

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

**EP 0 735 181 A2**

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:  
**02.10.1996 Patentblatt 1996/40**

(51) Int Cl.6: **D06P 3/24, D06P 1/673**

(21) Anmeldenummer: **96810166.7**

(22) Anmeldetag: **18.03.1996**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**BE CH DE DK FR GB IT LI NL**

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

(30) Priorität: **27.03.1995 CH 865/95**

(72) Erfinder: **Reinert, Gerhard, Dr.**  
**4123 Allschwil (CH)**

(54) **Färben von Mehrfarbeneffekten auf Polyamidfasermaterial in Gegenwart von Mangan-Verbindungen**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Färben von Polyamidfasermischungen, welche regulär anfärbare Polyamidfasermaterialien und sauer modifizierte Polyamidfasermaterialien enthalten, mit Farbstoffmi-

schungen aus Säurefarbstoffen und kationischen Farbstoffen, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass vor, während oder nach dem Färben dem Bad mindestens eine Mangan (II)-Verbindung zugesetzt wird. Die so erhaltenen Färbungen zeigen eine gute Lichtechtheit.

**EP 0 735 181 A2**

**Beschreibung**

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzielung von Mehrfarbeneffekten auf Mischungen verschieden anfärbarer Polyamidfasermaterialien in Gegenwart von Mangan-Verbindungen, welches Färbungen mit verbesserter Lichtechtheit liefert, und das damit behandelte Polyamidfasermaterial.

Polyamidfasermaterialien sind thermisch und/oder photochemisch sensibel. Durch Licht- und/oder Wärmeeinwirkung kann die Polyamidfaser geschädigt werden.

Für viele Verwendungszwecke muss das Polyamidfasermaterial mattiert sein, was technisch durch Einbringen von Titandioxidpigmenten erzielt wird. Derartig pigmentierte Polyamidfasermaterialien haben sich als besonders sensibel erwiesen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es die thermische und/oder photochemische Instabilität von Polyamidfasermaterialien zu vermindern, um hohe Lichtechtheiten, eine gute Reissfestigkeit und eine gute Alterungsbeständigkeit zu erzielen.

Es wurde nun gefunden, dass durch Färben von Polyamidfasermischungen, welche aus regulär anfärbbaren Polyamidfasermaterialien und sauer modifizierten Polyamidfasermaterialien bestehen, mit Farbstoffmischungen aus Säurefarbstoffen und kationischen Farbstoffen in Gegenwart von Mangan(II)-Verbindungen die thermische und/oder photochemische Instabilität ganz oder zumindest in grossem Masse beseitigt werden kann und eine verbesserte Lichtechtheit erreicht wird.

Die Erfindung betrifft daher ein Verfahren zum Färben von Polyamidfasermischungen, welche regulär anfärbbare Polyamidfasermaterialien und sauer modifizierte Polyamidfasermaterialien enthalten, mit Farbstoffmischungen aus Säurefarbstoffen und kationischen Farbstoffen, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass vor, während oder nach dem Färben dem Bad mindestens eine Mangan (II)-Verbindung zugesetzt wird.

Überraschenderweise zeigen die mit dem erfindungsgemässen Verfahren erhaltenen Färbungen eine verbesserte Lichtechtheit und eine verbesserte Reissfestigkeit.

Als Mangan(II)-Verbindungen kommen in dem erfindungsgemässen Verfahren alle anorganischen und organischen Salze sowie Mn(II)-Komplexverbindungen in Betracht. Als Beispiele für anorganische Salze seien genannt: Chloride, Acetate, Phosphate, Nitrate und Sulfate. Als Beispiele für organische Salze seien genannt: Formiate, Oxalate und Lactate. Als Beispiele für Mn(II)-Komplexverbindungen seien genannt: Mn(II)-Komplexe der Zitronensäure, Äthylendiamintetraessigsäure oder Phosphono-alkan-polycarbonsäuren.

Die genannten Mn(II)-Verbindungen können auch in beliebiger Mischung untereinander eingesetzt werden.

Die Mn(II)-Verbindungen können dem Färbebad vor, während oder nach dem Färbevorgang zugesetzt werden.

Es hat sich als besonders vorteilhaft erwiesen, die Mn(II)-Verbindungen während des Färbevorgangs dem Färbebad zuzusetzen. Die Mn(II)-Verbindungen werden vorteilhafterweise in Mengen von 0,01 bis 5 g/l, insbesondere 0,1 bis 1 g/l, vorzugsweise 0,1 bis 0,7 g/l dem Färbebad zugesetzt.

Für das erfindungsgemässe Verfahren eignen sich als Säurefarbstoffe z.B. die im Colour Index, 3. Edition von 1971, Volume 1, unter C.I. Acid Dyes auf den Seiten 1003 bis 1561 sowie auch in den Ergänzungsbänden dazu angegebenen Farbstoffe.

