

①⑨



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

①⑪

Veröffentlichungsnummer: **0 057 457 B1**

①⑫

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

④⑤

Veröffentlichungstag der Patentschrift:  
**21.08.85**

⑤①

Int. Cl.<sup>4</sup>: **D 06 P 3/76**

②①

Anmeldenummer: **82100689.7**

②②

Anmeldetag: **01.02.82**

⑤④

**Verfahren zum egalen Di- und Trichromiefärben von Polyacrylnitrilmaterialien.**

③⑩

Priorität: **04.02.81 CH 742/81**

④③

Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**11.08.82 Patentblatt 82/32**

④⑤

Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:  
**21.08.85 Patentblatt 85/34**

⑧④

Benannte Vertragsstaaten:  
**BE CH DE FR GB IT LI**

⑤⑥

Entgegenhaltungen:

**BE - A - 673 532**  
**CH - A - 9 356**  
**DE - A - 2 052 151**  
**DE - A - 2 317 132**  
**DE - A - 2 362 649**  
**DE - A - 2 548 009**  
**DE - A - 2 731 319**  
**GB - A - 1 355 102**  
**US - A - 3 107 968**

**CHEMICAL ABSTRACTS, Band 87, Nr. 12, 19. September 1977, Seite 74, Nr. 86288f, Columbus, Ohio, USA**

⑦③

Patentinhaber: **CIBA-GEIGY AG, Postfach, CH-4002 Basel (CH)**

⑦②

Erfinder: **Herrmann, Manfred, Romberger Strasse 2, D-6374 Steinbach (DE)**  
Erfinder: **Jenny, Rico, Gotthelfstrasse 34, CH-4054 Basel (CH)**  
Erfinder: **Motter, Manfred, Markgräflerstrasse 31, CH-4057 Basel (CH)**

⑦④

Vertreter: **Zumstein, Fritz, Dr. et al, Bräuhausstrasse 4, D-8000 München 2 (DE)**

**EP 0 057 457 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 Erfindung betrifft ein Verfahren zum egalenden Di- und Trichromiefärben von Polyacrylnitrilmaterialien mit spezifischen Farbstoffkombinationen sowie das gefärbte Material und die Farbstoffkombinationen als solche.

Die speziell für das Färben von Polyacrylnitrilfasern entwickelten kationischen Farbstoffe zeichnen sich im allgemeinen durch ein gutes Zieh- und Aufbauvermögen, ein hohes Echtheitsniveau sowie durch einen leuchtenden Farbton aus. Dagegen ist ihr Migriervermögen auf den meisten Substraten aus Polyacrylnitrilfasermaterial bei Kochtemperatur (98° bis 100°C) nur gering. Das hat zur Folge, daß sich Unegalitäten einstellen, die wegen der hohen Ziehgeschwindigkeit dieser Farbstoffe während des Aufziehvorganges entstehen; diese lassen sich nur unter Bedingungen beheben, welche der Produktivität des Färbetriebes oder Qualitätserhaltung des textilen Gebildes zuwiderlaufen, wie z. B. durch Verlängerung der Kochphase oder durch eine wesentliche Erhöhung der Färbetemperatur.

Zur Vermeidung dieser »Unegalitäts«-Schwierigkeiten wurden verschiedene Färbeverfahren entwickelt, die jedoch alle den Nachteil haben, daß sie dem Polyacrylnitril-Fasertyp, der Aufmachungsform, den apparativen Bedingungen, der Ziehgeschwindigkeit der verwendeten Farbstoffe sowie der Farbtiefe angepaßt werden müssen. Sie bezwecken eine Dehnung des Aufziehvorganges, entweder durch langsames Aufheizen oder durch Zusatz von beträchtlichen Mengen kationischer oder anionischer Retarder. Der aufgezeigte Nachteil wurde aber nie restlos behoben.

In der DE-B 2 548 009 wurde nun vorgeschlagen, dem Färbebad anstelle der konventionellen kationischen Farbstoffe spezifische kationische Farbstoffe zuzusetzen, die ein bestimmtes Migriervermögen haben und welche gekennzeichnet sind durch bestimmte Parameter wie Kationengewicht, Parachor und log P. Der Einsatz dieser spezifischen migrierenden kationischen Farbstoffe führt zwar zum gewünschten Ergebnis, bezogen auf die Egalität, jedoch sind die Lichtechtheiten, verglichen mit denjenigen die mit konventionellen kationischen Farbstoffen erreicht werden, nicht befriedigend.

Erwähnt sei auch das in der DE-A 2 317 132 beschriebene Verfahren zum kontinuierlichen Spinn- gutfärben von Fäden und Faserbändern aus trocken gesponnenen Acrylnitrilpolymerisaten. Nach diesem speziellen Färbeverfahren, das ein Teil der Faserherstellung ist, erfolgt die Anfärbung des Spinn- guts im nicht orientierten unfixierten Zustand. Das Verfahren erlaubt eine rasche Anfärbung der Acrylfaser, ist jedoch auf solche Fasertypen beschränkt, welche mindestens 150 Milliäquivalente an sauren Gruppen pro kg Polymerisat enthalten.

