welches freie Carbonsäuregruppen an einer Kohlenstoffhauptkette enthält. Das Produkt stellt keine reine Polymaleinsäure dar. Die genaue Konstitution des Produktes ist nicht bekannt. Daher wird im Rahmen dieser Erfindung dieses durch Hydrolyse von Polymaleinsäureanhydrid gebildete polymere Produkt als hydrolysiertes Polymaleinsäureanhydrid bezeichnet. Dieses hydrolysierte Polymaleinsäureanhydrid kann aus einem durch
40 Additionspolymerisation aus einem im wesentlichen aus Maleinsäureanhydrid bestehenden Ausgangsmonomer unter Bedingungen der Polymerisation in der Masse oder durch Lösungspolymerisation erhaltenen Polymeren hergestellt werden. Vorzugsweise polymerisiert man Maleinsäureanhydrid in einem inerten organischen Lösungsmittel wie Toluol oder Xylol in Gegenwart eines Polymerisationskatalysators, insbesondere eines Radikalinitiators wie Benzoylperoxid, Di-tertiär-butylperoxid oder Monobutylhydroperoxid bei
45 Temperaturen bis 150 °C, z.B. 120 ° bis 145 °C. Die Hauptkette des Primärpolymers wird im wesentlichen durch nicht-hydrolysierbare Bindungen gebildet. Das primäre nicht-hydrolysierte Polymerprodukt wird dann, nach Befreiung von nicht umgesetztem Monomer und anderen nicht-polymeren Molekülarten, mit Wasser oder einem wasserlöslichen Alkali hydrolysiert und so verwendet. Gegebenenfalls kann man es auch in
50 nicht-hydrolysierte Form in die wässrigen Behandlungsbäder geben.

Während der Polymerisation oder der nachfolgenden Hydrolyse kann eine Decarboxylierung des Polymerisats eintreten, so dass die gefundene Säurezahl des hydrolysierten Polymaleinsäureanhydrids niedriger liegt als der theoretische Wert von 1143 mg KOH/g. Eine solche Decarboxylierung geht aber nicht so weit, dass die Säurezahl unter 350 mg KOH/g fällt. Die Säurezahl lässt sich durch potentiometrische
55 Titration in wässriger Lösung gegen 0,1n-Kaliumhydroxidlösung bestimmen, wobei man $\Delta\text{pH}:\Delta\text{V}$ graphisch aufträgt und die höchste Spitze als Endpunkt ansieht; dabei bedeutet ΔpH die pH-Änderung, ΔV die Volumenänderung und V das titrierte Volumen.

Von Bedeutung ist, dass das Molekulargewicht des hydrolysierten Polymaleinsäureanhydrids im ange-

gebenen niedrigen Bereich liegt. Bevorzugt verwendet man Polymaleinsäureanhydrid mit einem Molekulargewicht, das 2000 nicht überschreitet und vorzugsweise im Bereich von 350 bis 1000 liegt.

Das Molekulargewicht des Polymaleinsäureanhydrids wird in der Regel rechnerisch aus osmometrischen Daten des Polymaleinsäureanhydrids vor der Hydrolyse bestimmt.

5 Weitere Einzelheiten über die Natur des hydrolysierten Polymaleinsäureanhydrids einschliesslich seiner Herstellung sind in den britischen Patentschriften 1 369 429, 1 411 063 und 1 491 978 und in der schweizerischen Patentschrift 624 256 beschrieben.

Durch Zugabe von Basen zum hydrolysierten Polymaleinsäureanhydrid liegen deren Carboxylgruppen bei Verwendung von mittelstarken bis starken Basen als wasserlösliche Salzgruppen vor. Bei Verwendung
10 von schwachen Basen liegen die Carboxylgruppen nur teilweise als wasserlösliche Salze vor. Als Salzgruppen seien z.B. Alkalimetall-, Alkylammonium-, Alkanolammonium- oder Ammoniumsalze genannt. Als Alkalimetallsalze seien insbesondere das Natrium- oder Kaliumsalz und als Alkylammonium- oder Alkanolammoniumsalze das Trimethylammonium-, Monoethanolammonium-, Diethanolammonium- oder Triethanolammoniumsalz genannt. Bevorzugt ist das Natrium- oder Ammoniumsalz.

15 In der Regel liegt als Komponente (c) das Salz des hydrolysierten Polymaleinsäureanhydrids der angegebenen Art als wässrige, etwa 40 bis 60 gewichtsprozentige Lösung vor.