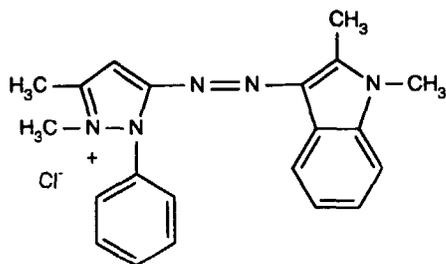
Für das erfindungsgemässe Verfahren eignen sich als kationische Farbstoffe z.B. die im Colour Index, 3. Edition von 1971, Volume 1, unter C.I. Basic Dyes auf den Seiten 1611 bis 1688 sowie auch in den Ergänzungsbänden dazu angegebenen Farbstoffe.

Die Säurefarbstoffe und die kationischen Farbstoffe, die in dem erfindungsgemässen Verfahren verwendet werden, sind bekannt und können nach bekannten Methoden hergestellt werden.

Es handelt sich bei den kationischen Farbstoffen dabei chemisch um Farbstoffe, die ein farbiges (chromophorhaltiges) Kation, insbesondere ein quaternäres Stickstoffatom, und ein farbloses Anion enthalten. Die Farbstoffe liegen in Form eines Salzes mit einer anorganischen oder organischen Säure vor. Sie gehören den verschiedensten chemischen Klassen an; beispielsweise handelt es sich um Sulfate, Chloride, Acetate oder Methylsulfate von Azofarbstoffen, wie Monoazo-, Disazo- und Polyazofarbstoffen, von Anthrachinonfarbstoffen, Phthalocyaninfarbstoffen, von Diphenylmethan- und Triarylmethanfarbstoffen, von Methin-, Polymethin-, Azomethin- und Azacyaninfarbstoffen, von Thiazol-, Ketonimin-, Acridin-, Cyanin-, Nitro-, Chinolin-, Benzimidazol-, Xanthen-, Azin- Oxazin- und Thiazininfarbstoffen. Bevorzugte kationische Farbstoffe sind solche, die ein quaternäres Stickstoffatom in einem heterocyclischen Ring enthalten; es können aber auch kationische Farbstoffe verwendet werden, die das quaternäre Stickstoffatom an einer Alkylkette enthalten.

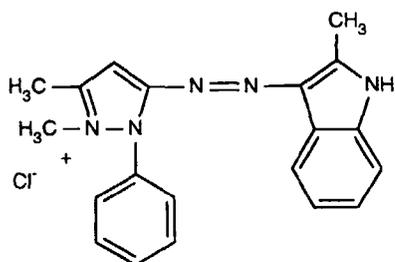
Als Beispiele für kationische Farbstoffe, die in dem erfindungsgemässen Verfahren eingesetzt werden können, kommen z.B. in Betracht:

5



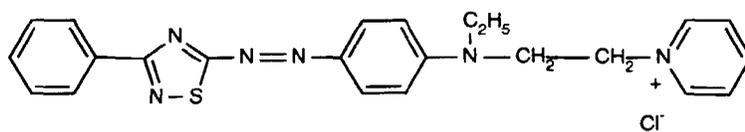
10

15

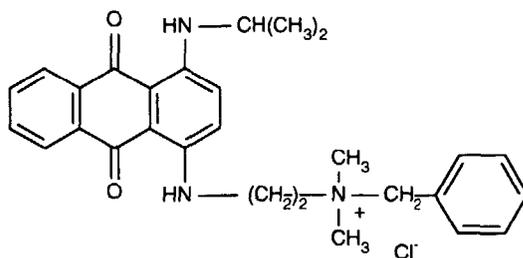


20

25

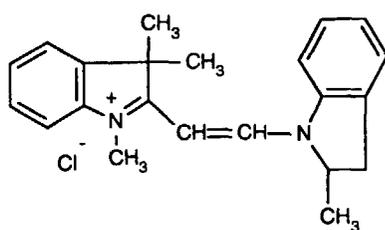


30



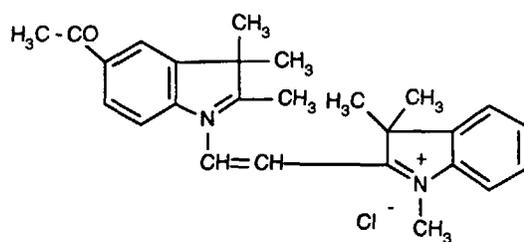
35

40

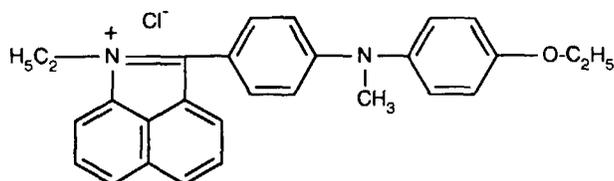
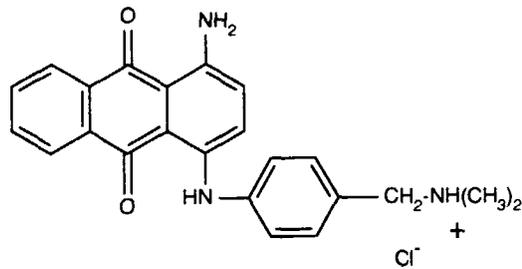
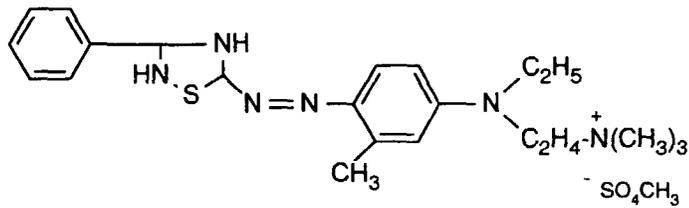
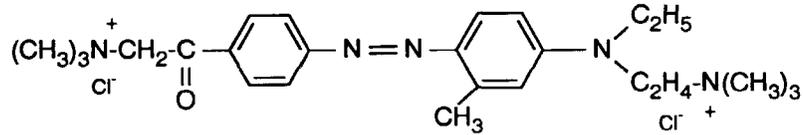
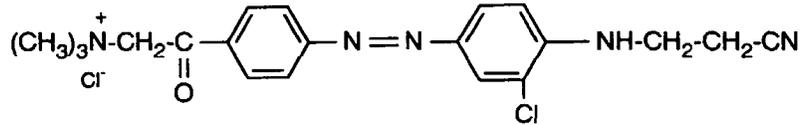