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, Polyacrylnitrilmaterial oder Mischgewebe enthaltend Polyacrylnitril unabhängig vom Fasertyp oder Aufmachungsform rasch und einwandfrei sowohl egal, als auch lichtecht zu färben.

Die Lösung dieser Aufgabe besteht darin, daß man Polyacrylnitrilmaterial oder Mischgewebe enthaltend Polyacrylnitril mit einer wäßrigen Färbeflotte färbt, welche eine Kombination von mindestens zwei Farbstoffmischungen enthält, bestehend jeweils aus mindestens einem migrierenden kationischen und mindestens einem nichtmigrierenden kationischen Farbstoff die zusammen Ton-in-Ton migrieren.

Unter nichtmigrierenden kationischen Farbstoffen werden solche Farbstoffe verstanden, die zwar in geringem Maße auch migrieren, deren Migrationsfähigkeit aber beschränkt ist. Färbt man mit diesen Farbstoffen Polyacrylnitrilmaterialien, so werden evtl. auftretende Anfangsunegalitäten während der Kochphase nicht mehr ausgeglichen.

Das erfindungsgemäße Verfahren betrifft somit ein Verfahren zum egalenden Di- und Trichromiefärben von Polyacrylnitrilmaterialien, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man zum Färben eine wäßrige elektrolythaltige Färbeflotte verwendet, die mindestens zwei Farbstoffmischungen enthält, wobei jede Farbstoffmischung aus mindestens

- a) einem migrierenden kationischen Farbstoff, dessen Kationengewicht kleiner als 310, dessen Parachor kleiner als 750 und dessen log P kleiner als 3,6 ist, und
- b) einem nichtmigrierenden kationischen Farbstoff, bei dem mindestens ein Parameter außerhalb der unter a) angegebenen Definition liegt, besteht,

und die Komponenten a) und b) in einem solchen Mischungsverhältnis eingesetzt werden, daß die migrierenden und nichtmigrierenden Farbstoffe während des Färbvorganges auf der Faser Ton-in-Ton migrieren.

Bei der Farbstoffkomponente a) kann es sich sowohl um einen Einzelfarbstoff als auch um ein Gemisch von den definitionsgemäßen migrierenden kationischen Farbstoffen handeln. Das gleiche ist der Fall bei der Farbstoffkomponente b) wo es sich ebenfalls um einen Einzelfarbstoff oder um ein Gemisch von kationischen Farbstoffen handelt.

Zudem enthält die wäßrige Färbeflotte gegebenenfalls weitere in der Färberei übliche Zusätze, und/oder Retarder.

Ein Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß eine Aufziehunequalität in Kauf genommen werden kann, da diese in der Färbezeit (etwa 30 bis 45 Minuten bei 102 bis 104°C) ausgeglichen wird. Daraus ergeben sich weitere Vorteile, wie insbesondere eine verkürzte Aufheizphase

(um die Badtemperatur von 80 auf 100°C zu erhöhen, sind 20 bis 25 Minuten und nicht mehr 45 bis 90 Minuten erforderlich).

Im weiteren ist kein bzw. nur ein sehr geringer Zusatz (0,01 bis 3 Gew.-%) eines kationischen Retarders erforderlich; dadurch ergibt sich abgesehen von den ökologischen Vorteilen eine Kosten-

einsparung.

Von besonderer Bedeutung ist, daß mit dem erfindungsgemäßen Verfahren auf Polyacrylnitrilmaterialien Ausfärbungen mit sehr guter Lichtechtheit erhalten werden.

Schließlich liegt ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens darin, daß trotz allem unegal ausgefallene Färbungen ohne Schwierigkeiten durch verlängertes Kochen ausgeglichen werden können.

Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt ein egales Ton-in-Ton-Färben aller Polyacrylnitrilmaterialien in allen möglichen Farbtönen. Maßgebend für den Erfolg des erfindungsgemäßen Färbverfahrens ist das Mischungsverhältnis der in den Farbstoffmischungen jeweils verwendeten Farbstoffkomponenten a) und b). Es kann in weiten Grenzen schwanken beispielsweise, daß von der Farbstoffkomponente a) 2 bis 98% und von der Farbstoffkomponente b) 98 bis 2% vorhanden sind.

Vorzugsweise verwendet man von der Farbstoffkomponente a) 20 bis 80% und von der Farbstoffkomponente b) 80 bis 20%. Insbesondere bevorzugt sind jedoch solche Farbstoffmischungen, die die Komponente b) d.h. den nichtmigrierenden Farbstoffanteil im Überschuß enthalten. Im wesentlichen wird das Mischungsverhältnis durch die Migrationsfähigkeit der Einzelfarbstoffe bestimmt.

Das Mischungsverhältnis der für die Di- und Trichromie eingesetzten Farbstoffmischungen je bestehend aus den Komponenten a) und b) ist wiederum abhängig davon, daß

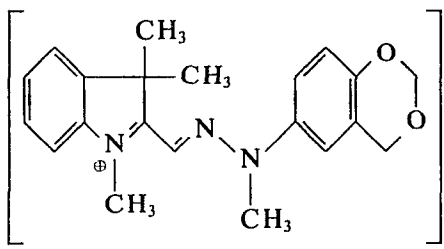
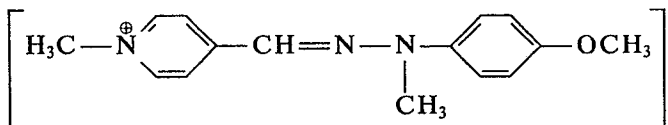
1. jeweils der gleiche Prozentsatz an totaler Farbstoffmenge unter identischen Bedingungen (z. B. 98 bis 105°C) migriert und
2. die Migration der einzelnen Farbstoffmischungen jeweils Ton-in-Ton erfolgt.