Als polares organisches Lösungsmittel für die fakultative Komponente (d) des erfindungsgemässen Verfahrens kommen in Wasser vorzugsweise in jedem Verhältnis lösliche Lösungsmittel in Betracht. Die Komponente (d) dient dazu, die Löslichkeit der einzelnen Komponenten bei der Anwendung zu verbessern.
20 Beispiele von wasserlöslichen, organischen Lösungsmitteln sind aliphatische C₁-C₄-Alkohole wie Methanol, Ethanol oder die Propanole; Alkylenglykole wie Ethylenglykol oder Propylenglykol; Monoalkylether von Glykolen wie Ethylenglykolmonomethyl-, -ethyl- oder -butylether und Diethylenglykolmonomethyl- oder ethylether; Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Cyclohexanon, Diacetonalkohol; Ether und Acetale wie Diisopropylether, Diphenyloxid, Dioxan, Tetrahydrofuran, ferner Tetrahydrofurfurylalkohol, Pyridin, Acetonitril, γ -Butyrolacton, N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, Tetramethylharnstoff und Tetramethylsulfon. Auch Mischungen der genannten Lösungsmittel können verwendet werden. Bevorzugt sind die genannten Alkohole, Monoalkylether der Glykole und Ketone der angegebenen Art, vor allem die Ethylenglykole, z.B. Ethylen- und insbesondere Propylenglykol, sowie Diacetonalkohol.

Die Färbung erfolgt in üblicher Weise z.B. mit Metallkomplexfarbstoffen oder auch mit Anthrachinonfarbstoffen oder Azofarbstoffen. Als Metallkomplexfarbstoffe werden die bekannten Typen, insbesondere die
30 1:2-Chrom- oder 1:2-Kobaltkomplexe von Mono- oder 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 schaubildenden Mischungen können auch für mit optischen Aufhellern weissgetönte Fasermaterialien eingesetzt werden. Je nach dem Substrat können anionische oder kationische sowie in Wasser
35 dispergierbare optische Aufheller verwendet werden. Die optischen Aufheller können der Cumarin-, Oxazin-, Naphthalimid-, Stilben-, Styryl-, Pyrazin-, Pyrazolin-, Triazolyl-, Benzofuranyl-, Benzoxazolyl-, Bisbenzoxazolyl-, Thiophen-bisbenzoxazolyl- oder Benzimidazolylreihe angehören.

Die verschäumte wässrige Zubereitung kann durch einfaches Verrühren der einzelnen Komponenten
40 (a), (b) und gegebenenfalls (c) und (d) mit Wasser hergestellt werden.

Die verschäumte wässrige Zubereitung enthält mit Vorteil, jeweils bezogen auf die Mischung:
2 bis 20 Gewichtsprozent, vorzugsweise 6 bis 14 Gewichtsprozent der Komponente (a),
0,5 bis 10 Gewichtsprozent, vorzugsweise 1 bis 4 Gewichtsprozent der Komponente (b),
0 bis 2 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0 bis 1 Gewichtsprozent der Komponente (c),
45 0 bis 5 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0 bis 1,5 Gewichtsprozent der Komponente (d) und
ad 100 % Wasser.

Die Einsatzmengen, in denen die verschäumten Zubereitungen den Behandlungsflotten zugesetzt werden, bewegen sich je nach Färb- oder Ausrüstungsverfahren zwischen 1 und 30 g, vorzugsweise
50 zwischen 4 und 20 g pro Liter Behandlungsflotte. Bei diesen Einsatzmengen liegt der Kupfergehalt pro 1 g Polyamidfasermaterial zwischen 5 bis 200 μ g.

Unter Polyamidmaterial wird synthetisches Polyamid, wie z.B. Polyamid 6, Polyamid 66 oder auch Polyamid 12, verstanden. Neben den reinen Polyamidfasern kommen vor allem auch Fasermischungen aus Polyurethan und Polyamid in Betracht, so z.B. aus Polyamid/Polyurethan-Material im Mischungsverhältnis 70:30. Grundsätzlich kann das reine oder gemischte Polyamidmaterial in den verschiedensten Verarbeitungsformen vorliegen, wie z.B. als Faser, Garn, Gewebe, Polgewebe oder Gewirke.
55

Polgewebe aus Polyamid oder Polyamid/Polyurethan-Gemischen sind bevorzugt.

Das vorliegende Verfahren eignet sich besonders zur Behandlung von Polyamidmaterial, das Licht und Hitze ausgesetzt wird und z.B. als Autopolsterstoff oder Teppich Verwendung findet.

Die Nachbehandlungs- und Färbeflotten können auch übliche Zusätze, zweckmässig Elektrolyte wie Salze, z.B. Natriumsulfat, Ammoniumsulfat, Natrium- oder Ammoniumphosphate oder -polyphosphate, Ammoniumacetat oder Natriumacetat und/oder Säuren, wie z.B. Mineralsäuren, wie Schwefelsäure oder Phosphorsäure, oder organische Säuren, zweckmässig niedere aliphatische Carbonsäuren, wie Ameisen-, Essig- oder Oxalsäure enthalten. Die Säuren dienen vor allem der Einstellung des pH-Wertes der erfindungsgemäss verwendeten Flotten, der in der Regel, je nach dem zu behandelnden Substrat, 4 bis 8 beträgt.

Je nach dem gewünschten Effekt können die Nachbehandlungs- und Färbeflotten noch weitere Zusätze oder Hilfsstoffe wie Katalysatoren, Harnstoffe, Oxidationsmittel, Retardiermittel, Dispergiermittel, Stabilisatoren oder Emulgiermittel enthalten.