45

50



55



40 Es handelt sich bei den Säurefarbstoffen um wasserlösliche Farbstoffe, die meist eine oder mehrere wasserlöslichmachende Gruppen, insbesondere Sulfonsäuregruppen, enthalten.

Die Säurefarbstoffe liegen in der Regel als Salze vor. Als Salze kommen insbesondere Alkalisalze, insbesondere Natrium-, Kalium- oder Lithiumsalze, und ammoniumhaltige Salze, z.B. als Ammonium- oder Tetraalkylammoniumsalze, in Betracht.

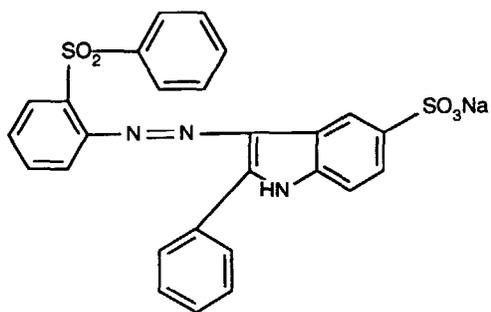
45 Die Säurefarbstoffe können den verschiedensten Klassen angehören, wie z.B. Azofarbstoffen, wie Monoazo-, Disazo- und Polyazofarbstoffen, Anthrachinonfarbstoffen, Phthalocyaninfarbstoffen, Diphenylmethan- und Triarylmetanfarbstoffen, Methin-, Polymethin-, Azomethinfarbstoffen.

Als Beispiele für Säurefarbstoffe, die in dem erfindungsgemässen Verfahren eingesetzt werden können, kommen z. B. in Betracht:

50

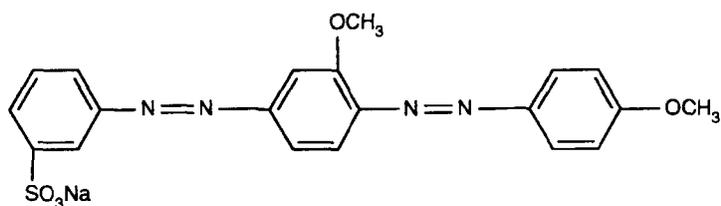
55

5



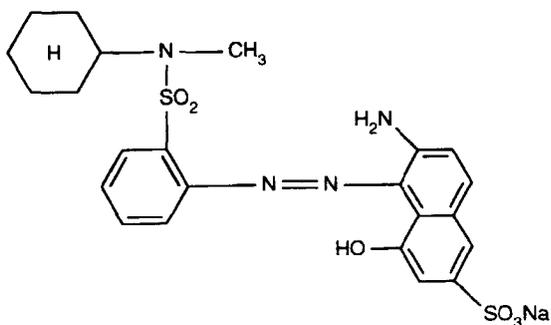
10

15



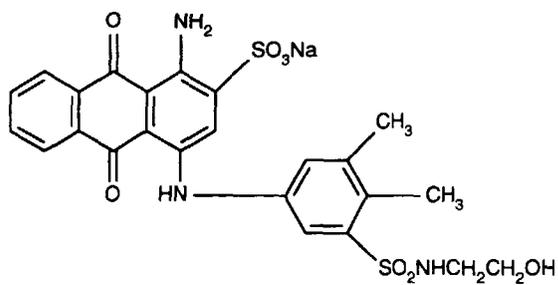
20

25



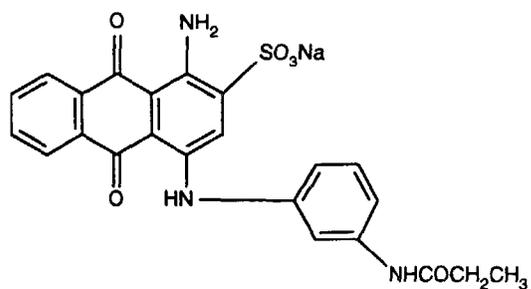
30

35



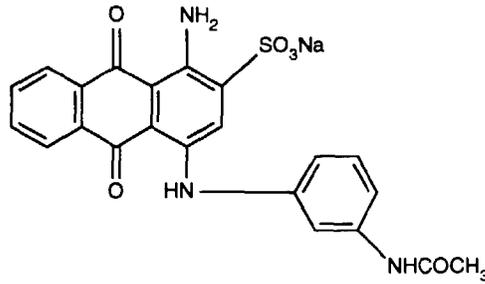
40

45



50

55

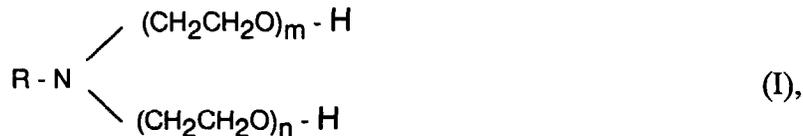


Die Färbung gemäss dem erfindungsgemässen Verfahren erfolgt in der Regel unter den für Färbungen auf synthetischem Polyamid mit kationischen Farbstoffen und Säurefarbstoffen üblichen Bedingungen. Als Färbetemperatur hat sich eine Temperatur zwischen 30 und 130°C, insbesondere zwischen 50 und 98°C als geeignet erwiesen. Der pH-Wert liegt üblicherweise zwischen 3,5 und 7,0, wobei es besonders vorteilhaft ist, den pH-Wert während des Färbens in Richtung saueren pH-Wert zu ändern.

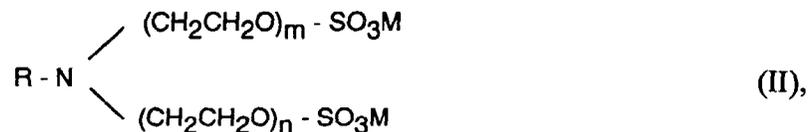
Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, dass man dem Färbebad einen Komplexbildner, der mit den Mn<sup>2+</sup>-Ionen einen Komplex bilden kann, zusetzt. Als Komplexbildner haben sich die folgenden Verbindungen als geeignet erwiesen: Gluconsäure, Polyaminopolycarbonsäuren, Tripolyphosphate, ortho-Phosphate, Phosphonsäure, Phosphono-alkan-polycarbonsäuren, Zitronensäure, Äthylendiamintetraessigsäure.

Ebenfalls bevorzugt ist eine Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens, welche dadurch gekennzeichnet ist, dass man dem Färbebad ein Egalisiermittel zusetzt. Als Egalisiermittel kommen z.B. handelsübliche Egalisierhilfsmittel in Betracht, wie sie z.B. in der EP-A-0 089 004 angegeben sind.

Vorzugsweise werden folgende Verbindungen als Egalisierhilfsmittel eingesetzt: Verbindungen der Formel

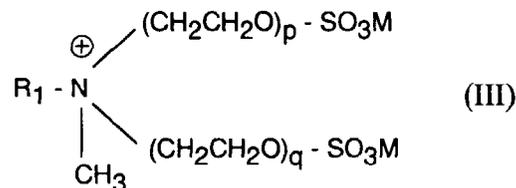


worin R für C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-Alkyl, C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-Alkenyl oder C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-Cycloalkenyl steht, insbesondere ist R-N der Rest des Talgfettamins, und m+n ist 2 bis 25, insbesondere 2 bis 15; oder der Formel



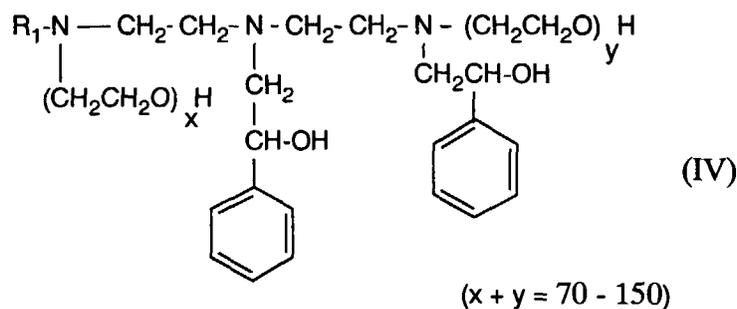
worin R für C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-Alkyl, C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-Alkenyl oder C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-Cycloalkenyl steht, insbesondere ist R-N der Rest des Talgfettamins, m+n ist 2 bis 25, insbesondere 2 bis 15, und M Wasserstoff, Alkalimetall oder Ammonium ist;

Verbindungen der Formel

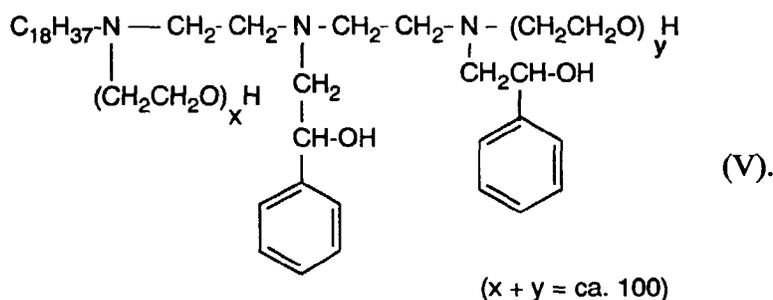


worin R<sub>1</sub> für C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-Alkyl, C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-Alkenyl oder C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-Cycloalkenyl steht, insbesondere für einen C<sub>20</sub>-C<sub>22</sub>-Kohlenwasserstoffrest und p+q = 15 - 60, insbesondere 20 - 40, vorzugsweise 34 ist, und M Wasserstoff, Alkalimetall oder Ammonium ist;

Verbindungen der Formel



worin R<sub>1</sub> für C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-Alkyl, C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-Alkenyl oder C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-Cycloalkenyl steht, insbesondere Verbindungen der Formel



Ferner sind auch Mischungen der genannten Komponenten als Egalisierhilfsmittel von Bedeutung. Das Färbebad kann auch weitere übliche Hilfsmittel z.B. Netzmittel, Entlüftungsmittel und/oder Antischaummittel usw. enthalten.