Das erfindungsgemäße Färbverfahren resp. die mit den erfindungsgemäßen Farbstoffkombinationen erzielbaren Ergebnisse sind überraschend. Z. B. ergeben bestimmte braune Farbstoffkombinationen, hergestellt aus einer Mischung A, bestehend aus nur migrierenden Farbstoffen gemäß a) und einer Mischung B, bestehend aus nur nichtmigrierenden Farbstoffen gemäß b) keine egale, braune Färbung.

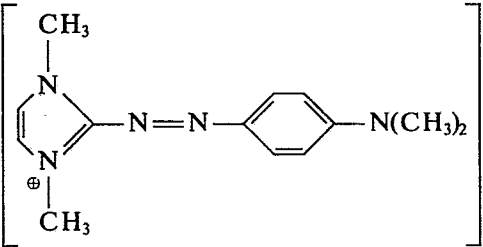
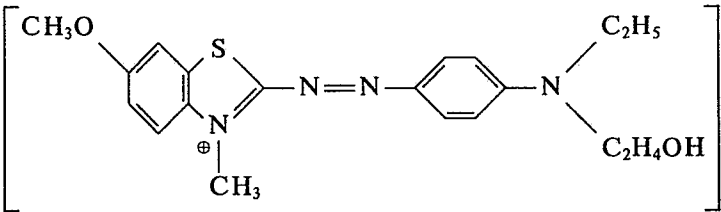
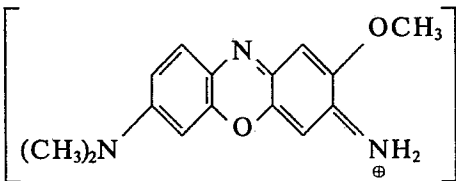
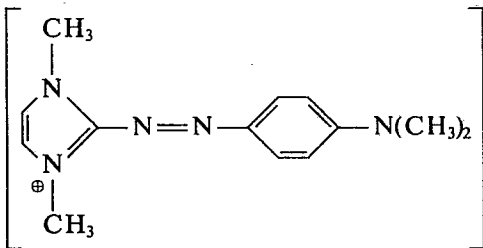
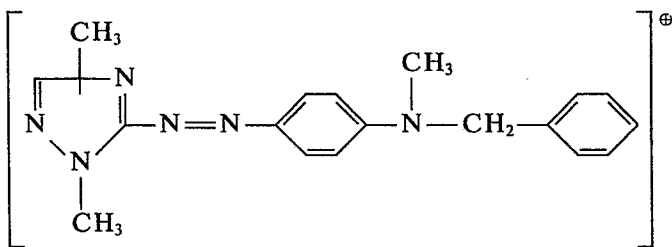
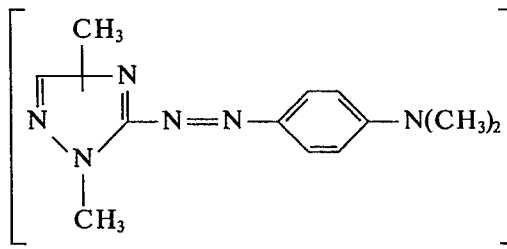
Migrierende kationische Farbstoffe sind solche mit einer mehr oder weniger delokalisierten positiven Ladung, deren Kationgewicht kleiner als 310, insbesondere kleiner als 275, deren Parachor kleiner als 750, insbesondere kleiner als 680 und deren log P kleiner als 3,6, insbesondere kleiner als 2,8 ist. Der Parachor wird dabei gemäß dem Artikel von O. R. Quayle Chem. Rev. 53, 439 (1953) berechnet und log P bedeutet die relative Lipophilität, deren Berechnung von C. Hansch et al. J. Med. Chem. 16, 1207 (1973) beschrieben wurde. Dabei wurde der Einfluß der Ladung der Farbstoffkationen nicht berücksichtigt, was um ca. 6 log Einheiten höhere log P-Werte ergibt.

Die kationischen migrierenden und nichtmigrierenden Farbstoffe können verschiedenen Farbstoffklassen angehören. Insbesondere handelt es sich um Salze, beispielsweise Chloride, Sulfate, Methosulfate, Acetate oder Metallhalogenide, beispielsweise Zinkchloridsalze von Azofarbstoffen, wie Monoazofarbstoffen oder Hydrazonfarbstoffen, Diphenylmethan-, Methin- oder Azomethinfarbstoffen, Ketonimin-, Cyanin-, Azin-, Oxazin- oder Thiazinfarbstoffen.