Die wässrige Zubereitung zur Durchführung des Verfahrens bildet einen weiteren Gegenstand der vorliegenden Anmeldung. Sie ist dadurch gekennzeichnet, dass sie

- (a) einen nicht färbenden Kupferkomplex von Bisazomethinen, Acylhydrazonen, Semicarbazonen oder Thiosemicarbazonen aromatischer Aldehyde oder Ketone oder Oximen
- (b) ein anionisches oder nichtionogenes Tensid oder eine Mischung dieser Tenside, und gegebenenfalls
- (c) ein Salz eines hydrolysierten Polymaleinsäureanhydrids und
- (d) ein polares, organisches Lösungsmittel

enthält.

Eine bevorzugte Ausführungsform der erfindungsgemässen Zubereitung enthält

- (a) einen Kupferkomplex der Formel (2)
- (b) ein Gemisch aus einem Schwefelsäureester eines Fettalkohol-Ethylenoxidadduktes mit 8 bis 18 Kohlenstoff im Alkoholteil und 2 bis 4 Ethylenoxideinheiten oder dessen Alkalimetallsalz und gegebenenfalls
- (c) das Natrium- oder Ammoniumsalz eines hydrolysierten Polymaleinsäureanhydrids mit einem Molekulargewicht von 300 bis 500 und
- (d) Ethylen- oder Propylenglykol und Diacetonalkohol.

Die Erzeugung der Schäume erfolgt vorzugsweise mechanisch mittels Schnellrührer, dynamischer oder statischer Mixer oder auch spezieller Schaumpumpen, wobei mit letzteren die Schäume auch kontinuierlich hergestellt werden können.

Erfindungsgemäss haben sich Verschäumungsgrade, d.h. Volumenverhältnisse von unverschäumter zu verschäumter Zubereitung von 1:6 bis 1:12, vorzugsweise 1:8 bis 1:10 als geeignet erwiesen.

Die erfindungsgemäss eingesetzten Schäume zeichnen sich dadurch aus, dass sie über längere Zeit stabil sind und beim Auftragen auf das Substrat nicht sofort zerfallen. Vorzugsweise haben die erfindungsgemäss verwendeten Schäume Halbwertszeiten von 2 bis 10 Minuten. Die Blasendurchmesser in den Schäumen betragen etwa 1 bis 100 μ .

Die Schäume können nach verschiedenen Anwendungstechniken gleichmässig auf die Fasermaterialien aufgebracht werden. Als Beispiele einiger Möglichkeiten seien genannt: Hineinsaugen, Aufrollen, Aufrollen/Saugen, Rakeln mit feststehenden Messern, bzw. Rollrakeln (ein- oder beidseitig), Foulardieren, Hineinblasen, Hineinpressen, Drucken, Hindurchführen des textilen Substrates durch eine Kammer, die kontinuierlich mit Schaum beschickt wird und in der der Schaum unter einem gewissen Druck steht. Einseitiges Rollrakeln, Foulardieren und Hineinpressen sind bevorzugte Anwendungstechniken. Durch die genannten Verfahrensweisen wird die Schaumstruktur zerstört, indem sich der Schaum entwässert und das Textilmaterial benetzt.

Die Applikation der verschäumten Zubereitung erfolgt in der Regel bei Raumtemperatur, d.h. etwa bei 15 bis 30° C. Bezogen auf das behandelte Gewebe beträgt der Schaumauftrag in der Regel 10 bis 100, insbesondere 30 bis 80 Gewichtsprozent.

Für die photochemische Stabilisierung der gefärbten Textilien wird eine Behandlungsflotte verschäumt und der Schaum aus einem Schaumbehälter, vorzugsweise mit verstellbarer Rakel, über eine Auftragswalze kontinuierlich auf die Vorderseite des Gewebes gebracht. Gewünschtenfalls kann der Schaumauftrag auf der Rückseite des Gewebes wiederholt werden. Beim Schaumauftrag auf Vor- und Rückseite des Gewebes ist eine Zwischentrocknung zwischen dem Auftrag auf der Vorderseite und dem auf der Rückseite nicht erforderlich. Es ist auch möglich, auf Vorder- und Rückseite des Textilguts unterschiedliche Behandlungsflotten aufzubringen.

Eine andere Möglichkeit des Schaumauftrags besteht darin, das Substrat mit einer die verschäumte Zubereitung enthaltenden Foulardierflotte zu foulardieren. Dabei erfolgt die Imprägnierung vorzugsweise bei einer Flottenaufnahme von 40 bis 100 Gewichtsprozent.

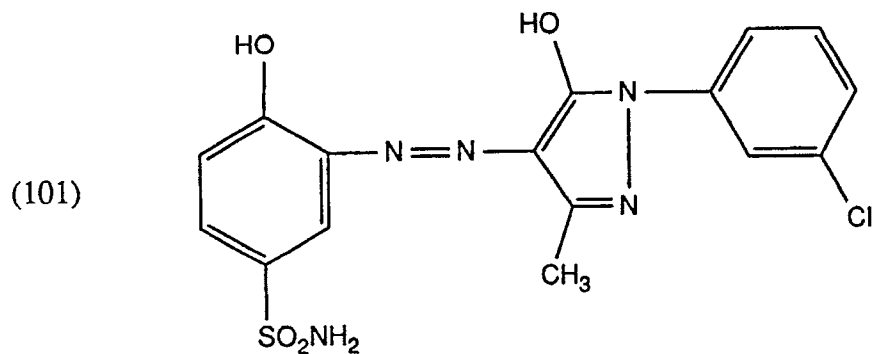
Nach dem Schaumauftrag wird das Textilgut bei Temperaturen zwischen 100 und 160° C getrocknet.

