



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

① Veröffentlichungsnummer: **0 185 611**
B1

⑫

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

④ Veröffentlichungstag der Patentschrift:
21.09.86

① Anmeldenummer: **85810513.3**

② Anmeldetag: **04.11.85**

⑤ Int. Cl.: **D 06 P 3/24, D 06 P 1/642,**
D 06 M 13/50 //
C09B45/02

⑤ Verfahren zur fotochemischen Stabilisierung von synthetischen Polyamidfasermaterialien.

③ Priorität: **21.12.84 CH 6099/84**

④ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
25.06.86 Patentblatt 86/26

④ Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
21.09.88 Patentblatt 88/38

⑧ Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT LI

⑤ Entgegenhaltungen:
EP-A-0 051 188
EP-A-0 113 856
DE-A-1 917 071
DE-A-2 327 103
US-A-3 592 584

CHEMICAL ABSTRACTS, Band 98, Nr. 6, Februar 1983, Seite 74, Nr. 36036d, Columbus, Ohio, US; & CS - A - 204 298 (SVOBODA et al.) 01-08-1982
TEXTILE CHEMISTS AND COLORISTS, Band 14, Nr. 10, Oktober 1982, Seiten 216-221, Research Triangle Park, NC, US; A. ANTON: "Selecting dyes for optimizing lightfastness of nylon automotive upholstery"

⑦ Patentinhaber: **CIBA- GEIGY AG, Klybeckstrasse 141, CH- 4002 Basel (CH)**

⑦ Erfinder: **Reinert, Gerhard, Dr., Weiherweg 1/7, CH- 4123 Allschwil (CH)**
Erfinder: **Schütz, Hans Ulrich, Hans Huber-Strasse 23, CH- 4053 Basel (CH)**
Erfinder: **Back, Gerhard, Dr., Hammerstrasse 5, D-7850 Lörrach (DE)**

EP 0 185 611 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur fotochemischen Stabilisierung von synthetischen Polyamidfasermaterialien mit wasserlöslichen Kupferkomplexfarbstoffen.

5 Gefärbtes synthetisches Polyamidfasermaterial wird bei Belichtung insbesondere bei gleichzeitiger Wärmeeinwirkung geschädigt; daher werden synthetische Polyamidfasern in einigen Anwendungsbereichen, wie z. B. als Autopolster- oder Segelstoffe, als Problemfasern angesehen.

Den heutigen Anforderungen entsprechend wird eine Verbesserung der fotochemischen Stabilität von synthetischen Polyamidfasermaterialien angestrebt.

10 Die Verwendung von Kupfersalzen, wie z. B. Kupfersulfat, zur Verbesserung der Lichteichtheit von Färbungen auf Polyamidfasern mit Metallkomplexfarbstoffen ist allgemein bekannt; verwiesen wird auf das in der US-A-3 592 584 offenbarte Verfahren zur Verbesserung der Egalität und der Lichteichtheit von Färbungen auf Polyamidfasern durch Behandlung der Fasern mit Färbeflotten enthaltend Kupferkomplexfarbstoffe, bestimmte Färbereihilfsmittel sowie eine Mischung aus dem Natriumsalz der Ethylendiamintetraessigsäure und wasserfreiem Kupfersulfat, sowie

15 auf den Artikel von I.B. HANES in American Dyestuff Reporter 3 (1980), Seiten 19 und 20. Anorganische oder auch organische Kupfersalze haben jedoch vielfach den Nachteil, dass sie nur ungenügend und ungleichmässig auf die Polyamidfaser aufziehen, daher in hohen Konzentrationen verwendet werden und oft nur in einem Nachbehandlungsverfahren verwendet werden können.

20 Man hat daher versucht, das Kupfer in Form von Verbindungen einzusetzen, die eine Affinität zur Polyamidfaser aufweisen. So wird z. B. in der EP-0 018 775 Kupferphosphat empfohlen, das sich ähnlich wie ein Dispersfarbstoff verhalten soll und entsprechend auf die Nylonfaser aufzieht. Derartige bekannte Kupferverbindungen haben jedoch im allgemeinen eine zu geringe Wasserlöslichkeit, was sich ebenfalls negativ auf den Ausziehgrad auswirkt. Darüberhinaus führt das im Färbebad verbleibende Kupfer zu einer starken Abwasserbelastung.

Die der vorliegenden Erfindung zugrundeliegende Aufgabe war es, ein Verfahren zur fotochemischen Stabilisierung von synthetischen Polyamidfasermaterialien zu finden, welches die vorstehend beschriebenen Nachteile nicht aufweist und den heutigen Anforderungen genügt.

30 Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, dass man anstelle der bekannten, wenig faseraffinen bzw. schlecht wasserlöslichen Kupferverbindungen, wasserlösliche Kupferkomplexfarbstoffe verwendet. Diese Farbstoffe sind faseraffin und enthalten wasserlöslichmachende Gruppen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren zur fotochemischen Stabilisierung von Fasermaterialien aus synthetischen Polyamiden, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man das Fasermaterial mit einer Mischung von einem wasserlöslichen Kupferkomplexfarbstoff und einem faseraffinen, wasserlöslichen, nicht-chromophoren Kupferkomplex von Bisazomethinen, Acylhydrazonen, Semicarbazonen oder Thiosemicarbazonen aromatischer Aldehyde oder Ketone behandelt.

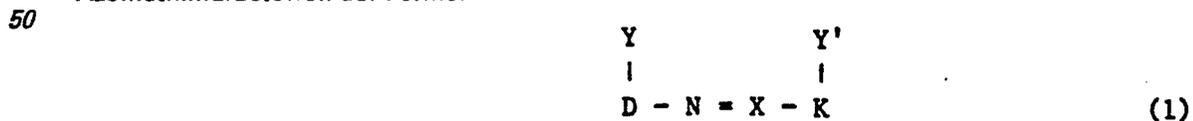
35 Der Ausdruck fotochemische Stabilisierung bezieht sich im vorliegenden sowohl auf die Lichteichtheit, wie auch auf die Erhaltung der mechanischen Eigenschaften der ungefärbten oder gefärbten Polyamidfaser, d.h. fotochemische Stabilisierung gegen sichtbares und UV-Licht.

40 Mit dem erfindungsgemässen Verfahren werden gefärbte, synthetische Polyamidmaterialien von sehr hoher fotochemischer Stabilität vor allem bei gleichzeitiger Licht- und Wärmeeinwirkung erhalten.

Bevorzugte Ausführungsformen des erfindungsgemässen Verfahrens sind dadurch gekennzeichnet, dass man wasserlösliche Kupferkomplexfarbstoffe, insbesondere wasserlösliche Kupferkomplexazo- oder -azomethinfarbstoffe verwendet.

45 Die genannten Mischungen werden zweckmässigerweise in einer Menge eingesetzt, dass auf 1 g Polyamidfasermaterial 2 bis 1000 µg Kupfer, insbesondere 5 bis 200 µg Kupfer, zukommt.

Eine besonders bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, dass man wasserlöslich-machende Gruppen enthaltende Kupferkomplexe von Azo- oder Azomethinfarbstoffen der Formel



55 verwendet worin D ein Rest der Benzol- oder Naphthalinreihe, X ein Stickstoffatom oder die CH-Gruppe, Y die HO-, CH₃O- oder HOOC- Gruppe und Y' die HO- oder eine Aminogruppe ist, und worin K, für den Fall, dass X ein Stickstoffatom ist, den Rest einer Kupplungskomponente der Benzol-, Naphthalin- oder heterocyclischen Reihe oder den Rest einer Ketomethylenverbindung bedeutet, oder, für den Fall, dass X die CH-Gruppe ist, K den Rest eines o-Hydroxyaldehyds bedeutet.

60 In den Azo- oder Azomethinfarbstoffen der Formel (1) ist Y bzw. Y' in Nachbarstellung zur Gruppe -N=X- an D bzw. K gebunden.

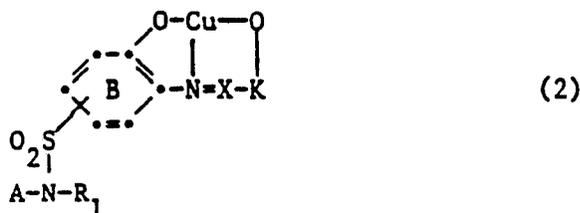
In den Kupferkomplexfarbstoffen kommen als wasserlöslichmachende Gruppen z. B. Sulfon-, Sulfonamid-, N-Mono- oder N,N-Dialkylsulfonamidgruppen, Carboxylgruppen oder insbesondere Sulfonsäuregruppen in Betracht.

Als Sulfongruppen eignen sich Alkylsulfon- und insbesondere C_{1,4}-Alkylsulfongruppen.

Als N-Mono- oder N,N-Dialkylsulfonamidgruppe kommt insbesondere eine solche mit einem oder zwei C_{1,4}-Alkylresten in Betracht.

Insbesondere werden in dem erfindungsgemässen Verfahren Kupferkomplexfarbstoffe mit einer bis zwei wasserlöslichmachenden Gruppen, insbesondere mit einer einzigen wasserlöslichmachenden Gruppe verwendet.