Besonders gute Ergebnisse bezogen auf die Egalität und Lichtechtheit gefärbter Polyacrylnitrilmaterialien werden erhalten unter Verwendung von folgenden Farbstoffmischungen:

	Kationgewicht	Parachor	log P
I. Gelb: Farbstoffmischung aus			
	350	740	5,21
	256	618	2,49

Fortsetzung

		Kation- gewicht	Para- chor	log P
I. Gelb: Farbstoffmischung aus				
	$\text{CH}_3\text{SO}_4^-$	244	610	2,68
II. Blau: Farbstoffmischung aus				
	$\text{CH}_3\text{SO}_4^-$	371	817	3,84
	$\text{Cl}^-$	270	577	1,97
	$\text{CH}_3\text{SO}_4^-$	244	610	2,68
III. Rot: Farbstoffmischung aus				
	$\text{CH}_3\text{SO}_4^-$	321	764	3,22
	$\text{ZnCl}_3^-$	245	620	1,57

Mit den erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen steht eine ausgewogene Di- und Trichromie kationischer Farbstoffe mit einem sehr guten Migriervermögen und ausgezeichneter Lichtehtheit zur Verfügung, welche ein einfaches und sicheres Färben ermöglichen.

Kationische Retarder die dem Färbebad zugesetzt werden können, müssen ein den Farbstoffmischungen aus a) und b) vergleichbares Migriervermögen besitzen, da sonst der unegal aufgezeichnete und gut fixierte Retarder zu ungalen, nicht reparierbaren Färbungen führt. Als Retarder kommen beispielsweise in Frage:

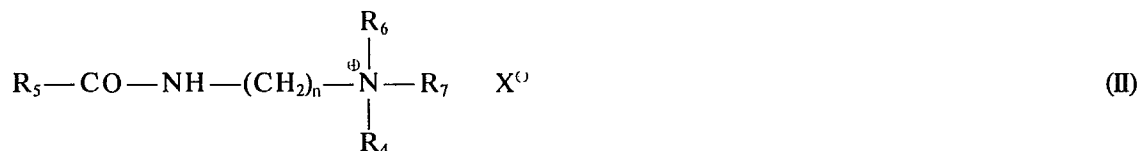
Einen höheren Alkylrest aufweisende organische Ammoniumverbindungen der allgemeinen Formel I



worin  $\text{R}_1$  eine unsubstituierte Alkylgruppe mit 8 bis 14, vorzugsweise mit 8 bis 12 Kohlenstoffatomen,  $\text{R}_2$  und  $\text{R}_3$  unabhängig voneinander je Wasserstoff, einen gegebenenfalls durch Hydroxyl-, niedere Alkoxy- oder Cyangruppen substituierten niederen Alkylrest, einen Cycloalkylrest oder eine Polyglykol-ätherkette mit 2 bis 4 Alkylendioxygruppen oder  $\text{R}_2$  und  $\text{R}_3$  zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom einen Piperidin- oder Morpholinring,  $\text{R}_4$  Wasserstoff, einen gegebenenfalls durch Hydroxyl- oder niedere Alkoxygruppen substituierten niederen Alkylrest oder einen Aralkylrest und  $\text{X}^{\ominus}$  das Anion einer organischen oder anorganischen Säure darstellen;

besonders bevorzugt sind diejenigen Substanzen der Formel I, worin  $\text{R}_1$  einen unsubstituierten  $\text{C}_8$ - $\text{C}_{12}$  Alkylrest,  $\text{R}_2$  und  $\text{R}_3$  Methyl oder Äthyl und  $\text{R}_4$  den Benzylrest bedeuten.

Ferner können Verbindungen der allgemeinen Formel II



in der  $\text{R}_4$  und  $\text{X}^{\ominus}$  die angegebene Bedeutung haben,  $\text{R}_5$  eine unsubstituierte Alkylgruppe mit 7 bis 17 Kohlenstoffatomen,  $\text{R}_6$  und  $\text{R}_7$  je eine unsubstituierte niedere Alkylgruppe, und  $n$  2 oder 3 darstellen, verwendet werden.

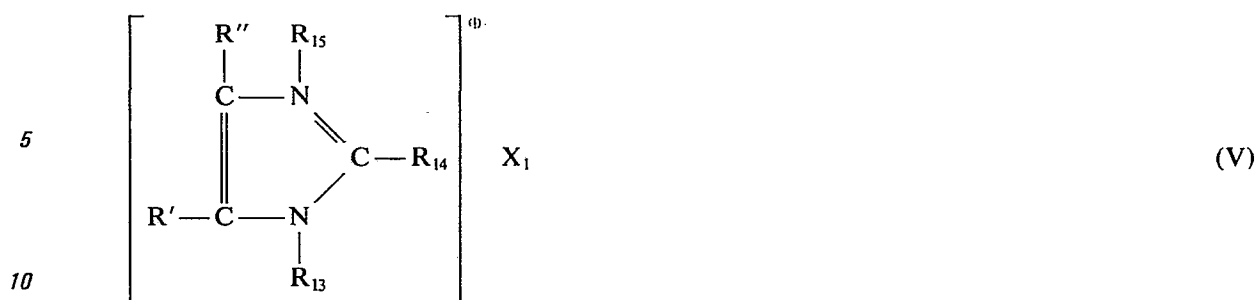
Ebenfalls geeignet sind kationaktive, mindestens einen höheren Alkylrest aufweisende organische Ammoniumverbindungen der allgemeinen Formel III