In den folgenden Beispielen beziehen sich die Prozentsätze, wenn nichts anderes angegeben ist, auf

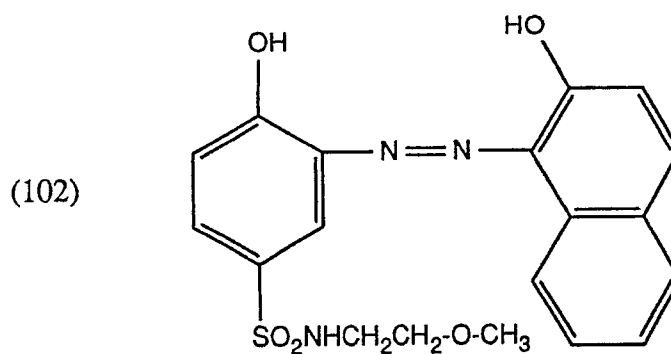
das Gewicht.

Beispiel 1: Es werden 5 Teppichmuster mit einem Gewicht von 500 g/m² bereitet. Die Teppiche werden in einer wässrigen Flotte, welche pro Liter 1 bis 2 % eines nichtionischen Egalisiermittels auf der Basis von Alkylaminpolyglykolether enthält, in einer Haspelkufe 5 Minuten bei 20 °C genetzt. Der pH-Wert beträgt 7.

- 5 Anschliessend gibt man der Flotte folgende Farbstoffkombination hinzu:
0,22 % des Farbstoffes der Formel

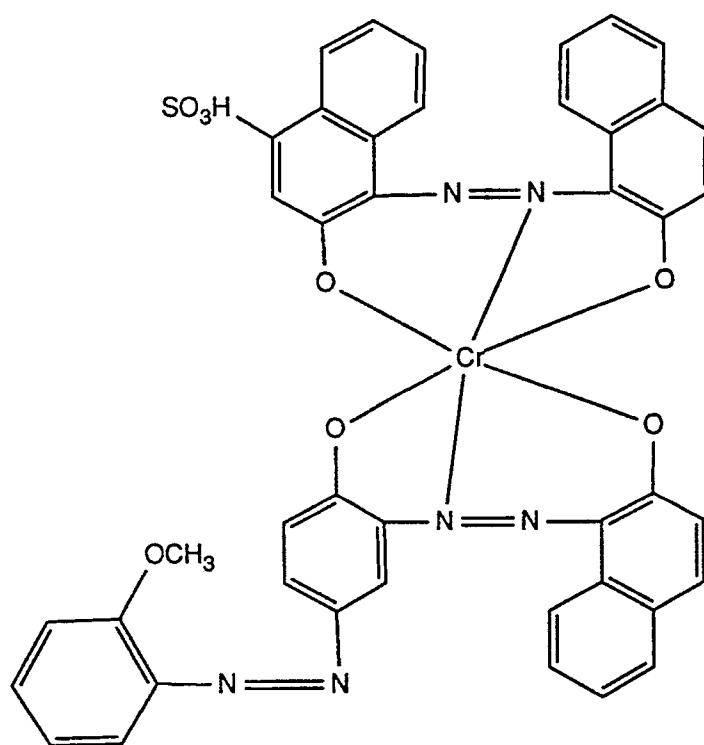


- 20 (1:2 Co-Complex)
0,014 % des Farbstoffes der Formel

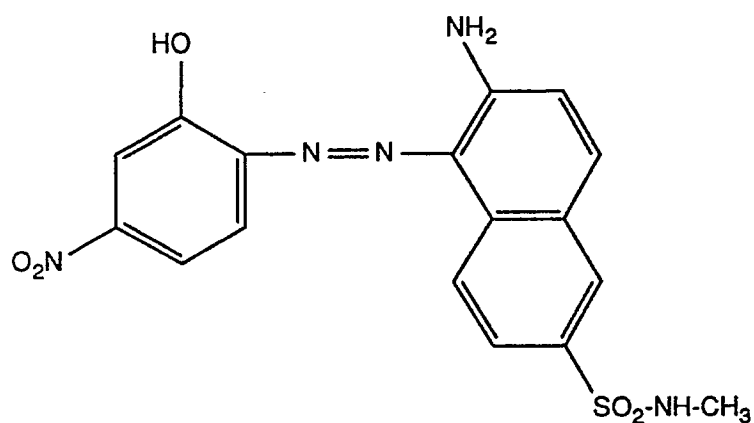


- 35 und 0,095 % eines Farbstoffgemisches der Formeln

(103a)