Eine interessante Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, dass man einen Kupferkomplexfarbstoff der Formel



verwendet, worin A ein gegebenenfalls substituierter Carboxyphenyloder Sulfophenylrest, R₁ Wasserstoff oder C_{1,4}-Alkyl, X ein Stickstoffatom oder die CH-Gruppe und K, für den Fall, dass X ein Stickstoffatom ist, der Rest einer Kupplungskomponente der Benzol-, Naphthalin-, Pyrazolon-, Aminopyrazol-, Acetoacetanilid-, 2,4-Dioxychinolin-, Pyridon- oder Pyridinreihe ist, oder, falls X die CH-Gruppe ist, der Rest eines o-Hydroxybenzaldehyds ist, und der Ring B gegebenenfalls z. B. durch Chlor oder Nitro weitersubstituiert sein kann.

In der Literatur sind viele metallisierbare Azo- und Azomethinfarbstoffe der Formel (1) beschrieben. Die Azofarbstoffe der Formel (1) werden in an sich bekannter Weise hergestellt, indem man ein Amin der Formel



diazotiert und auf eine Kupplungskomponente der Formel



kuppelt.

Die Diazotierung der Diazokomponente der Formel (3) erfolgt in der Regel durch Einwirkung salpetriger Säure in wässrig-mineralsaurer Lösung bei tiefer Temperatur, die Kupplung auf die Kupplungskomponente der Formel (4) bei sauren, neutralen bis alkalischen pH-Werten.

Als Amine der Formel (3) kommen z. B. in Betracht:

2-Amino-1-hydroxybenzol, 2-Amino-1-methoxybenzol Anthranilsäure, 4- oder 5-Sulfonamido-anthranilsäure, 3- oder 5-Chloranthranilsäure, 4-Chlor- und 4,6-Dichlor-2-amino-1-hydroxybenzol, 4- oder 5- oder 6-Nitro-2-amino-1-hydroxybenzol, 4-Chlor- und 4-Methyl- und 4-Acetylamino-6-nitro-2-amino-1-hydroxybenzol, 6-Acetylamino- und 6-Chlor-4-nitro-2-amino-1-hydroxybenzol, 4-Cyan-2-amino-1-hydroxybenzol, 4-Methoxy-2-amino-1-hydroxybenzol, 2-Amino-1-hydroxybenzol-5-methyl- und -5-benzylsulfon, 2-Amino-1-hydroxybenzol-4-methyl-, -äthyl-, -chlor methyl- und -butylsulfon, 6-Chlor-, 5-Nitro- und 6-Nitro-2-amino-1-hydroxybenzol-4-methylsulfon, 2-Amino-1-hydroxybenzol-4- oder -5-sulfamid, -sulf-N-methyl- und -sulf-N-β-hydroxyäthylamid, 2-Amino-1-methoxybenzol-4-sulfanilid, 4-Methoxy-5-chlor-2-amino-1-hydroxybenzol, 4-Methyl-2-amino-1-hydroxybenzol, 4-Chlor-5-nitro-2-amino-1-hydroxybenzol, 5-Nitro-4-methyl-2-amino-1-hydroxybenzol, 5-Nitro-4-methoxy-2-amino-1-hydroxybenzol, 3,4,6-Trichlor-2-amino-1-hydroxybenzol, 6-Acetylamino-4-chlor-2-amino-1-hydroxybenzol, 4,6-Dinitro-2-amino-1-hydroxybenzol, 4-Nitro-2-amino-1-hydroxybenzol-5- oder -6-sulfonsäureamid, 4- oder 5-Chloranisidin, 4- oder 5-Nitroanisidin, 2-Methoxy-5-methylanilin, 2,5-Dimethoxyanilin, 2-Anisidin-4- oder -5-β-hydroxyäthylsulfon, 4-Methyl-6-sulfo-2-amino-1-hydroxybenzol, 2-Amino-4-sulfo-1-hydroxybenzol, 4-Chlor-6-sulfo-2-amino-1-hydroxybenzol, 6-Chlor-4-sulfo-2-amino-1-hydroxybenzol, 5-Nitro-4-sulfo-2-amino-1-hydroxybenzol, 4-Nitro-6-sulfo-2-amino-1-hydroxybenzol, 6-Nitro-4-sulfo-2-amino-1-hydroxybenzol, 4-Acetylamino-2-amino-1-hydroxybenzol, 4-Acetylamino-6-sulfo-2-amino-1-hydroxybenzol, 5-Acetylamino-2-amino-1-hydroxybenzol, 6-Acetylamino-4-sulfo-2-amino-1-hydroxybenzol, 4-Chlor-2-amino-1-hydroxybenzol-5-sulfamid, 2-Amino-1-hydroxybenzol-4-(N-2'-Carboxyphenyl)sulfamid, 1-Amino-2-hydroxy-4-sulfonaphthalin, 1-Amino-2-hydroxy-4-sulfo-6-nitronaphthalin, 1-Amino-2-hydroxy-4-sulfo-6-acetamidonaphthalin, 1-Amino-2-hydroxy-4,8-disulfonaphthalin, 1-Amino-2-hydroxy-6-sulfonaphthalin, 1-Amino-2-hydroxy-7-sulfonaphthalin, 1-Amino-2-hydroxy-8-sulfonaphthalin, 2-Amino-1-hydroxy-4-

sulfonaphthalin, 2-Amino-1-hydroxy-6-sulfo-naphthalin.

Die Kupplungskomponenten der Formel (4) können sich z. B. von folgenden Gruppen von Kupplungskomponenten ableiten:

- 5 - In o-Stellung zur OH-Gruppe kuppelnde Naphthole, die gegebenenfalls mit Chlor, Amino, Acylamino, Acyl, C_{1,4}-Alkyl, C_{1,4}-Alkoxy, Sulfonamido-, N-mono- oder N,N-disubstituierten Sulfonamidgruppen Sulfo- und Sulfongruppen substituiert sind.
- In o-Stellung zur Aminogruppe kuppelnde Naphthylamine, die gegebenenfalls mit Halogen, insbesondere Brom, C_{1,4}-Alkyl, C_{1,4}-Alkoxy, Sulfonamido-, mono- oder disubstituierten Sulfonamido-, Sulfo- oder Sulfongruppen substituiert sind.
- 10 - 5-Pyrazolone oder 5-Aminopyrazole die in 1-Stellung einen gegebenenfalls mit Chlor, Nitro, C_{1,4}-Alkyl- und Alkoxygruppen, Sulfonamino-, N-alkylierten Sulfonamidgruppen, Sulfogruppen, Sulfongruppen und insbesondere Aminogruppen substituierten Phenyl- oder Naphthylrest besitzen.
- 2,6-Dihydroxy-3-cyano- oder -3-carbonamido-4-alkylpyridine und 6-Hydroxy-2-pyridone, die in 1-Stellung durch gegebenenfalls substituiertes C_{1,4}-Alkyl, z. B. Methyl, Isopropyl, β-Hydroxyäthyl, β-Aminoäthyl, γ-Isopropoxypropyl oder durch -NH₂ oder eine substituierte Aminogruppe wie z. B. Dimethylamino oder Diäthylamino substituiert sind, in 3-Stellung eine Cyano- oder Carbonamidogruppe und in 4-Stellung eine C_{1,4}-Alkylgruppe, insbesondere Methyl, tragen.
- 15 - Acetessigsäureanilide und Benzoylessigsäureanilide, die im Anilidkern gegebenenfalls mit C_{1,4}-Alkyl-, -Alkoxy-, -Alkylsulfonylgruppen, C_{1,4}-Hydroxyalkyl- Alkoxyalkyl- oder Cyanalkylsulfonylgruppen, Sulfonamido-, N-alkylierten Sulfonamidgruppen, Sulfo, Acetylamino und Halogen substituiert sein können.
- 20 - Phenole, die mit niedrigmolekularen Acylaminogruppen und/oder mit 1 bis 5 Kohlenstoffatome enthaltenden Alkylgruppen substituiert sind und in o-Stellung kuppeln.

Beispiele solcher Kupplungskomponenten sind:

- 25 2-Naphthol, 1-Naphthol, 1-Hydroxynaphthalin-4- oder 5-sulfonsäure, 1,3- oder 1,5-Dihydroxynaphthalin, 1-Hydroxy-7-aminonaphthalin-3-sulfonsäure, 2-Naphthol-6-sulfonamid, 1-Hydroxy-7-N-methyl- oder N-acetylamino-naphthalin-3-sulfonsäure, 2-Naphthol-6-β-hydroxyäthylsulfon, 1-Hydroxy-6-amino- oder -6-N-Methyl- oder -6-N-Acetylamino-naphthalin-3-sulfonsäure, 1-Hydroxy-7-aminonaphthalin-3,6-disulfonsäure, 1-Hydroxy-6-aminonaphthalin-3,5-disulfonsäure, 1-Acetylamino-7-naphthol, 1-Hydroxy-6-N-(4'-aminophenyl)aminonaphthalin-3-sulfonsäure, 1-Hydroxy-5-aminonaphthalin-3-sulfonsäure, 1-Propionylamino-7-naphthol, 2-Hydroxy-6-aminonaphthalin-4-sulfonsäure, 1-Carbomethoxyamino-7-naphthol, 1-Hydroxy-8-aminonaphthalin-5-sulfonsäure, 1-Carboäthoxyamino-7-naphthol, 1-Hydroxy-8-aminonaphthalin-5,7-disulfonsäure, 1-Carbopropoxy-amino-7-naphthol, 1-Hydroxy-8-aminonaphthalin-3-sulfonsäure, 1-Dimethylaminosulfonylamino-7-naphthol, 6-Acetylamino-2-naphthol, 1-Hydroxy-8-aminonaphthalin-3,5- oder -3,6-disulfonsäure, 4-Acetylamino-2-naphthol, 2-Hydroxy-5-aminonaphthalin-4,7-disulfonsäure, 4-Methoxy-1-naphthol, 4-Acetylamino-1-naphthol, 1-Naphthol-3-, -4- oder -5-sulfonamid, 2-Naphthol-3-, -4-, -5-, -6-, -7- oder -8-sulfonamid, 5,8-Dichlor-1-naphthol, 5-Chlor-1-naphthol, 2-Naphthylamin, 2-Naphthylamin-1-sulfonsäure, 2-Aminonaphthalin-5-, -6- oder -7-sulfonamid, 2-Aminonaphthalin-6-sulfonsäure-N-methyl-, -äthyl-, -isopropyl-, -β-oxyäthyl- oder γ-methoxypropylamid, 2-Aminonaphthalin-6-sulfanilid, 2-Aminonaphthalin-6-sulfonsäure-N-methylanilid, 1-Aminonaphthalin-3-, -4- oder -5-sulfonamid, 1-Aminonaphthalin-5-methyl- oder -äthylsulfon, 40 5,8-Dichlor-1-aminonaphthalin, 2-Phenylamino-naphthalin, 2-N-Methylaminonaphthalin, 2-N-Äthylaminonaphthalin, 2-Phenylaminonaphthalin-5-, -6- oder -7-sulfonamid, 2-(3'-Chlorphenylamino)-naphthalin-5-, -6- oder -7-sulfonamid, 6-Methyl-2-aminonaphthalin, 6-Brom-2-aminonaphthalin, 6-Methoxy-2-aminonaphthalin, 1,3-Dimethylpyrazolon, 3-Methyl-5-pyrazolon, 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon, 1-Phenyl-3-carbonamido-5-pyrazolon, 1-(2'-, 3'- oder 4'-Methylphenyl)-3-methyl-5-pyrazolon, 1-[3'- oder 4'-(β-Hydroxyäthylsulfonyl)-phenyl]-3-methyl-5-pyrazolon, 1-(2'-Methoxyphenyl)-3-Methyl-5-pyrazolon, 1-(2'-, 3-, 45 oder 4'-Chlorphenyl)-3-methyl-5-pyrazolon, 1-(2'-, 3'- oder 4'-Nitrophenyl)-3-methyl-5-pyrazolon, 1-(2', 5' oder 3', 4'-Dichlorphenyl)-3-methyl-5-pyrazolon, 1-(2'-, 3'- oder 4'-Sulfamoylphenyl)-3-methyl-5-pyrazolon, 1-(2'-, 3'- oder 4'-Methylsulfonylphenyl)-3-methyl-5-pyrazolon, 2,6-Dihydroxy-3-cyano-4-methylpyridin, 1-Methyl-3-cyano-4-äthyl-6-hydroxypyridon-(2), 1-Amino-3-cyano-4-methyl-6-hydroxypyridon-(2), 1-Phenyl-3-carbonamido-4-methyl-6-hydroxypyridon-(2), Acetoacetanilid, Acetoacet-o-, -m- oder -p-sulfoanilid, Acetoacet-4-(β-hydroxyäthylsulfonyl)-anilid, Acetoacet-o-anisidid, Acetoacetnaphthylamid, Acetoacet-o-toluidid, Acetoacet-o-chloranilid, Acetoacet-m- oder -p-chloranilid, Acetoacetanilid-3- oder -4-sulfonamid, Acetoacet-3- oder -4-aminoanilid, Acetoacet-m-xylidid, Benzoylessigsäureanilid, 4-Methylphenol, 3-Dialkylaminophenol, besonders 3-Dimethylamino- und 3-Diäthylaminophenol, 4-t-Butylphenol, 4-t-Amylphenol, 2- oder 3-Acetylamino-4-methylphenol, 2-Methoxycarbonylamino-4-methylphenol, 2-Äthoxycarbonylamino-4-methylphenol, 3,4-Dimethylphenol und 2,4-Dimethylphenol, 1-(4'-Aminophenyl)-3-methyl-5-pyrazolon, 1-(2'-, 3'- oder 4'-Sulfophenyl)-3-methyl-5-pyrazolon, 1-(2'-Chlor-4'- oder 5'-sulfophenyl)-3-methyl-5-pyrazolon, 1-(2'-Methyl-6'-chlorphenyl)-3-methyl-5-pyrazolon, 1-(2'-Methyl-4'-sulfophenyl)-3-methyl-5-pyrazolon, 1-(2'-, 3'- oder 4'-Chlor-oder Methyl- oder Sulfophenyl)-3-carboxy-5-pyrazolon, 1-[5'-sulfonaphthyl(2')]-3-methyl-5-pyrazolon, 1-(4''-Amino-2'',2''-disulfostilben-(4'))]-3-methyl-5-pyrazolon, 1-Äthyl-3-cyano-4-methyl-6-hydroxypyridon-(2), 1-Äthyl-3-sulfomethyl-4-methyl-6-hydroxypyridon-(2), 2,6-Dihydroxy-3-cyano-4-sulfomethylpyridin, 2,4,6-Trihydroxypyrimidin, 2,3-Dihydroxypyridin, 5-Brom-(chlor)-2,3-dihydroxypyridin, 2-Amino-3-hydroxypyridin, 5-Brom-2-amino-3-hydroxypyridin, 5-Ethylmercapto-2,3-dihydroxypyridin, 5-Phenylsulfonyl-2,3-dihydroxypyridin, 2,3-Dihydroxypyridin-5-sulfonsäure und 2-Amino-3-hydroxypyridin-5-sulfonsäure.

65 Für die Herstellung der Azomethinfarbstoffe der Formel (1) werden in bekannter Weise die oben genannten

aromatischen Amine der Formel (3) mit o-Hydroxybenzaldehyden oder o-Hydroxynaphthaldehyden kondensiert.

Geeignete Aldehyde sind beispielsweise:

2-Hydroxybenzaldehyd, 3- und 5-Methyl-2-hydroxybenzaldehyd, 3,5- und 3,6-Dimethyl-2-hydroxybenzaldehyd, 5-Butyl-2-hydroxybenzaldehyd, 5-Chlor- oder -Brom-2-hydroxybenzaldehyd, 3- und 4-Chlor-2-hydroxybenzaldehyd, 3,5-Dichlor-2-hydroxybenzaldehyd, 3-Chlor-5-methyl-2-hydroxybenzaldehyd, 3-Methyl-5-chlor-2-hydroxybenzaldehyd, 3- und 4- und 5-Nitro-2-hydroxybenzaldehyd, 3,5-Dinitro- und 4-Chlor-5-nitro-2-hydroxybenzaldehyd, 4-Methoxy-2-hydroxybenzaldehyd, 1-Hydroxy-2-naphthaldehyd und dessen in 4-Stellung chlorierter Abkömmling; und 2-Hydroxy-1-naphthaldehyd.

Eine Verfahrensvariante zur Herstellung des Kupferkomplexes eines Azomethinfarbstoffes der Formel (1) ist dadurch gekennzeichnet, dass man den Kupferkomplex statt mit dem Azomethin der Formel (1) auch mit einem Gemisch des Amins der Formel (3) und einem o-Hydroxyaldehyd herstellen kann. Die Herstellung der Metallkomplexe geschieht nach an sich bekannten Methoden in einem wässrigen oder organischen Medium. Als Kupfer abgebende Mittel verwendet man Kupfersalze, wie z. B. Kupfersulfat und Kupfernitrat. Auch die frisch gefällten Hydroxyde können verwendet werden. Die Umsetzung wird im schwach sauren bis alkalischen Bereich durchgeführt. Man arbeitet beispielsweise mit Kupfersulfat in wässrigem Medium in Gegenwart von Natriumacetat oder Ammoniak oder mit Kupfernitrat in Gegenwart von Soda in einem organischen Medium wie Methylcellosolve.

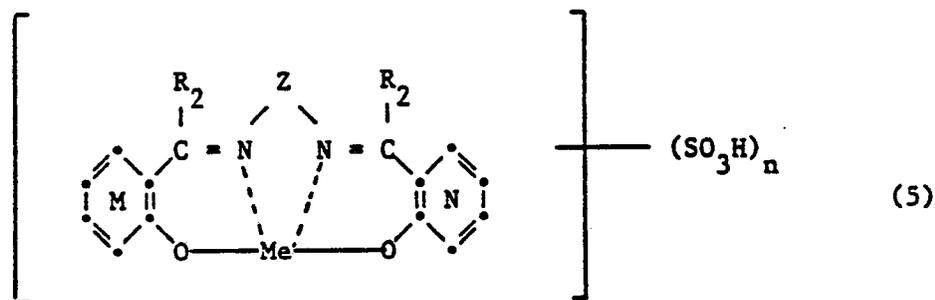
Im allgemeinen wird die Reaktion unter Erwärmen durchgeführt, z. B. etwas unterhalb des Siedepunktes des verwendeten Lösungsmittels.

Als Kupferkomplexe von Bisazomethinen, Acylhydrazonen, Semicarbazonen und Thiosemicarbazonen aromatischer Aldehyde oder Ketone kommen vorzugsweise solche in Betracht, die Sulfonsäuregruppenhaltig sind. Sie sind gut wasserlöslich und haben zudem eine ausgezeichnete Affinität zur Polyamidfaser. Solche Komplexe sind daher bereits in geringen Mengen wirksam. Zudem hat sich gezeigt, dass sie nicht nur die Lichtechtheit des gefärbten Polyamidmaterials erhöhen, sondern ganz allgemein die Polyamidfaser gegen fotochemischen Abbau schützen und so deren mechanische Eigenschaften, wie Reißfestigkeit und Elastizität weitgehend erhalten.