Die Applikation der Mangan(II)-Verbindungen kann kontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen.

Bevorzugt sind in dem erfindungsgemässen Verfahren Teppiche aus Mischungen von sauer modifiziertem Polyamidfasermaterial und regulärem Polyamidfasermaterial, wobei letzteres in verschiedenen tief anfärbbaren Typen eingesetzt werden kann.

Der Färbevorgang erfolgt in an sich bekannter Weise.

Beim Färben nach Ausziehverfahren kann das Flottenverhältnis innerhalb eines weiten Bereiches gewählt werden, z.B. 1:2 bis 1:100, vorzugsweise 1:10 bis 1:40. Man arbeitet zweckmässig bei einer Temperatur von 30 bis 130°C, vorzugsweise 50 bis 98°C.

Beim Färben nach Kontinuerverfahren beträgt der Flottenauftrag zweckmässig 40-700, vorzugsweise 40-500 Gew.-%, wobei sich ein Dämpfprozess, z.B. bei 100°C während 5 Minuten anschliesst.

Nach Beendigung des Färbeprozesses werden die hergestellten Färbungen auf übliche Weise gewaschen und getrocknet.

Man erhält nach der vorliegenden Erfindung Färbungen mit guter thermischer und/oder photochemischer Stabilität.

Als die erfindungsgemäss zu stabilisierenden Färbungen kommen solche in Betracht, die durch Säurefarbstoffe und kationische Farbstoffe, besonders Azo- und Anthrachinonfarbstoffe erzeugt werden.

Unter Polyamidfasermaterial wird in dem erfindungsgemässen Verfahren ein Gemisch synthetischer Polyamidfasermaterialien, insbesondere Polyamid-6 bzw. Polyamid 66 in Mischung mit sauer modifiziertem Polyamidfasermaterial, d.h. basisch anfärbbares Polyamid verstanden. Grundsätzlich kann das Polyamidmaterial in den verschiedensten Verarbeitungsformen vorliegen, wie z.B. als Faser, Garn, Gewebe, Gewirke, Vlies oder Flormaterial. Bevorzugt sind Polyamidteppiche. Das Polyamidfasermaterial aus regulärem und sauer modifiziertem Polyamid kann in jedem gewünschten Mischungsverhältnis vorliegen. Bevorzugt sind Mischungen dieser Polyamidfasermaterialien im Verhältnis 10:1 bis 1:10, insbesondere 25:75 bis 75:25 und vorteilhaft 40:60 bis 60:40.

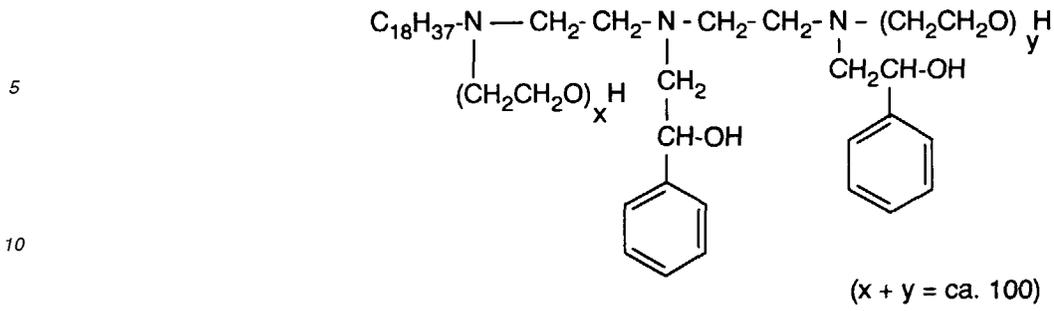
Die folgenden Beispiele veranschaulichen die Erfindung. Teile bedeuten Gewichtsteile und Prozente Gewichtsprozente. Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben. Die angegebenen Gewichtsprozente beziehen sich auf das eingesetzte Fasergewicht.