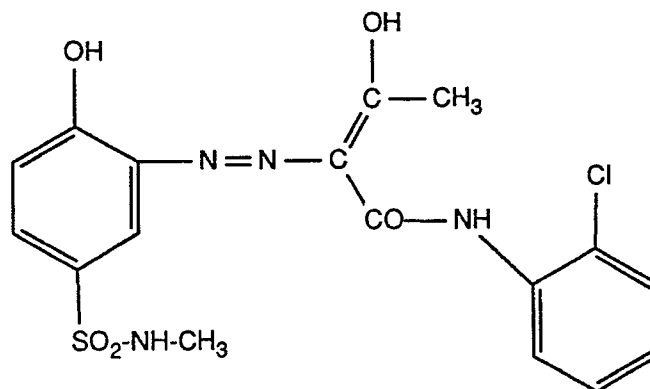


(103b)



und

(103c)



Nach Zugabe der Farbstoffkombination wird noch 5 Minuten bei gleicher Temperatur weiterbehandelt. Anschliessend erhöht man die Temperatur innerhalb von 45 Minuten auf 98 °C. Danach färbt man noch weitere 45 Minuten bei dieser Temperatur.

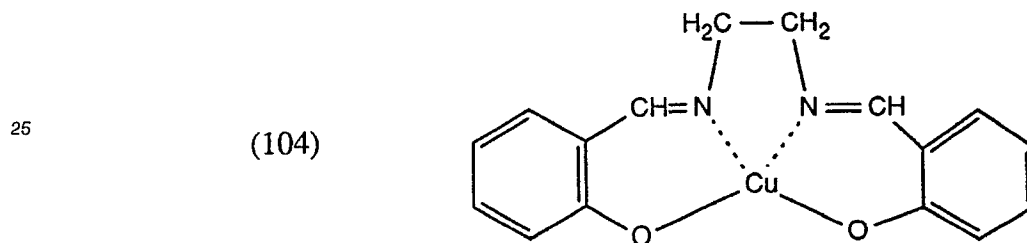
Man entnimmt die Muster aus dem Färbebad und spült kalt.
In einer Verschäumungsvorrichtung wird aus einer Flotte, die
a) 1 g/l der Zusammensetzung aus

5	2,0 %	50%iger NaOH
	5,0 %	einer 50%igen, wässrigen Polymaleinsäure
	15,0 %	Kokosfettsäurediethanolamid
10	25,0 %	Lauryltriglykoethersulfat
	9,0 %	Diacetonalkohol und
	44 %	Wasser

sowie

b) 16 g/l einer Zusammensetzung aus

20	10,0 %	des Kupferkomplexes der Formel
----	--------	--------------------------------



30	4,3 %	Natriumsulfat
----	-------	---------------

35	2,5 %	eines Ethylenoxid/Propylenoxidblockpolymers
	10 %	Mg-Al-Silikat
	0,75 %	1,2-Propylenglykol
40	0,3 %	eines Polysaccharids und
	81,15 %	Wasser

enthält, ein Schaum hergestellt, dessen Verschäumungsgrad 1:9 beträgt. Die Schaumhalbwertszeit beträgt
45 5 Minuten.

Die einzelnen Teppiche werden wie folgt nachbehandelt:

Muster 1: Der Teppich wird nach dem Färben bei 140 ° getrocknet. Es erfolgt keine Nachbehandlung.

Muster 2: Mit der Verschäumungsflotte wird das Teppichmuster auf einem Foulard bei einer Flottenaufnahme von 50 % imprägniert. Anschliessend wird bei 140 ° C getrocknet.

50 Muster 3: Der Schaum wird mittels einer verstellbaren Rakel zur Einstellung der gewünschten Schaumdicke über eine Auftragwalze mittels einer Rutsche auf die Polseite des Teppichs kontinuierlich aufgebracht. Die Flottenaufnahme beträgt 50 %. Die Warenlaufgeschwindigkeit ist 12 m/Minute. Die Schichthöhe des Schaumes beträgt 10 mm. Der Schaumauftrag beträgt 50 %. Anschliessend wird der Teppich bei 140 ° getrocknet.

55 Muster 4: Man verfährt wie bei Muster 3, jedoch beträgt die Flottenaufnahme 100 %.

Beispiele 2 bis 4: In diesen Beispielen wird die Konzentration der Kupferkomplexverbindung der Formel (104) variiert.

Beispiel 2: Ein Teppichmuster (= Muster 5) mit einem Gewicht von 500 g/m² wird wie in Beispiel 1

beschrieben, genetzt, gefärbt und kalt gespült. Die Nachbehandlung erfolgt entsprechend Muster 2, mit dem Unterschied, dass 12 g/l der Zusammensetzung b) eingesetzt wird.

Beispiel 3: Man verfährt wie in Beispiel 2 mit dem Unterschied, dass 8 g/l der Zusammensetzung b) eingesetzt wird (= Muster 6).

5 Beispiel 4: Man verfährt wie in Beispiel 2 mit dem Unterschied, dass 4 g/l der Verbindung der Zusammensetzung b) eingesetzt wird. (= Muster 7).