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

Bevorzugte Ausführungsformen der erfindungsgemässen Verfahren sind dadurch gekennzeichnet, dass man eine Mischung enthaltend einen Kupferkomplexfarbstoff und einen nicht-chromophoren Kupferkomplex

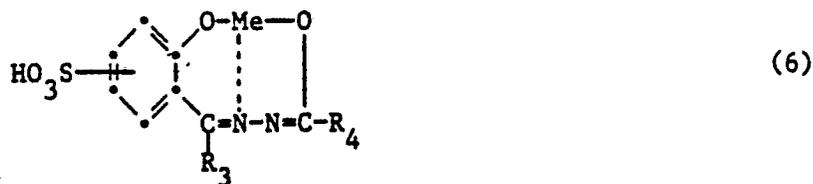
a) der Formel



verwendet, worin Me Kupfer, R₂ Wasserstoff oder einen gegebenenfalls substituierten Alkyl- oder Arylrest und Z einen gegebenenfalls substituierten Alkyl- Cycloalkyl- oder Arylrest bedeuten und n 1, 2 oder 3 ist; oder

b) der Formel

5

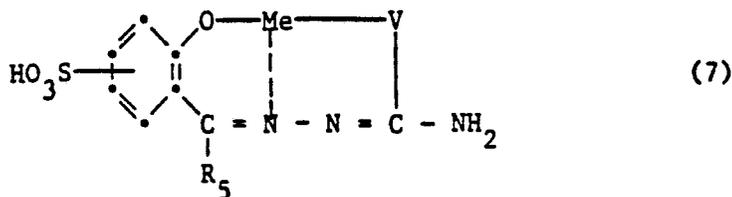


10

verwendet, worin Me Kupfer bedeutet und R₃ und R₄ unabhängig voneinander dieselbe Bedeutung wie für R₂ angegeben haben; oder

c) der Formel

15



20

verwendet, worin Me Kupfer, R₅ Wasserstoff oder einen gegebenenfalls substituierten Alkyl- oder Arylrest und V ein Sauerstoff- oder Schwefelatom bedeuten.

25

Bezeichnet R₂, R₃ oder R₅ einen gegebenenfalls substituierten Alkylrest, so kommt vorzugsweise ein C₁ bis C₈-Alkylrest, insbesondere ein C₁ bis C₄-Alkylrest in Betracht, der verzweigt oder unverzweigt und gegebenenfalls substituiert sein kann und zwar durch Halogen, wie z. B. Fluor, Chlor oder Brom, C₁ bis C₄-Alkoxy, wie z. B. Methoxy oder Äthoxy, durch einen Phenyl oder Carboxylrest, durch C₁ bis C₄-Alkylcarbonyl, 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 bis C₄-Alkyl oder C₁ bis C₄-Alkoxy.

30

Bedeutet R₂, R₃ oder R₅ einen gegebenenfalls substituierten Arylrest, so kommt insbesondere ein Phenyl- oder Naphthylrest in Betracht der substituiert sein kann durch C₁-C₄-Alkyl, wie Methyl, Äthyl, Propyl, Isoisopropyl, Butyl, Isobutyl, sek.-Butyl und tert.-Butyl, C₁-C₄-Alkoxy, wie z. B. Methoxy, Äthoxy, Propoxy, Isopropoxy, Butoxy, Isobutoxy, sek.-Butoxy und tert.-Butoxy, Halogen, wie z. B. Fluor, Chlor und Brom, C₂-C₅-Alkanoylamino, wie z.B. Acetylamino, Propionylamino und Butyrylamino, Nitro, Cyano, Sulfo oder eine mono- oder dialkylierte Aminogruppe. Bedeutet Z einen Alkylrest, so handelt es sich vor allem um einen C₂ bis C₄ Alkylrest, insbesondere eine -CH₂-CH₂-Brücke. In Frage kommt aber auch eine durch Sauerstoff oder insbesondere durch Stickstoff unterbrochene C₂ bis C₈-Alkylkette und zwar vor allem die -(CH₂)₃-NH-(CH₂)₃-Brücke.

35

40

Bedeutet Z einen Cycloalkylrest, so ist dieser bevorzugt Cyclohexylen und kann eine oder zwei Methylgruppen aufweisen.

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

45

Als Substituenten für die Benzolringe M und N kommen beispielsweise in Frage: C₁ bis C₄-Alkyl, C₁ bis C₄-Alkoxy, Halogen, wie z. B. Fluor, Chlor, oder Brom, ferner die Cyano- oder Nitrogruppen.

Die Sulfogruppen, die sich in den Benzolringen M und/oder N und/oder im Brückenglied Z befinden, falls dieses einen Arylenrest bezeichnet, liegen bevorzugt als Alkalicetallsalz, insbesondere als Natriumsalz oder auch als Aminsalz vor.

50

Insbesondere gelangen im vorliegenden Verfahren die Kupferkomplexe der Formel (5) zur Anwendung, worin R₂ Wasserstoff bedeutet, Z die Äthylen- oder Cyclohexylenbrücke bezeichnet und n = 2 ist, wobei sich die beiden Sulfogruppen in den Benzolringen M und N befinden und hier vor allem die Komplexe, bei denen die Sulfogruppen jeweils p-ständig zum Sauerstoff angeordnet sind. Dabei ist die Z vorzugsweise -CH₂-CH₂-.

55

Bedeutet R₄ 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, C₁ bis C₄-Alkoxy, wie Methoxy oder Äthoxy, ferner Phenyl oder Carboxyl, C₁ bis C₄-Alkylcarbonyl, wie z. B. Acetyl oder Hydroxy, Mono- oder Dialkylamino.

Bedeutet R₄ einen gegebenenfalls substituierten Arylrest, so kommt insbesondere ein Phenyl- oder Naphthylrest in Betracht, der substituiert sein kann durch C_{1,4}-Alkyl, wie z. B. Methyl, Äthyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sek.-Butyl und tert.-Butyl, C_{1,4}-Alkoxy, wie z. B. Methoxy, Äthoxy, Propoxy, Isopropoxy, Butoxy, Isobutoxy, sek.-Butoxy und tert.-Butoxy, Halogen, wie z. B. Fluor, Chlor und Brom, C_{2,5}-Alkanoylamino, wie Acetylamino, Propionylamino und Butyrylamino, Nitro, Cyano, Sulfo oder eine mono- oder dialkylierte Aminogruppe.

60

65

Auch die Komplexe der Formel (6) werden bevorzugt in neutraler Form, d.h. als Alkalisalz, insbesondere

Natriumsalz oder Aminalsalz verwendet.

Bevorzugt gelangen solche Komplexe der Formel (6) zur Anwendung, in denen R₃ Wasserstoff und R₄ Wasserstoff, Methyl oder insbesondere den Phenylrest bedeutet, vor allem die Komplexe, bei denen sich die Sulfogruppe wiederum in p-Stellung zum Sauerstoff befindet.

5 Neben dem Kupferkomplexen der Formeln (6) und (7), deren Liganden sich vom Sulfosalicylaldehyd oder den entsprechenden Phenylketonen ableiten, kommen z. B. auch solche in Frage, bei denen anstelle einkerniger, mehrkernige aromatische Aldehyde und Ketone, wie z. B. die 2-Hydroxy-1-naphthaldehydsulfonsäure zum Aufbau des Liganden eingesetzt werden. Zudem wird darauf hingewiesen, dass die vierte Koordinationsstelle des Metallatoms in den Komplexen der Formeln (6) und (7) durch Wasser als Neutralligand besetzt ist.

10 Bevorzugt werden im vorliegenden Verfahren zur fotochemischen Stabilisierung insbesondere die Kupferkomplexe der Formeln (5) und (6) verwendet.

In dem erfindungsgemässen Verfahren ist das Verhältnis von Kupferkomplexfarbstoff: faseraffinem, wasserlöslichem, nicht-chromophorem Kupferkomplex, vorzugsweise 99 : 1 bis 10 : 90.

15 Das Mischungsverhältnis hängt dabei von der Anzahl der verwendeten Kupferkomplexfarbstoffe und der gewünschten Farbtiefe der Färbungen ab.

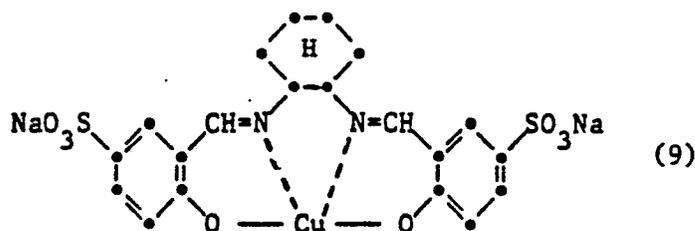
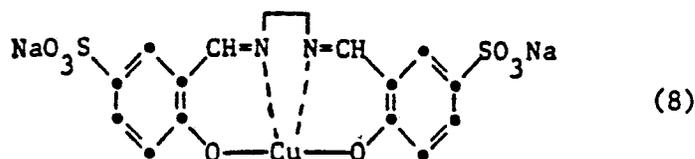
Die Kupferkomplexe der angegebenen Formeln (5), (6) und (7) und deren Alkalimetallsalze, wie Kalium- und Lithiumsalze, und insbesondere deren Natriumsalze werden nach bekannten Methoden erhalten.