#### Beispiel 1:

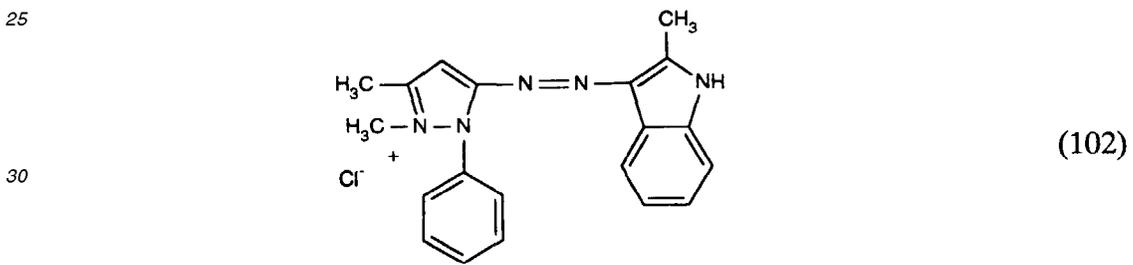
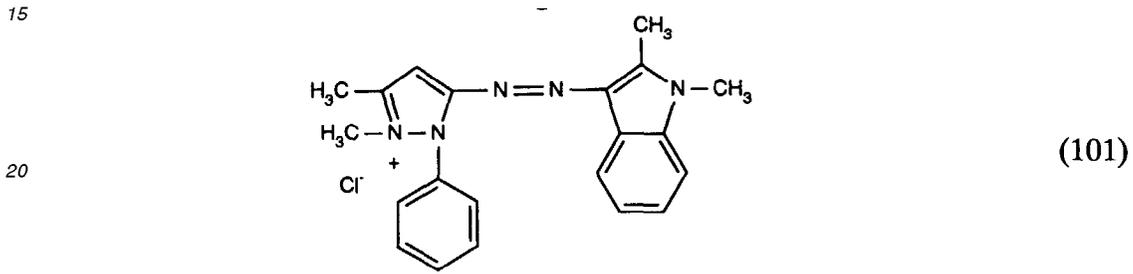
Es werden 2 Muster zu je 20g eines vorgewaschenen Polyamidteppichs vorbereitet; der Pol hat ein Gewicht von 500 g/qm und besteht zu 50 Gew.-% aus regulär färbbarem Polyamidfasermaterial und zu 50 Gew.-% aus basisch färbbarem Polyamidfasermaterial von 1300 dtex. Diese Muster werden in Bomben [z.B. in einem Labomat® der Firma Mathis, Niederhasli, Schweiz] gefärbt, wobei das Flottenverhältnis 1:25 beträgt. Für beide Färbungen wird zunächst eine Flotte folgender Zusammensetzung zubereitet:

EP 0 735 181 A2

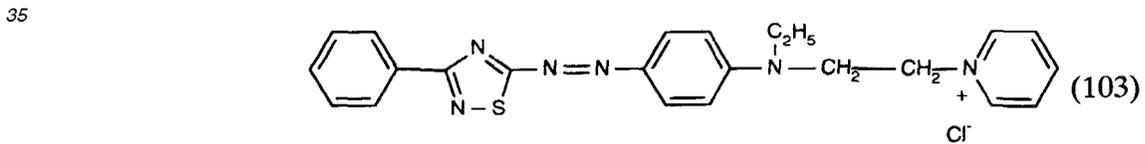
1g/l des Färbereihilfsmittels der Formel



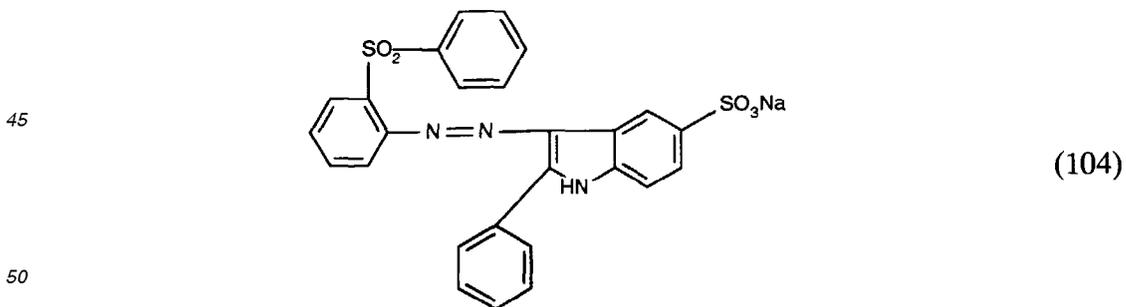
und 1 Gew.-% Essigsäure (80%-ig). In den Flotten werden folgende Farbstoffe gelöst:  
0,05 Gew.-% einer 1:1-Mischung aus den Farbstoffen der Formeln



0,15 Gew.-% des Farbstoffes der Formel



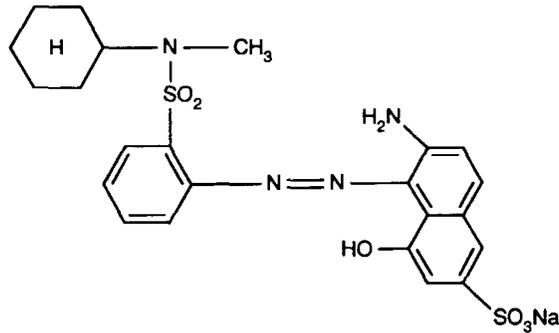
0,04Gew.-% des Farbstoffes der Formel



0,05 Gew.-% des Farbstoffes der Formel

55

5

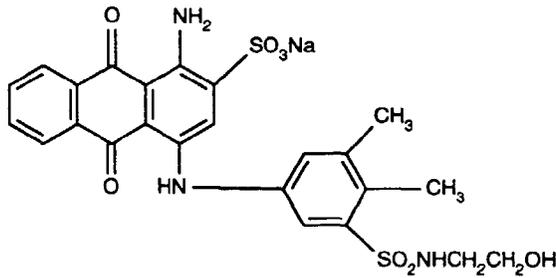


(105)