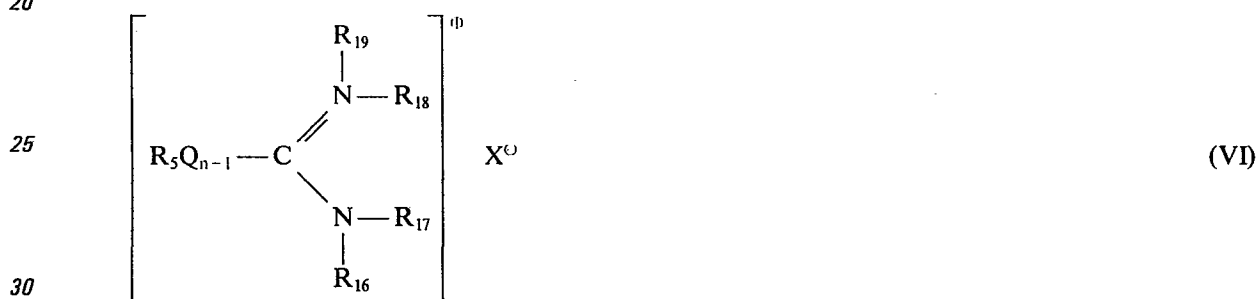
in der  $\text{R}_8$  eine gegebenenfalls durch Sauerstoffatome unterbrochene, nicht weiter substituierte Alkylkette mit 8 bis 18, vorzugsweise 8 bis 12 Kohlenstoffatomen,  $\text{R}_9$  Wasserstoff, die Methyl- oder Äthylgruppe und  $\text{X}^{\ominus}$  die angegebene Bedeutung hat, bzw. Verbindungen der allgemeinen Formel IV



in der von  $\text{R}_{10}$ ,  $\text{R}_{11}$  und  $\text{R}_{12}$  ein R eine unsubstituierte Alkylgruppe mit 7 bis 18 Kohlenstoffatomen und die beiden anderen R Wasserstoff oder einen gegebenenfalls durch Hydroxylgruppen substituierten niederen Alkylrest,  $n$  die Zahlen 2 oder 3 und  $\text{X}^{\ominus}$  die angegebene Bedeutung hat, bzw. Verbindungen der allgemeinen Formel V



in der  $\text{R}_{13}$  eine unsubstituierte Alkylgruppe mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen,  $\text{R}_{14}$  Wasserstoff, eine unsubstituierte Alkylgruppe mit bis zu 18 Kohlenstoffatomen oder den unsubstituierten Phenylrest,  $\text{R}_{15}$  eine unsubstituierte niedere Alkylgruppe oder den Benzylrest und  $\text{X}_1^{\ominus}$  das Anion der Chlor- oder Bromwasserstoffsäure oder der Methylschwefelsäure und  $\text{R}'$  und  $\text{R}''$  unabhängig voneinander Wasserstoff, eine unsubstituierte Alkylgruppe mit bis zu 12 Kohlenstoffatomen bedeuten oder zusammen mit den sie verbindenden Kohlenstoffatomen einen gegebenenfalls substituierten Benzolring bilden. Ferner sind geeignet Verbindungen der allgemeinen Formel VI

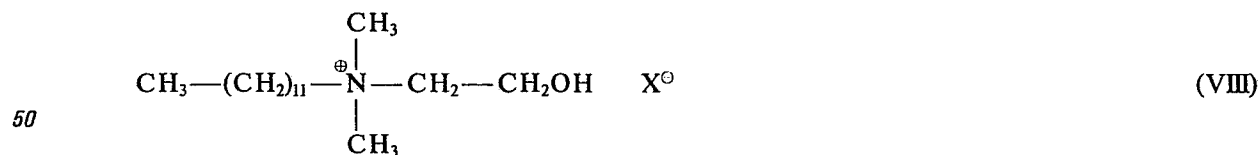


in der  $\text{R}_5$  eine unsubstituierte Alkylgruppe mit 7 bis 17 Kohlenstoffatomen,  $\text{Q}$  S·NR<sub>20</sub> oder O,  $\text{R}_{16}$ ,  $\text{R}_{17}$ ,  $\text{R}_{18}$ ,  $\text{R}_{19}$  und  $\text{R}_{20}$  unabhängig voneinander je Wasserstoff, einen gegebenenfalls durch Hydroxyl- oder niedere Alkoxygruppen substituierten niederen Alkylrest, eine Cycloalkyl- oder Aralkylgruppe,  $\text{X}^{\ominus}$  das Anion einer organischen oder anorganischen Säure und  $n$  1 oder 2 bedeuten.

Besonders geeignet sind diejenigen Retarder der Formel VII



mit einem Kationgewicht von 228, einem Parachor von 665 und einem log P von 6,68 solche der Formel VIII



mit einem Kationgewicht von 258, einem Parachor von 744 und einem log P von 5,65, sowie solche der Formel IX



mit einem Kationgewicht von 248, einem Parachor von 693 und einem log P von 6,32, wobei  $\text{X}^{\ominus}$  das Anion einer organischen oder anorganischen Säure bedeutet.