20 Die Metallkomplexe der Formel (5) sind beispielsweise auf zwei verschiedenen Wegen zugänglich. So kann man einmal den Aldehyd oder das Keton zunächst metallisieren und anschliessend mit dem entsprechenden Diamin zum fertigen Komplex der Formel (5) umsetzen. Man kann aber auch zunächst den Liganden aus Aldehyd bzw. Keton und Diamin synthetisieren und anschliessend die Metallisierung durchführen.

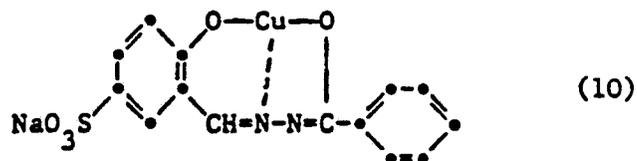
25 Die Acylhydrazone, die Liganden der Komplexe (6), werden beispielsweise durch Umsetzen des Aldehyds bzw. Ketons mit dem entsprechenden Monoacylhydrazin und anschliessende Metallisierung gewonnen. Ganz analog lassen sich auch die Komplexe der Formel (7) herstellen. Mindestens eines der Ausgangsprodukte zur Herstellung der Verbindungen der Formel (5), (6) und (7) muss eine Sulfonsäuregruppe enthalten.

Bevorzugt verwendet man die Kupferkomplexe der Formeln (5) bis (7), insbesondere die Kupferkomplexe der Formeln (5) und (6).

30 Ganz besonders bevorzugt sind innerhalb der Gruppe der Metallkomplexe mit Bisazomethinligand die Kupferkomplexe der Formeln

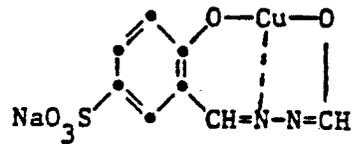


50 und innerhalb der Gruppe der Metallkomplexe mit Acylhydrazonligand die Kupferkomplexe der Formeln



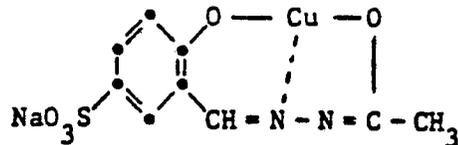
65

5



(11)

10



(12)

15

Die vierte Koordinationsstelle des Kupfers in den Komplexen der Formeln (10), (11) und (12) ist durch Wasser besetzt, ohne dass dies in den Strukturformeln ausdrücklich vermerkt ist.

20

Eine weitere bevorzugte Ausführungsart des erfindungsgemässen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, dass man die Mischung der Kupferkomplexverbindungen zusammen mit Säurefarbstoffen insbesondere im gleichen Färbebad verwendet.

25

Als Säurefarbstoffe kommen z. B. metallfreie Mono- oder Polyazofarbstoffe, 1 : 2-Chrom- oder 1 : 2-Kobaltkomplexazofarbstoffe, Anthrachinon-, Dioxazin-, Phthalocyanin-, Nitroaryl- oder Stilbenfarbstoffe in Betracht, die mindestens eine Säuregruppe, wie z. B. Carboxyl oder vorzugsweise eine Sulfonsäuregruppe aufweisen.

30

Eine interessante Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet dass man zum Trichromiefärben eine Mischung aus mindestens einem rotfärbenden Farbstoff, mindestens einem gelb- oder orangefärbenden Farbstoff und mindestens einem blaufärbenden Farbstoff verwendet, wobei die Mischung mindestens einen Kupferkomplexfarbstoff enthält.

Als Polyamidfasermaterial wird in dem erfindungsgemässen Verfahren solches aus synthetischen Polyamiden, wie z. B. Polyamid-6, Polyamid-66 oder auch Polyamid-12, verwendet.

Grundsätzlich kann das Polyamidfasermaterial in den verschiedensten Verarbeitungsformen vorliegen, wie z. B. Faser, Garn, Gewebe oder Gewirke, insbesondere textiles Fasermaterial.

35

Die in dem erfindungsgemässen Verfahren verwendeten sulfogruppenhaltigen Farbstoffe liegen entweder in der Form ihrer freien Sulfonsäure oder vorzugsweise als deren Salze vor.

Als Salze kommen beispielsweise die Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalze oder die Salze eines organischenamins in Betracht. Als Beispiele seien die Natrium-, Lithium-, Kalium- oder Ammoniumsalze oder das Salz des Triäthanolamins genannt.

40

Die in dem erfindungsgemässen Verfahren verwendeten Farbstoffe enthalten in der Regel weitere Zusätze wie z. B. Kochsalz oder Dextrin.

Das erfindungsgemässe Verfahren zum Färben von synthetischen Polyamidfasermaterialien kann auf die üblichen Färbeverfahren angewendet werden.

Die Färbeflotten können ausser Wasser und den Farbstoffen weitere Zusätze, beispielsweise Netzmittel, Antischaummittel, Egalisiermittel, Salze, Säuren oder Puffersubstanzen enthalten.

45

Mit dem erfindungsgemässen Verfahren werden synthetische Polyamidfasermaterialien fotochemisch stabilisiert, d.h. gegen Belichtung, insbesondere Heissbelichtung, mit sichtbarem und UV-Licht geschützt.

Ein besonders hervorzuhebender Vorteil des erfindungsgemässen Verfahrens ist, dass im Vergleich zu bisher bekannten Verfahren zur fotochemischen Stabilisierung von synthetischen Polyamidfasermaterialien keine Vor- oder Nachbehandlung des Fasermaterials erforderlich ist.

50

Die gemäss dem erfindungsgemässen Verfahren verwendeten Mischungen von Kupferkomplexfarbstoffen mit den nicht-chromophoren Kupferkomplexverbindungen, zeigen den Vorteil, dass unabhängig von der gewünschten Farbtiefe der mit den Kupferkomplexfarbstoffen enthaltenen Färbungen, ein konstanter Kupfergehalt der Faser eingestellt werden kann, d.h. die Schutzwirkung unterliegt keinen nuancebedingten Schwankungen.

55

Die Prüfung der fotochemischen Stabilisierung des Fasermaterials erfolgt z. B. in einem Fade-Ometer bei einer "Black panel temperature" von 83°C (Heissbelichtung) oder durch Belichtung in einer Xenotest-Apparatur gemäss DIN 75 202, Entwurf (= Fakra, Heissbelichtung) oder SN (Schweizerische-Norm)-ISO 105 B 02 (= Xenon) mit anschliessender Prüfung der Reissfestigkeit und Dehnung des Materials gemäss SNV-Norm 97 461 und 198 461.

60

In den folgenden Beispielen stehen Teile für Gewichtsteile. Die Temperaturen sind Celsiusgrade. Die Beziehung zwischen Gewichtsteilen und Volumenteilen ist dieselbe wie diejenige zwischen Gramm und Kubikzentimeter. Die Reissfestigkeits- und Dehnungswerte von unbehandeltem und nicht belichtetem Polyamidfasermaterial werden gleich 100 % gesetzt.

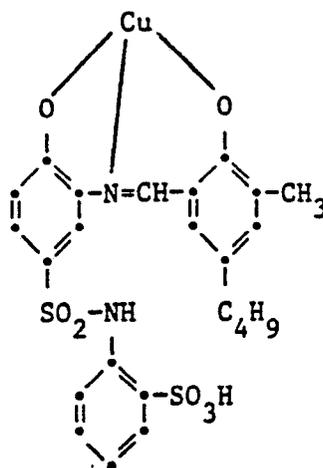
65

Beispiel 1:

Sieben Garnstränge à 10 g aus Polyamid-66 werden in einem Färbeapparat (z. B. einem Färbeapparat mit offenen Behandlungsbädern) mit Flotten (Flottenverhältnis 1 : 20) behandelt, die generell 2 % Ammonsulfat (pH 6,5) enthalten und folgende Farbstoffe:

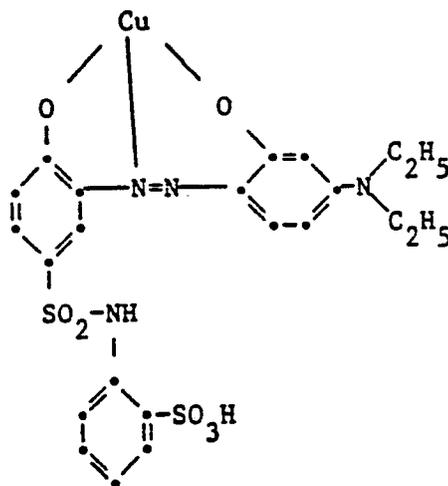
Behandlungsbad 1: kein Farbstoffzusatz, mit Belichtung und mit Behandlung;

Behandlungsbad 2: 0,025 % des gelben Farbstoffes der Formel



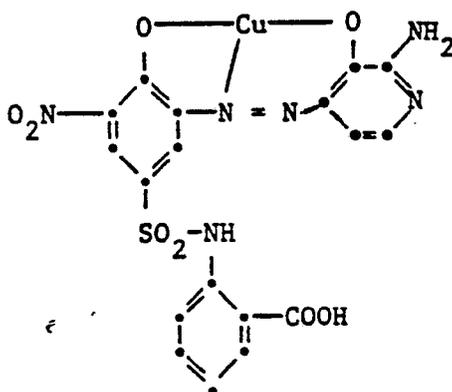
(100);

Behandlungsbad 3: 0,025 % des roten Farbstoffs der Formel



(101);

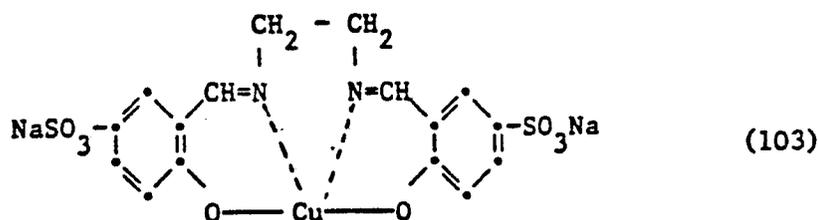
Behandlungsbad 4: 0,025 % des blauen Farbstoffes der Formel



(102);

Zunächst wird das Garn bei 50° während 5 Minuten in den bereiteten Flotten behandelt, sodann werden die Bäder mit 2°/Minute auf 95°C aufgeheizt. Zur Erschöpfung der Färbebäder werden nach 15 Minuten bei 95°C 2 % Essigsäure (80 %-ig) zugesetzt und noch weitere 30 Minuten behandelt und sodann auf 70°C abgekühlt. Das behandelte Garn wird warm und kalt gespült, zentrifugiert und bei 80°C in einem Trockenschrank getrocknet.