10

und 0,15 Gew.-% der 3:1-Farbstoffmischung aus den Farbstoffen der Formeln

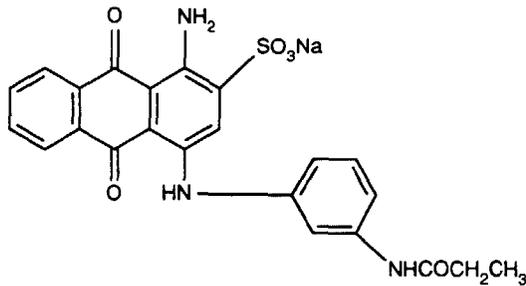
15



(106)

20

25



(107).

30

35

Die Färbeflotte wird halbiert. Die Flotte 1 bleibt unverändert, Flotte 2 wird dagegen mit 0,5 g/l Mangan(II)acetat versetzt.

40

Die Teppichmuster werden in die auf 40°C erwärmten Flotten gegeben und mit dem Färben begonnen. Zunächst wird mit 2°C/Minute auf 95°C aufgeheizt, dann 60 Minuten bei dieser Temperatur gefärbt, schliesslich abgekühlt, kalt gespült, zentrifugiert und bei 100°C getrocknet.

Man erhält einen Teppich mit einer Orange/Blau-Musterung. Die Trennung der beiden Farben ist auf beiden Mustern ausgezeichnet.

45

Die Ermittlung der Lichtechtheit der beiden Muster erfolgt nach ISO-Norm 105-B02 und AATCC 16E. Es werden folgende Ergebnisse erhalten:

Teppich gefärbt mit	Lichtechtheit ISO 105-B02 nach 300 Stunden	Lichtechtheit AATCC 16E nach 150 Stunden
Färbeflotte 1	5	3
Färbeflotte 2	6 - 7	3 - 4

50

Die Lichtechtheitsnoten gemäss ISO 105-B02 werden mit dem Blaumasstab und die Lichtechtheitsnoten gemäss AATCC 16E werden mit dem Graumasstab ermittelt.

55

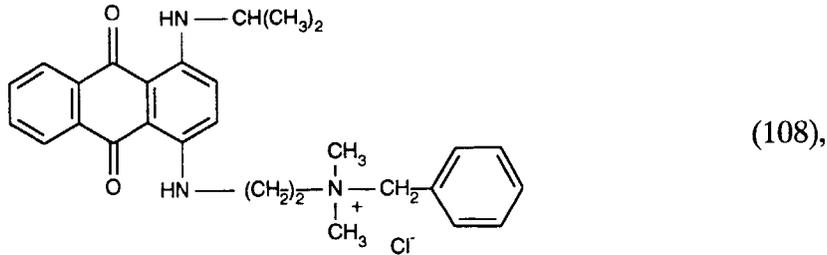
Aus den belichteten Mustern ist zu ersehen, dass die Verbesserung der Lichtechtheit besonders den basisch anfärbbaren Teil betrifft, da dieser vom Farbton her (orange) das Dessin dominiert.

Durch den Zusatz von Mn(II)-Ionen wird eine Verbesserung der Lichtechtheit erzielt.

Beispiel 2:

Man bereitet 20 g eines vorgewaschenen Polyamidteppichs, dessen Flor aus mit basischen und sauren Farbstoffen anfärbbaren Fasern im Verhältnis 1:1 besteht. Man färbt wie in Beispiel 1 angegeben, verwendet jedoch die folgende Farbstoff-Kombination:

- 0,002 Gew.-% der 1:1-Farbstoffmischung der Farbstoffe der Formeln (101) und (102),
- 0,01 Gew.-% des Farbstoffes der Formel (103),
- 0,04 Gew.-% des Farbstoffes der Formel



- 0,22 Gew.-% des Farbstoffes der Formel (104),
- 0,18 Gew.-% des Farbstoffes der Formel (105), und
- 0,26 Gew.-% der 3:1-Farbstoffmischung der Farbstoffe der Formeln (106) und (107).

Das Färbebad 3 verbleibt analog Färbebad 1 ohne Zusatz von Mn(II)-Ionen, während dem Färbebad 4 3 Gew.-% der folgenden Verbindung zugesetzt werden: Mn(II)-Komplex des Tetranatriumsalzes der Äthylendiamintetraessigsäure.

Die Fertigstellung und Trocknung der Färbung erfolgt wie in Beispiel 1 angegeben.