Der Zusatz eines Retarders ruft den Effekt hervor, daß die Färbegeschwindigkeit der kationischen Farbstoffe herabgesetzt wird. Die Verwendung der erfindungsgemäß verwendbaren Farbstoffmischung aus a) und b) und Retarder gestattet es, gegenüber bisher üblichen Verfahren etwa 50 bis 100% der Retardermenge einzusparen.

Die Mengen, in denen die erfindungsgemäß verwendbaren Farbstoffkombinationen und gegebenenfalls Retarder in den Färbebädern eingesetzt werden, können je nach der gewünschten Farbtiefe in weiten Grenzen schwanken; im allgemeinen haben sich Farbstoffmengen von total 0,01 bis 5, vorzugsweise 0,01 bis 2, sowie Retarderzusätze von 0,01 bis 3, vorzugsweise 0,1 bis 1,0 Gewichtsprozent eines oder mehrerer der genannten Retarder, bezogen auf das Gewicht des Polyacrylnitrilmaterials, als vorteilhaft erwiesen.

Ferner enthält die Färbeflotte Elektrolyte, wie Natriumsalze, beispielsweise Natriumchlorid, Natriumsulfat und Natriumnitrat; Ammoniumsalze, wie Ammoniumchlorid und Ammoniumsulfat; Kaliumsalze wie Kaliumchlorid und Kaliumsulfat und/oder Tetramethylammoniumsalze, wie z. B. Tetramethylammoniumchlorid. Diese Elektrolyte können in Mengen von 1 bis 10, vorzugsweise 5 bis 10 Gewichtsprozent, bezogen auf das zu färbende Material, eingesetzt werden.

Daneben können noch weitere in der Färberei übliche Zusätze, wie z. B. Ameisensäure, Essigsäure, Schwefelsäure, sowie zur Stabilisierung eines bestimmten pH-Wertes erforderliche Verbindungen, wie beispielsweise Natrium-, Kalium- oder Ammoniumacetat, -citrat oder -phosphat, in der Färbeflotte vorhanden sein.

Das erfindungsgemäße Verfahren, welches den großen Vorteil aufweist, daß es nicht einem bestimmten Polyacrylnitril-Fasertyp angepaßt werden muß, sondern auf alle kationisch färbbaren Typen anwendbar ist, wird vorzugsweise nach der Ausziehmethode durchgeführt. Auf Grund der sehr guten Migration der Farbstoffkombinationen ist, wie hervorgehoben, eine gewisse Unegalität beim Aufziehen der Farbstoffe durchaus zulässig, bedingt z. B. durch eine stark verkürzte Aufheizphase. Die dabei auftretende Unegalität darf jedoch nur so groß sein, daß sie bei der Färbetemperatur (95 bis 120°C) sowie bei einer normalen Kochdauer (45 bis 60 Minuten) ausgeglichen werden kann.

Man geht erfindungsgemäß so vor, daß man das Polyacrylnitril-Färbegut bei einer Temperatur von etwa 80°C in das mit den erforderlichen Zusätzen beschickte Färbbad einbringt, dieses innerhalb von 15 bis 30 Minuten auf 100 bis 104°C erwärmt, während ca. 30 bis 45 Minuten bei dieser Temperatur beläßt und sodann abkühlt.

Wie erwähnt läßt sich das erfindungsgemäße Verfahren auf alle kationisch färbbaren Faserarten von Polyacrylnitril und auch auf schnellziehende, normalziehende oder langsamziehende Polyacrylnitrilfasern anwenden. Die Polyacrylnitrilfasern bestehen hauptsächlich aus ca. 85% Acrylanteil und ca. 15% Copolymeranteil. Auch Mischgespinste enthaltend Polyacrylnitril und z. B. Cellulose, Polyester oder Polyamid können erfindungsgemäß gefärbt werden.

Die Aufmachungsform dieser Polyacrylnitril-Fasermaterialien kann sehr vielfältig sein; beispielsweise kommen in Betracht: loses Material, Kammzug, Kabel, Garn als Strang, Kreuzspulen, Kettbaum, Muffs, Wickelkörper, Web- und Maschenware, Teppiche und vor allem jedoch Kreuzspul- und Stückfärbung für den Dekorations-Sektor.

Das Flottenverhältnis (Verhältnis von kg Ware zu ltr. Flotte) ist von den apparativen Gegebenheiten, vom Substrat und der Aufmachungsform sowie von der Packungsdichte abhängig. Es variiert in einem weiten Rahmen, liegt aber zumeist zwischen 1 : 5 bis 1 : 40.

Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt somit die Herstellung equaler und lichtechter Mischtonfärbungen unter HT-Bedingungen (102 bis 105°C) bei Verwendung spezifischer ausgewählter Farbstoffmischungen kationischer Farbstoffe. Es stellt ein einfaches Färbeverfahren dar, das unabhängig vom zu färbenden Polyacrylnitrilfasertyp ist, wobei kürzere Aufheizzeiten möglich sind als bei Verwendung von nicht migrierenden kationischen Farbstoffen und trotzdem völlig equal Ausfärbungen erhalten werden. Dabei benötigt man keinen oder nur geringe Mengen eines kationischen Retarders, der im Zieh- und Migrationsverhalten auf die erfindungsgemäß eingesetzten Farbstoffmischungen abgestimmt ist. Es ermöglicht ein einfaches Reparieren trotz alledem unegal angefallener Färbungen und erlaubt insbesondere das Nachnuancieren bei Kochtemperatur.