Die Versuche 1 bis 4 werden wiederholt mit dem Unterschied aber, dass die Behandlungsbäder zusätzlich 0,075 % (bezogen auf das Warengewicht) der Verbindung der Formel



enthalten.

Eine Teilmenge des Garnes der einzelnen Behandlungen wird auf Karton aufgewickelt und in einem Fade-Ometer (Hersteller: Atlas Electric Devices Co., Chicago) während 250 Stunden und einer "black panel temperature" von 83°C belichtet.

Eine andere Teilmenge des Garnes der einzelnen Behandlungen wird auf Karton aufgewickelt und in einer Xenotest-Apparatur (Hersteller: Quarzlampengesellschaft, Hanau) während 1 000 Stunden belichtet [SN (Schweizerische Norm) - ISO-105 B02].

Danach wird das Garn beider Belichtungstests gemäss SNV (Schweizerische-Normen-Vereinigung)-Norm 97 461 auf seine Reissfestigkeits- und Dehnungswerte geprüft. Die Reissfestigkeits- und Dehnungswerte von unbelichtetem und unbehandeltem Polyamid-66-Faser-material werden gleich 100 % gesetzt:

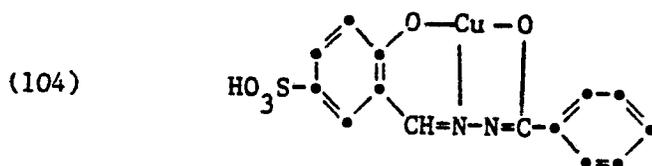
Die erzielten Resultate sind in der nachfolgenden Tabelle 1 zusammengestellt, wobei die unter Zusatz der Verbindung der Formel (103) erhaltenen Färbungen als Behandlungsbad 1A, 2A, 3A und 4A bezeichnet sind.

Tabelle 1:

Behandlungsbad	Reissfestigkeit		Dehnung	
	Fade-Ometer	Xenotest	Fade-Ometer	Xenotest
ohne Behandlung, ohne Belichtung	100 %	100 %	100 %	100 %
1	14,5 %	58 %	25,7	89,8 %
1A	69,3 %	95,2 %	92,2 %	123,3 %
2	36,7 %	83,9 %	59,9 %	113,8 %
2A	75,9 %	100 %	100,9 %	130,7 %
3	39,2 %	87,6 %	62,9 %	114,7 %
3A	77,3 %	101,8 %	98,8 %	126,0 %
4	43,8 %	86,6 %	68,5 %	113,9 %
4A	83,8 %	99,3 %	105,2 %	123,7 %

Tabelle 1 macht deutlich, dass die fotochemische Stabilität von hellen Färbungen mit Kupferkomplexfarbstoffen auf synthetischen Polyamidmaterialien [Behandlungsbäder (2) (3) und (4)] durch Zusatz von farblosen faseraffinen Kupferkomplexverbindungen noch weiter verbessert werden kann [Behandlungsbäder (2A), (3A) und (4A)].

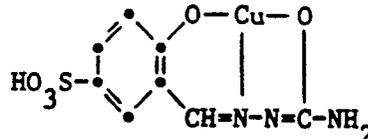
Werden die beschriebenen Färbeversuche unter Verwendung von 0,075 % (bezogen auf das Warengewicht) der Verbindung der Formel



oder 0,075 % der Verbindung der Formel

5

(105)



10 anstelle des Kupferkomplexes der Formel (103) durchgeführt, so erhält man ebenfalls eine deutliche zusätzliche Verbesserung der fotochemischen Stabilität der Färbungen.

15 **Beispiel 2:**

Färbungen auf Nylon-Filamentgarn erfolgen mit 0,05 % Farbstoff der Formel (100), wie in Beispiel 1 beschrieben, jedoch bei 95°C und jeweils unter Mitverwendung von 0,05% jeder der Kupferkomplexverbindungen der Formeln (103), (104) und (105) und unter Zusatz von 2 % Essigsäure 80 %.

20 Das Material wird nach DIN 75 202 (Fakra) und Xenon (SN-ISO 105 B02) belichtet und auf seine Reißfestigkeit und Dehnung geprüft. Es werden folgende Ergebnisse erhalten, wobei die Reißfestigkeitswerte und Dehnungswerte von unbelichteten und unbehandeltem Polyamid-Fasermaterial gleich 100 % gesetzt werden.

25

Tabelle 2:

Kupferkomplex	Reißfestigkeit		Dehnung	
	Fakra	Xenon	Fakra	Xenon
kein	14,3 %	41,2 %	21,0 %	72,6 %
(100) allein	30,2 %	91,3 %	52,4 %	111,2 %
(100) + (103)	72,2 %	101,2 %	90,5 %	120,6 %
(100) + (104)	77,3 %	101,1 %	92,2 %	127,7 %
(100) + (105)	61,6 %	98,7 %	82,6 %	118,7 %

35

40 **Patentansprüche**

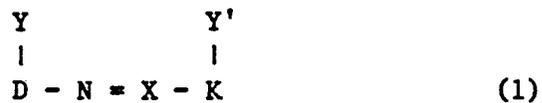
1. Verfahren zur fotochemischen Stabilisierung von Fasermaterialien aus synthetischen Polyamiden, dadurch gekennzeichnet, dass man die Fasermaterialien mit einer Mischung aus einem wasserlöslichen Kupferkomplexfarbstoff und einem faseraffinen, wasserlöslichen, nicht- chromophoren Kupferkomplex von Bisazomethinen, Acylhydrazonen, Semicarbazonen oder Thiosemicarbazonen aromatischer Aldehyde oder Ketone behandelt.

45

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Kupferkomplexfarbstoff einen wasserlöslichen Kupferkomplexazo- oder -azomethinfarbstoff verwendet.

50

3. Verfahren gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass man wasserlöslich-machende Gruppen enthaltende Kupferkomplexe von Azo- oder Azomethinfarbstoffen der Formel



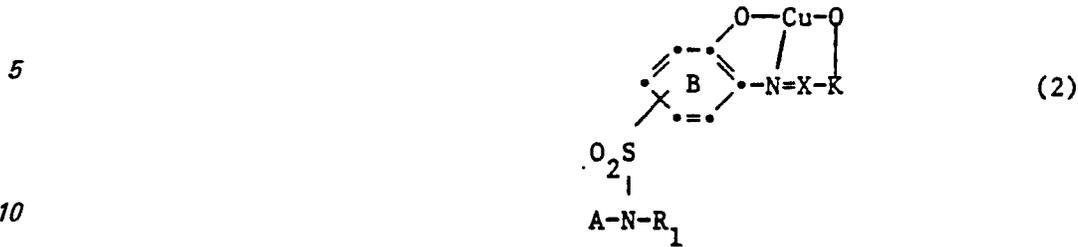
55

verwendet, worin D ein Rest der Benzol- oder Naphthalinreihe, X ein Stickstoffatom oder die CH-Gruppe, Y die HO-, CH₃O- oder HOOC- Gruppe und Y' die HO- oder eine Aminogruppe ist, und worin K, für den Fall, dass X ein Stickstoffatom ist, den Rest einer Kupplungskomponente der Benzol-, Naphthalin- oder heterocyclischen Reihe oder den Rest einer Ketomethylenverbindung bedeutet, oder für den Fall, dass X die CH-Gruppe ist, K den Rest eines o-Hydroxyaldehyds bedeutet.