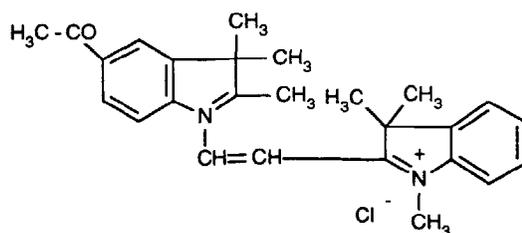
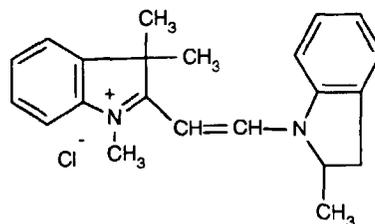
Die Ermittlung der Lichtechtheit der beiden Muster erfolgt nach ISO-Norm 105-B02 und AATCC 16E. Es werden folgende Ergebnisse erhalten:

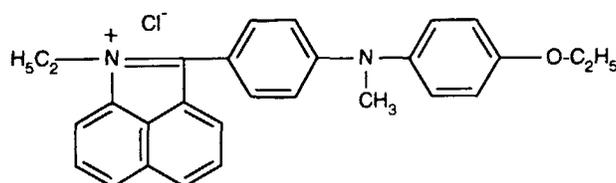
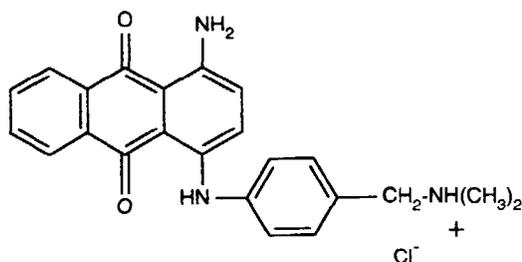
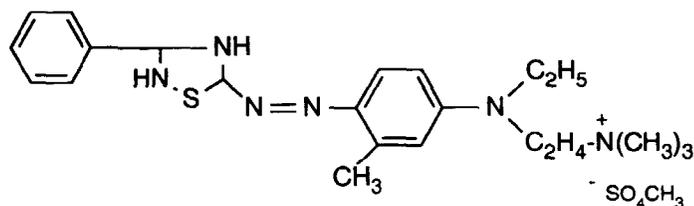
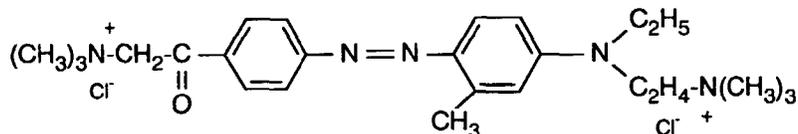
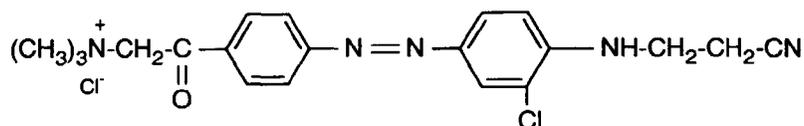
Färbung mit	Lichtechtheit ISO 105-B02 nach 300 Stunden	Lichtechtheit AATCC 16E nach 150 Stunden
Färbeflotte 3	4-5	3
Färbeflotte 4	6	4

Die Lichtechtheitsnoten gemäss ISO 105-B02 werden mit dem Blaumassstab und die Lichtechtheitsnoten gemäss AATCC 16E werden mit dem Graumassstab ermittelt.

Aus den belichteten Mustern ist zu ersehen, dass sich die Verbesserung ausschliesslich auf den basisch anfärbbaren Anteil bezieht.

Wenn man wie in den Beispielen 1 und 2 angegeben verfährt und anstelle der dort angegebenen Farbstoffe solche der folgenden Formeln verwendet, erhält man ebenfalls Färbungen mit verbesserter Lichtechtheit:





### Patentansprüche

- 45
1. Verfahren zum Färben von Polyamidfasermischungen, welche regulär anfärbbare Polyamidfasermaterialien und sauer modifizierte Polyamidfasermaterialien enthalten, mit Farbstoffmischungen aus Säurefarbstoffen und kationischen Farbstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass vor, während oder nach dem Färben dem Bad mindestens eine Mangan (II)-Verbindung zugesetzt wird.
  2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Mangan(II)-Verbindungen anorganische oder organischen Salze oder Mn(II)-Komplexverbindungen einsetzt.
  3. Verfahren gemäss Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass man Mangan-Chloride, -Acetate, -Phosphate, -Nitrate oder -Sulfate verwendet.
  4. Verfahren gemäss Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass man Mangan-Formiate, -Oxalate oder -Lactate verwendet.
  5. Verfahren gemäss Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass man als Mangan(II)-Komplexverbindungen Mn(II)-Komplexe der Zitronensäure, Äthylendiamintetraessigsäure oder Phosphono-alkan-polycarbonsäuren verwendet.
- 55

## EP 0 735 181 A2

6. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man Mischungen der Mn(II)-Verbindungen einsetzt.
- 5 7. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man die Mangan(II)-Verbindungen in einer Menge von 0,01 bis 5 g/l, insbesondere 0,1 bis 1 g/l und vorzugsweise 0,1 bis 0,7 g/l verwendet.
8. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man dem eine Mn(II)-Verbindung enthaltenden Färbebad einen Komplexbildner zusetzt.
- 10 9. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man in Gegenwart eines Egalisierhilfsmittels färbt.
10. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man mindestens eine Mangan(II)-Verbindung während des Färbens dem Bad zusetzt.
- 15 11. Das nach dem Verfahren gemäss Anspruch 1 erhaltene Polyamidfasermaterial.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass man die Mangan(II)-Verbindungen nach einem Auszieh- oder Kontinuumverfahren auf die Fasern aufbringt.
- 20

25

30

35

40

45

50

55