Von den gefärbten und nachbehandelten Teppichen werden die Lichtechtheiten nach DIN 75.202 (FAKRA) bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst:

10

Tabelle 1:

15

20

25

30

	Belichtung nach DIN 75 202 (FAKRA)		
	1 x Fakra (= 72 h)	2 x Fakra (= 144 h)	3 x Fakra (= 216 h)
Muster 1	4-5	3H ⁺	2H
Muster 2	5	-5	4-5
Muster 3	5	5	-5
Muster 4	5	5	-5
Muster 5	4-5	4	+3-4
Muster 6	4-5	4	3-4
Muster 7	4-5	4	-3-4

35

Die Resultate zeigen, dass die Lichtechtheiten der Färbungen, welche mit der erfindungsgemässen Zubereitung behandelt werden, deutlich besser sind als Vergleichsfärbungen ohne Nachbehandlung entsprechend Muster 1.

Ansprüche

40

1. Verfahren zum photochemischen Stabilisieren von gefärbten, textilen Polyamid-Fasermaterialien, dadurch gekennzeichnet, dass man das gefärbte Fasermaterial nach dem Färbeprozess mit einer verschäumten wässrigen Zubereitung behandelt, welche mindestens

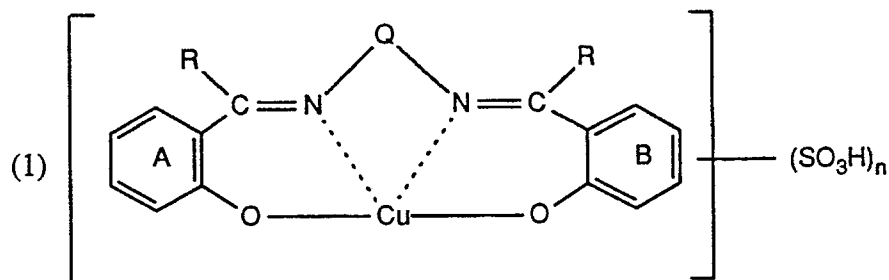
(a) einen nicht färbenden Kupferkomplex von Bisazomethinen, Acylhydrazonen, Semicarbazonen oder Thiosemicarbazonen aromatischer Aldehyde oder Ketone oder Oximen enthält.

45

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Komponente (a) einen Kupferkomplex der Formel

50

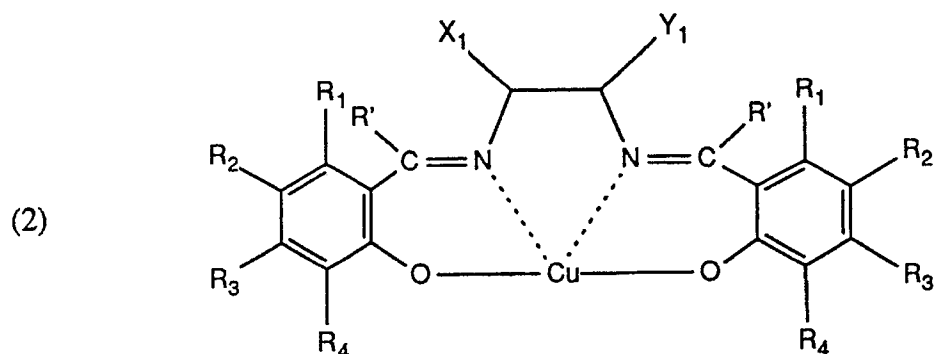
55



verwendet, worin R für Wasserstoff oder einen gegebenenfalls substituierten Alkyl- oder Arylrest steht,

Q einen gegebenenfalls substituierten Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylenrest und n 0, 1, 2 oder 3 bedeutet.

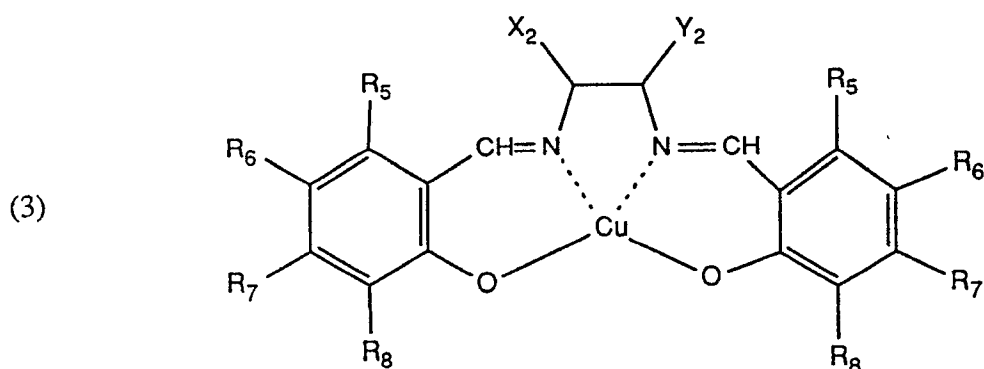
3. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man als Komponente (a) einen Bisazomethinkomplex der Formel



verwendet, worin

R' Wasserstoff oder C₁-C₃-Alkyl, R₁, R₂, R₃ und R₄ je Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Hydroxyalkyl, Alkyl, Alkoxy, Alkoxyalkoxy, Alkoxyalkoxyalkoxy, Carboxymethoxy, Alkylamino, Dialkylamino, -SO₂NH₂, -SO₂NHR oder -SO₂NR₂ bedeuten, wobei R Alkyl oder Alkoxyalkyl ist und wobei unter Alkyl oder Alkoxy jeweils Gruppen mit 1-4 C-Atomen zu verstehen sind, oder R₁ und R₂ oder R₂ und R₃ oder R₃ und R₄ zusammen mit den C-Atomen, an die sie gebunden sind, einen Benzolrest bilden, X₁ und Y₁ je Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder einen aromatischen Rest bedeuten oder X₁ und Y₁ zusammen mit den C-Atomen, an die sie gebunden sind, einen cycloaliphatischen Rest mit 5-7 C-Atomen bilden.