60

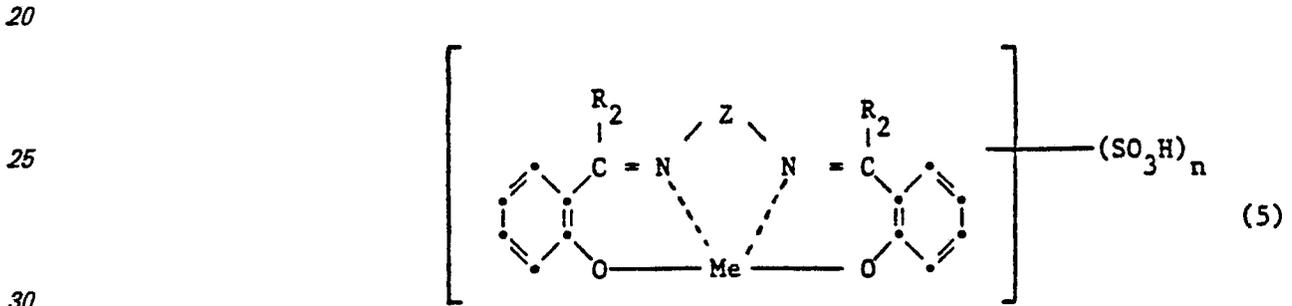
65

4. Verfahren gemäss Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass man einen Kupferkomplexfarbstoff der Formel



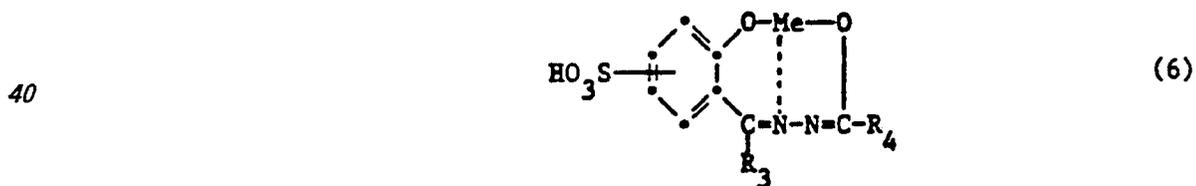
verwendet, worin A ein gegebenenfalls substituierter Carboxyphenyl- oder Sulfophenylrest, R₁ Wasserstoff oder C₁₋₄-Alkyl, X ein Stickstoffatom oder die CH-Gruppe und K, für den Fall, dass X ein Stickstoffatom ist, der Rest einer Kupplungskomponente der Benzol-, Naphthalin-, Pyrazolon-, Aminopyrazol-, Acetoacetanilid-, 2,4-Dioxychinolin-, Pyridon- oder Pyridinreihe ist, oder, falls X die CH-Gruppe ist, der Rest eines o-Hydroxybenzaldehyds ist, und der Ring B gegebenenfalls weitersubstituiert sein kann.

5. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als faseraffinen wasserlöslichen Kupferkomplex einen solchen der Formel



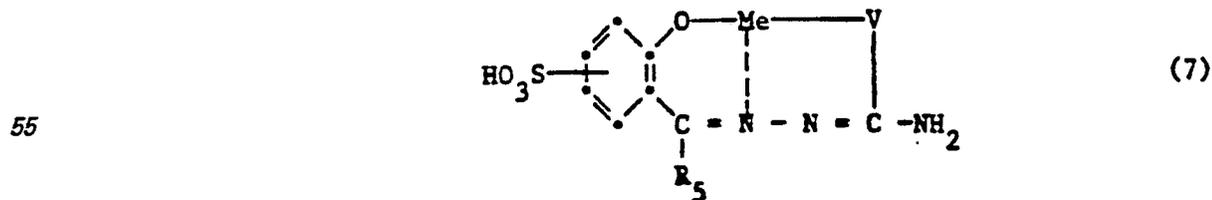
verwendet, worin Me Kupfer, R₂ Wasserstoff oder einen gegebenenfalls substituierten Alkyl- oder Arylrest und Z einen gegebenenfalls substituierten Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylrest bedeuten und n 1,2 oder 3 ist.

6. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als faseraffinen, wasserlöslichen Kupferkomplex einen solchen der Formel



verwendet, worin Me Kupfer bedeutet und R₃ und R₄ unabhängig voneinander dieselbe Bedeutung wie für R₂ in Anspruch 5 angegeben haben.

7. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als faseraffinen, wasserlöslichen Kupferkomplex einen solchen der Formel



verwendet, worin Me Kupfer, R₅ Wasserstoff oder einen gegebenenfalls substituierten Alkyl- oder Arylrest und V ein Sauerstoffoder Schwefelatom bedeuten.

8. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Mischung verwendet, worin das Verhältnis von Kupferkomplexfarbstoff zur faseraffinen wasserlöslichen Kupferkomplexverbindung 99 : 1 bis 10 : 90 ist.

9. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man Mischungen der Kupferkomplexverbindungen in einer Menge einsetzt, dass auf 1 g Polyamidmaterial 2 bis 1000 µg Kupfer zukommt, insbesondere, dass auf 1 g Polyamid 5 bis 200 µg Kupfer zukommt.

10. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Mischung der Kupferkomplexverbindungen zusammen mit Säurefarbstoffen verwendet.

11. Verfahren gemäss Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass man die Mischung der Kupferkomplexverbindungen zusammen mit Säurefarbstoffen im gleichen Färbebad verwendet.

12. Verfahren gemäss Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass man als Säurefarbstoffe metallfreie Monoazo- oder Polyazofarbstoffe, 1 : 2-Chrom- oder 1 : 2-Kobaltkomplexazofarbstoffe, Anthrachinon- Dioxazin-, Phthalocyanin-, Nitroaryl- oder Stilbenfarbstoffe verwendet, die mindestens eine Säuregruppe, insbesondere eine Sulfonsäuregruppe aufweisen.

13. Verfahren gemäss Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass man zum Trichromiefärben eine Mischung aus mindestens einem rotfärbenden Farbstoff, mindestens einem gelb- oder orangefärbenden Farbstoff und mindestens einem blaufärbenden Farbstoff verwendet, wobei die Mischung mindestens einen Kupferkomplexfarbstoff enthält.

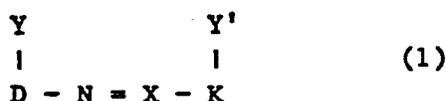
14. Wässrige Färbeflotte, dadurch gekennzeichnet dass sie eine Mischung von einem wasserlöslichen Kupferkomplexfarbstoff und einem faseraffinen, wasserlöslichen, nicht-chromophoren Kupferkomplex von Bisazomethinen, Acylhydrazonen, Semicarbazonen oder Thiosemicarbazonen aromatischer Aldehyde oder Ketone enthält.

Claims

1. A process for photochemical stabilisation of fibre materials of synthetic polyamides which comprises treating the fibre materials with a mixture of a water-soluble copper complex dye and a fibre-reactive, water-soluble, non-chromophoric copper complex of a bisazomethine, acylhydrazone, semicarbazone or thiosemicarbazone of an aromatic aldehyde or ketone.

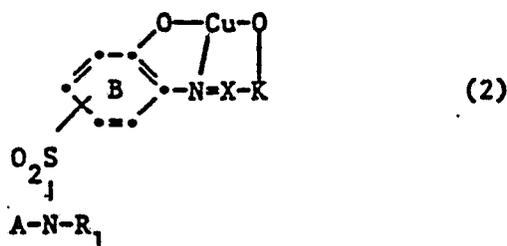
2. A process according to claim 1, which comprises the use of a water-soluble copper complex azo or azomethine dye as copper complex dye.

3. A process according to claim 2, which comprises the use of copper complexes of azo or azomethine dyes of the formula



in which D is a radical of the benzene or naphthalene series, X is a nitrogen atom or the CH group, Y is the HO-, CH₃O- or HOOC- group and Y' is the HO- group or an amino group, and in which K, if X is a nitrogen atom, is the radical of a coupling component of the benzene, naphthalene or heterocyclic series or the radical of a ketomethylene compound, or, if X is the CH group, K is the radical of an o-hydroxyaldehyde, said complexes containing water-solubilising groups.

4. A process according to claim 3, which comprises the use of a copper complex dye of the formula

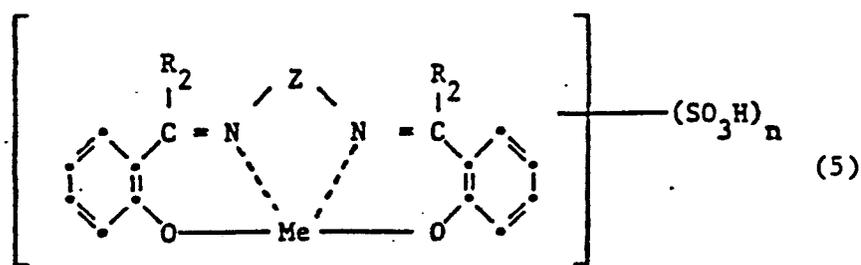


in which A is a substituted or unsubstituted carboxyphenyl or sulfophenyl radical, R₁ is hydrogen or C₁₋₄alkyl, X is a nitrogen atom or the CH group and K, if X is a nitrogen atom, is the radical of a coupling component of the benzene, naphthalene, pyrazolone, aminopyrazole, acetoacetanilide, 2,4-dioxyquinoline, pyridone or pyridine series, or, if X is the CH group, is the radical of an o-hydroxybenzaldehyde, and the ring B may be further substituted.

5. A process according to claim 1, wherein the fibre-reactive watersoluble copper complex used is a complex of the formula

5

10

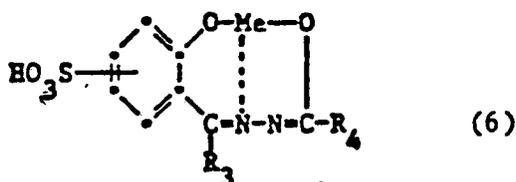


in which Me is copper, R_2 is hydrogen or a substituted or unsubstituted alkyl or aryl radical, Z is a substituted or unsubstituted alkylene, cyloalkylene or arylene radical and n is 1, 2 or 3.