Die erhaltenen Ausfärbungen sind weiterhin ausgezeichnet durch gute Gesamteigenschaften, wie insbesondere Naßeigenschaften, wie Wasch-, Wasser-, Schweiß-, Dekatur- und Dämpfechtheit.

Die Querschnitte von mit den Farbstoffkombinationen nach dem erfindungsgemäßen Verfahren gefärbten Fasern zeigen eine gute Durchfärbung, ein Umstand, der für den equalen Ausfall der Färbung spricht.

Die Erfindung betrifft weiterhin Farbstoffkombinationen, bestehend aus mindestens zwei Farbstoffmischungen, wobei jede Mischung

- a) mindestens einen migrierenden kationischen Farbstoff, dessen Kationengewicht kleiner als 310, dessen Parachor kleiner als 750 und dessen log P kleiner als 3,6 ist, und
- b) mindestens einen nichtmigrierenden kationischen Farbstoff, bei dem mindestens ein Parameter außerhalb der unter a) angegebenen Definition liegt, enthält.

Sinngemäß gilt hier all dies was eingangs im Zusammenhang mit dem Färbeverfahren gesagt wurde.

Diese Farbstoffkombinationen stellen u. a. auch eine feste oder flüssige Handelsform dar, die über mehrere Monate bei Temperaturen von minus 20°C bis plus 50°C ohne Bedenken gelagert werden können. Die Farbstoffkombination kann außer den Farbstoffmischungen a) und b) noch die in Handelsformen üblichen Zusätze wie Elektrolyte (z. B. Natriumsulfat) sowie gegebenenfalls Staubbinde-

mittel, Wasser, organische Säuren wie z.B. Essigsäure und gegebenenfalls weitere Lösungsmittel enthalten.

Diese Farbstoffkombinationen können durch kombinieren z.B. der Gelbmischung mit der Rotmischung, der Gelbmischung mit der Blaumischung, der Rotmischung mit der Blaumischung oder der Gelb-, Rot- und Blaumischung zu jedem beliebigen, gewünschten Mischton verarbeitet werden.

Die Herstellung dieser Farbstoffkombinationen erfolgt auf bekannte Art und Weise durch Mischen der jeweiligen Einzelkomponenten miteinander.

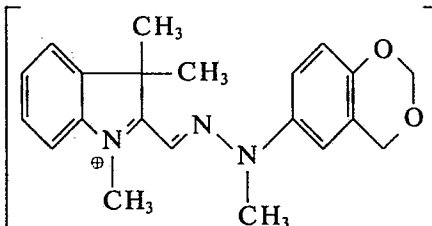
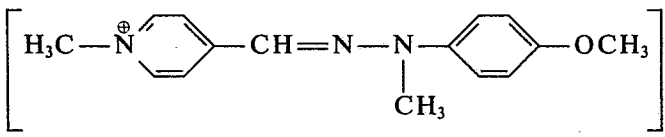
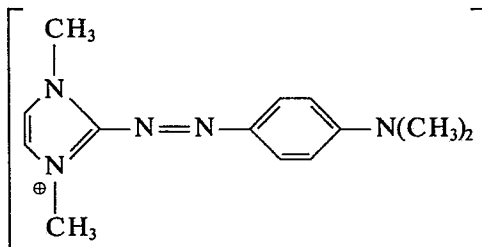
Die folgenden Beispiele veranschaulichen die Erfindung, ohne sie darauf zu beschränken. Temperaturen sind in Grad Celsius angegeben und Prozente bedeuten Gewichtsprozente, bezogen auf das Gewicht des Fasermaterials. Die angegebenen Farbstoffmengen beziehen sich auf uncoupierte Ware, die Retardermengen auf handelsübliche, d.h. coupierte Ware.

Die Farbangaben sind dem »COLOUR INDEX HUE INDICATION CHART« of the »Society of Dyers and Colourists, 32–34, Piccadilly Bradford, England«, entnommen.