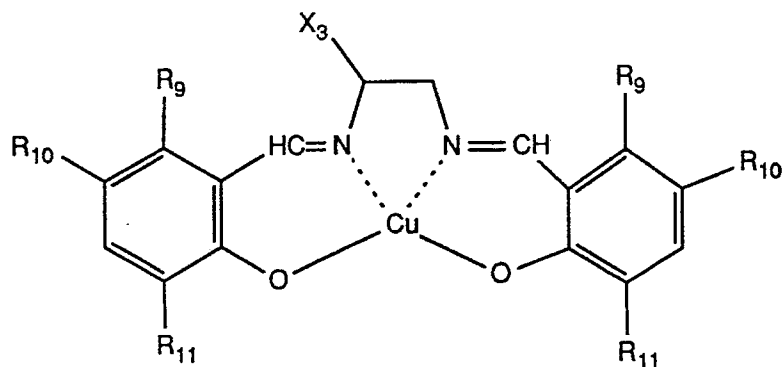
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass man Kupferkomplexe der Formel



verwendet, worin R₅ bis R₈ unabhängig voneinander je Wasserstoff, Hydroxy, Brom, Methyl, tert. Butyl, Methoxy, Methoxyethoxy, Ethoxyethoxyethoxy oder Diethylamino, X₂ Wasserstoff, Methyl, Ethyl, oder Phenyl und Y₂ Wasserstoff bedeuten oder R₅ und R₆ zusammen einen ankondensierten Benzolrest oder X₂ und Y₂ zusammen einen Cyclohexylenrest bilden.

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

(4)

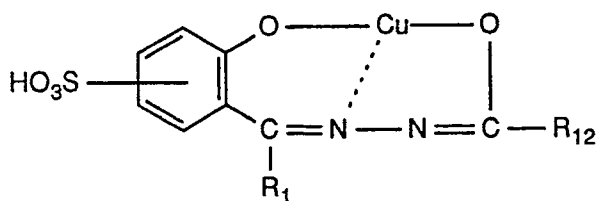


verwendet, worin

R₉, R₁₀ und R₁₁ unabhängig voneinander je Wasserstoff, Chlor, Brom, Methyl oder Methoxy bedeuten oder worin R₉ und R₁₀ zusammen einen ankondensierten Benzolring bilden und X₃ Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Phenyl ist.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel (4) verwendet, worin R₉, R₁₀, R₁₁ und X₃ für Wasserstoff stehen.
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Komponente (a) Kupferkomplexe der Formel

(5)

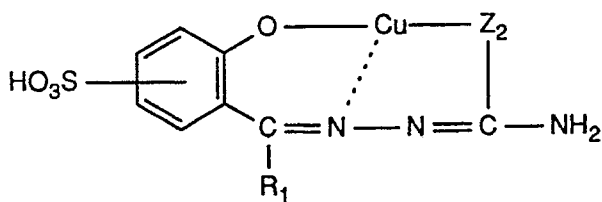


verwendet, worin

R₁ und R₁₂ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen gegebenenfalls substituierten Alkyl- oder Arylrest stehen.

8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Komponente (a) Kupferkomplexe der Formel

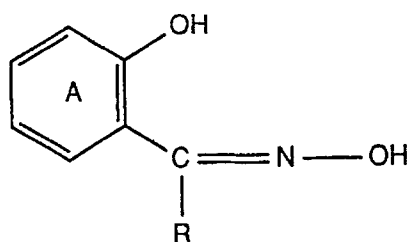
(5a)



verwendet, worin R₁ die unter Formel (5) angegebene Bedeutung hat und Z₂ für Sauerstoff oder Schwefel steht.

9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Komponente (a) Kupferkomplexe der Formel

(6)



verwendet, worin

R Wasserstoff, Hydroxy, Alkyl oder Cycloalkyl bedeutet und in der der Ring A gegebenenfalls weiter substituiert sein kann.

10. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die verschäumte wässrige Zubereitung zusätzlich als Komponente (b) ein anionisches oder nichtionogenes Tensid oder eine Mischung dieser Tenside und gegebenenfalls als Komponente (c) ein Salz eines hydrolysierten Polymaleinsäureanhydrids und als Komponente (d) ein polares organisches Lösungsmittel enthält.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass man als Komponente (b) Kombinationen der Komponenten
- (I) saure Ester oder deren Salze eines Polyadduktes von 2 bis 15 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Fettalkohol mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen oder an 1 Mol Alkylphenol mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen im Alkylteil,
 - (II) Alkylphenylsulfonate mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen im Alkylrest,
 - (III) sulfonierte 1-Benzyl-2-alkylbenzimidazole mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen im Alkylrest,
 - (IV) Anlagerungsprodukte von 2 bis 15 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Fettalkohol oder Fettsäure mit jeweils 8 bis 22 Kohlenstoffatomen oder 1 Mol Alkylphenol mit insgesamt 4 bis 12 Kohlenstoffatomen im Alkylteil,
 - (V) einen gegebenenfalls mono-, di- oder triethoxylierten Fettalkohol mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen im Fettalkoholrest, und
 - (VI) ein Fettsäuredialkanolamid mit 8 bis 12 Kohlenstoffatomen im Fettsäurerest verwendet.
12. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass man als Komponente (a) einen nicht färbenden Kupferkomplex von Bisazomethinen, Acylhydrazonen, Semicarbazonen oder Thiosemicarbazonen aromatischer Aldehyde oder Ketone oder Oximen und als Komponente (b) eine Kombination der Komponenten (I), (II), (III), (IV), (V) und (VI) verwendet.
13. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass man als Komponente (a) einen Kupferkomplex der Formel (2), und als Komponente (b) eine Kombination der Komponenten (I), (II), (III), (IV), (V) und (VI) verwendet.
14. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 10 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass man als Komponente (b) ein Gemisch aus einem Schwefelsäureester eines Fettalkohol-Ethylenoxidadduktes mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen im Alkoholteil und 2 bis 4 Ethylenoxideinheiten oder dessen Alkalimetallsalz und einem Fettsäurediethanolamid mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen im Fettsäurerest verwendet.
15. Verfahren gemäss Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass man als Komponente (b) ein Gemisch aus Lauryltriglykolethersulfat-Natrium und einem Fettsäurediethanolamid mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen im Fettsäurerest verwendet.
16. Verfahren gemäss Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass man als fakultative Komponente (c) ein Natrium- oder Ammoniumsalz eines hydrolysierten Polymaleinsäureanhydrids mit einem Molekulargewicht von 300 bis 5000 verwendet.

17. Verfahren gemäss Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die fakultative Komponente (d) Ethylen- oder Propylenglykol und Diacetonalkohol enthält.
18. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass die verschäumte
5 wässrige Zubereitung
2 bis 20 Gewichtsprozent der Komponente (a),
0,5 bis 10 Gewichtsprozent der Komponente (b),
0 bis 2 Gewichtsprozent der Komponente (c),
0 bis 5 Gewichtsprozent der Komponente (d) und
10 ad 100 % Wasser enthält.
19. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass der Verschäumungs-
grad 1:6 bis 1:12 beträgt.
- 15 20. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass man die verschäumte
Behandlungsflotte über eine Auftragwalze kontinuierlich auf das gefärbte textile Fasermaterial aufbringt
und dieses nach allfälliger Entwässerung des Schaumes trocknet.
21. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass man die Behand-
20 lungsflotte auf das gefärbte textile Fasermaterial foulardiert.
22. Wässrige Zubereitung, enthaltend
(a) einen nicht färbenden Kupferkomplex von Bisazomethinen, Acylhydrazonen, Semicarbazonen
oder Thiosemicarbazonen aromatischer Aldehyde oder Ketone oder Oximen
25 (b) ein anionisches oder nichtionogenes Tensid oder eine Mischung dieser Tenside und gegebenen-
falls
(c) ein Salz eines hydrolysierten Polymaleinsäureanhydrids und
(d) ein polares, organisches Lösungsmittel.
- 30 23. Zubereitung gemäss Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass sie
(a) einen Kupferkomplex der Formel (2),
(b) ein Gemisch aus einem Schwefelsäureester eines Fettalkohol-Ethylenoxidadduktes mit 8 bis 18
Kohlenstoffen im Alkoholteil und 2 bis 4 Ethylenoxideinheiten oder dessen Alkalimetallsalz und
gegebenenfalls
35 (c) das Natrium- oder Ammoniumsalz eines hydrolysierten Polymaleinsäureanhydrids mit einem
Molekulargewicht von 300 bis 5000 und
(d) Ethylen- oder Propylenglykol und Diacetonalkohol enthält.
24. Das gemäss einem der Ansprüche 1 bis 23 photochemisch stabilisierte gefärbte, textile Polyamid-
40 Fasermaterial.

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 90 81 1036

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X	EP-A-0 200 843 (CIBA-GEIGY AG) * das ganze Dokument & US 4655783 (Dokument D) * - - -	1-6,10-24	D 06 P 1/642 D 06 P 3/24
X	EP-A-0 245 204 (CIBA-GEIGY AG) * Seite 3, Absatz 2 - Seite 9, Zeile 2 * - - -	7-24	D 06 P 5/10 D 06 M 13/503
P,X	EP-A-0 362 139 (CIBA-GEIGY AG) * das ganze Dokument * - - - - -	1-24	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			D 06 P D 06 M
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	
Den Haag		11 April 91	
		Prüfer	
		DELZANT J-F.	
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: mündliche 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 anderen Gründen angeführtes Dokument ----- &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			