15

6. A process according to claim 1, wherein the fibre-reactive, water-soluble copper complex used is a complex of the formula

20



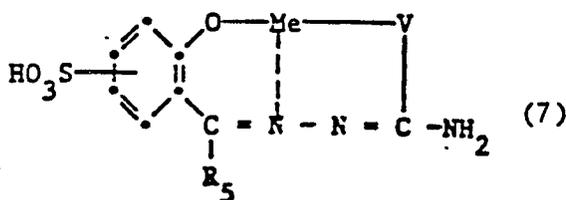
25

in which Me is copper and R_3 and R_4 independently of one another have the same meaning as for R_2 in claim 5.

30

7. A process according to claim 1, wherein the fibre-reactive water-soluble copper complex used is a complex of the formula

35



40

in which Me is copper, R_5 is hydrogen or a substituted or unsubstituted alkyl or aryl radical and V is an oxygen or sulfur atom.

45

8. A process according to claim 1, which comprises the use of a mixture in which the ratio of copper complex dye to fibre-reactive, water-soluble copper complex compound is 99 : 1 to 10 : 90.

9. A process according to claim 1, wherein mixtures of copper complex compounds are employed in an amount such that 2 to 1,000 μg of copper are present per g of polyamide material, in particular such that 5 to 200 μg of copper are present per g of polyamide.

50

10. A process according to claim 1, wherein the mixture of copper complex compounds is used together with acid dyes.

11. A process according to claim 1, wherein the mixture of complex compounds is used together with copper acid dyes in the same dye-bath.

55

12. A process according to claim 10 or 11, wherein the acid dyes used are metal-free mono- or poly-azo dyes, 1 : 2 chromium or 1 : 2 cobalt complex azo dyes, anthraquinone, dioxazine, phthalocyanine, nitroaryl or stilbene dyes, each of which has at least one acid group, in particular a sulfo group.

13. A process according to claim 10, wherein a mixture of at least one red dye, at least one yellow or orange dye and at least one blue dye, the mixture containing at least one copper complex dye, is used for trichromic dyeing.

60

14. An aqueous dye liquor, which contains a mixture of a water-soluble copper complex dye and a fibre-reactive, water-soluble, non-chromophoric copper complex of a bisazomethine, acylhydrazone, semicarbazone or thiosemicarbazone of an aromatic aldehyde or ketone.

65

Revendications

1. Procédé pour la stabilisation photochimique de matériau en fibres de polyamides de synthèse, caractérisé en ce que l'on traite le matériau en fibres avec un mélange constitué d'un colorant complexe de cuivre soluble dans l'eau et d'un complexe de cuivre non chromophore, soluble dans l'eau et ayant une affinité pour les fibres, de bisazométhines, acylhydrazones, semicarbazones ou thiosemicarbazones d'aldéhydes ou cétones aromatiques.

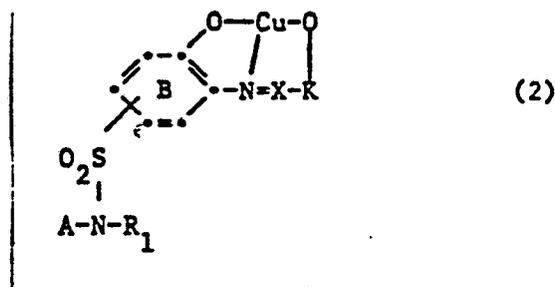
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que, comme colorant complexe de cuivre, on utilise un complexe de cuivre de colorant azo ou azométhine, soluble dans l'eau.

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'on utilise des complexes de cuivre de colorants azo ou azométhine contenant des groupes hydrosolubilisants, de formule



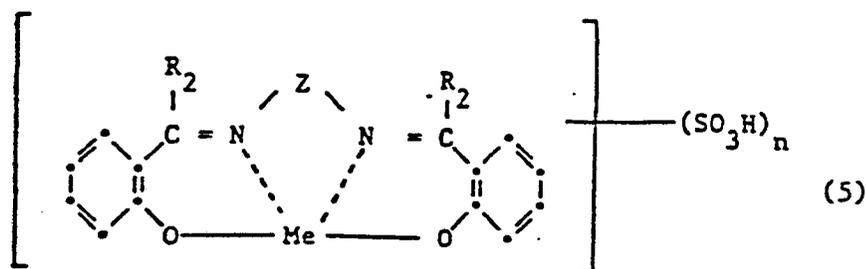
dans laquelle D représente un reste de la série du benzène ou du naphthalène, X représente un atome d'azote ou un groupe CH-, Y représente un groupe OH-, CH₃O- ou HOOC- et Y' représente un groupe OH ou amino, et dans la quelle K, dans le cas où X est un atome d'azote, représente un reste d'un composant de copulation de la série du benzène, du naphthalène ou d'une série hétérocyclique, ou un reste d'un composé cétométhylénique, ou bien, dans le cas où X est un groupe CH-, K représente un reste d'un o-hydroxyaldehyde.

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce qu'on utilise un colorant complexe de cuivre de formule



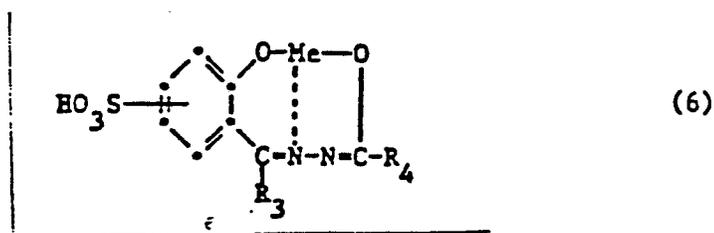
dans laquelle A représente un reste carboxyphényle ou sulfophényle, éventuellement substitué, R₁ représente un hydrogène ou un groupe alkyle en C₁₋₄, X représente un atome d'azote ou un groupe CH- et K représente, dans le cas où X est un atome d'azote, un reste d'un composant de copulation de la série du benzène, du naphthalène, de la pyrazolone, de l'aminopyrazole, de l'acétoacétanilide, de la 2,4-dioxyquinoléine, de la pyridone ou de la pyridine, ou bien dans le cas où X est un groupe CH-, un reste d'un hydroxybenzaldéhyde, et le cycle B peut éventuellement accepter d'autres substituants.

5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que, comme complexe de cuivre soluble dans l'eau, ayant une affinité pour les fibres, on utilise un composé de formule



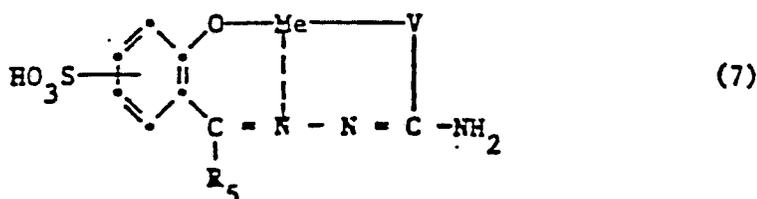
dans laquelle Me représente le cuivre, R₂ représente l'hydrogène ou un groupe alkyle ou aryle éventuellement substitué, et Z représente un groupe alkylène, cycloalkylène ou arylène éventuellement substitué et n vaut 1, 2 ou 3.

6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que, comme complexe de cuivre soluble dans l'eau, ayant une affinité pour les fibres, on utilise un composé de formule



10 dans laquelle Me représente le cuivre, R₃ et R₄ répondent, indépendamment l'un de l'autre, à la même définition que dans la revendication 5.

7. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que, comme complexe de cuivre soluble dans l'eau, ayant une affinité pour les fibres, on utilise un composé de formule



20 dans laquelle Me représente le cuivre, R₅ représente l'hydrogène ou un groupe alkyle ou aryle éventuellement substitué et V représente un atome d'oxygène ou de soufre.

8. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on utilise un mélange dans laquelle rapport du colorant complexe de cuivre au composé complexe de cuivre soluble dans l'eau, ayant une affinité pour les fibres, est de 99 : 1 à 10 : 90.

30 9. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on met en oeuvre des mélanges de composés complexes de cuivre dans une proportion telle que pour 1 g de matériau polyamide, on compte 2 à 1000 µg de cuivre, et en particulier, que pour 1 g de matériau polyamide, on compte 5 à 200 µg de cuivre.

10. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on utilise le mélange des composés complexes de cuivre en commun avec des colorants acides.

35 11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce qu'on utilise le mélange des composés complexes de cuivre en commun avec des colorants acides, dans le même bain de teinture.

12. Procédé selon la revendication 10 ou 11, caractérisé en ce que, comme colorants acides, on utilise des colorants monoazoïques ou polyazoïques non-métallés, des colorants complexes de chrome 1 : 2 ou de cobalt 1 : 2, des colorants anthraquinone, dioxazine, phtalocyanine, nitroaryle ou stilbéniques, qui présentent au moins un groupe acide, en particulier un groupe acide sulfonique.

40 13. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que pour la teinture en trichromie, on utilise un mélange d'au moins un colorant qui teinte en rouge au moins un colorant qui teinte en jaune ou orange, et au moins un colorant qui teinte en bleu, les mélanges contenant au moins un colorant complexe de cuivre.

45 14. Bain de teinture aqueux, caractérisé en ce qu'il contient un mélange d'un colorant complexe de cuivre soluble dans l'eau et d'un complexe de cuivre non chromophore, soluble dans l'eau, et ayant une affinité pour les fibres, de bisazométhines, acylhydrazones, semicarbazones ou thiosemicarbazones d'aldéhydes ou cétones aromatiques.

50

55

60

65