### Beispiel 1

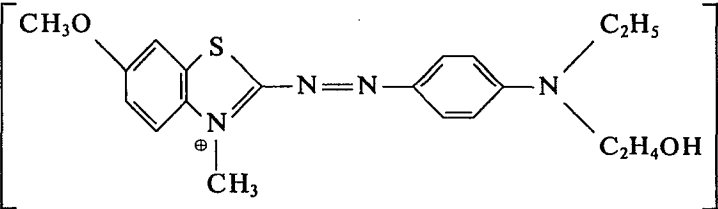
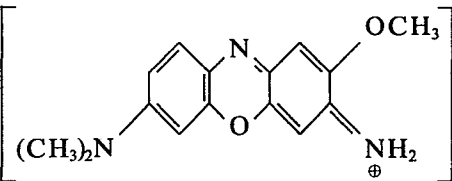
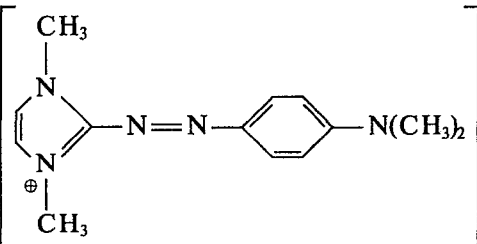
25 kg Polyacrylnitrilgarn (Strangware) werden in einen Scholl-Rundfärbeapparat, enthaltend eine wäßrige Färbeflotte (ca. 875 ltr.) mit 0,3% einer wäßrigen Lösung von Dodecyldimethylbenzylammoniumchlorid, 2% Essigsäure (80%), 1% Natriumacetat krist., 10% Glaubersalz kalz. und einer Farbstoffkombination aus 0,72% der Farbstoffmischung I und 0,55% der Farbstoffmischung II in einem Flottenverhältnis von ca. 1 : 35 bei 80° eingefahren und während 10 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Anschließend erhitzt man innerhalb von etwa 25 Minuten auf 102 bis 104° und färbt während 45 Minuten bei dieser Temperatur. Sodann läßt man abkühlen, spült, zentrifugiert und trocknet. Man erhält ein völlig egal in grüner Nuance gefärbtes Polyacrylnitrilgarn, mit besserer Lichtechtheit als eines, welches in gleicher Nuance aber nur mit migrierenden Farbstoffen gefärbt worden wäre.

### Farbstoffmischung I

Farbstoff	Kationgewicht	Parachor	log P
 $\text{CH}_3\text{SO}_4^-$	350	740	5,21
18 Teile			
 $\text{CH}_3\text{SO}_4^-$	256	618	2,49
11,4 Teile			
 $\text{CH}_3\text{SO}_4^-$	244	610	2,68
0,1 Teil			
sowie 70,5 Teile Natriumsulfat (wasserfrei)			



## Farbstoffmischung II

Farbstoff	Kation- gewicht	Para- chor	log P	
	371	817	3,84	10
14 Teile				15
	270	577	1,97	20
4,2 Teile				25
	244	610	2,68	30
0,3 Teile				35
sowie 31,5 Teile Natriumsulfat (wasserfrei)				40

Verwendet man anstelle der 0,72% der Farbstoffmischung I und der 0,55% der Farbstoffmischung II die in folgender Tabelle 1 angegebenen Prozentzahlen an Farbstoffmischungen, so erhält man bei im übrigen gleichen Verfahrensmaßnahmen die in derselben Tabelle angegebenen Nuancen auf Polyacrylnitrilgarn (PAN):

Tabelle 1

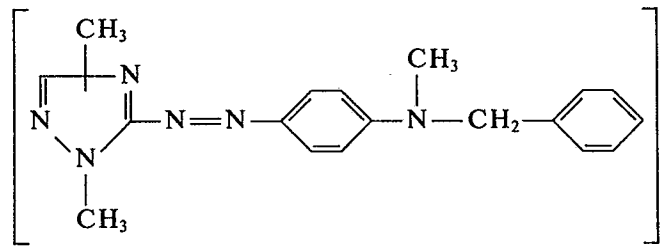
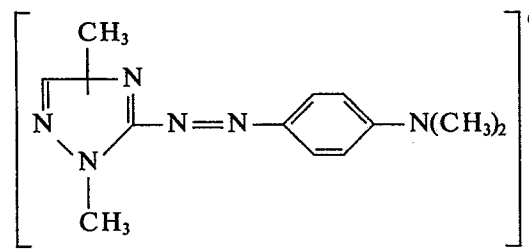
Beispiel Nr.	Farbstoffmischung I in %	Farbstoffmischung II in %	Nuance auf PAN	
2	1,05	0,17	gelbstichiges Grün	55
3	0,2	1,15	grünstichiges Blau	

Dieses so, gemäß Beispiel 1 gefärbte grüne Garn wird zusammen mit der gleichen Menge eines ungefärbten gleichen Garnes während 60 Minuten bei ca. 104°C in einem frischen Bad, enthaltend 2% Essigsäure (80%) und 10% Glaubersalz kalz. behandelt, wobei eine gute Ton-in-Ton-Migration zwischen dem gefärbten und ungefärbten Garn erzielt wird. Dieses hohe Egalisiervermögen zusammen mit der guten Lichtechtheit wird nicht erhalten bei Verwendung von alleinig nichtmigrierenden oder migrierenden kationischen Farbstoffen.

## Beispiel 4

48 kg Dralon<sup>®</sup>-Webgarn auf Kreuzspulen werden in einem Krantz-Kreuzspulapparat enthaltend eine wäßrige Färbeflotte (ca. 500 lt) mit 0,5% einer wäßrigen Lösung von Dodecyldimethylbenzylammoniumchlorid, 2% Essigsäure (80%ig), 1% Natriumacetat krist., 10% Glaubersalz kalz. und eine Farbstoffkombination aus 0,35% Farbstoffmischung I gemäß Beispiel 1 und 0,13% der Farbstoffmischung II gemäß Beispiel 1 und 0,1% Farbstoffmischung III in einem Flottenverhältnis von ca. 1 : 10 bei 80° eingefahren und während 5 Minuten bei einer Flottenzirkulation von innen nach außen behandelt. Anschließend erhitzt man innerhalb von 25 Minuten auf 104° und färbt während 30 Minuten bei dieser Temperatur. Sodann kühlt man ab, spült, zentrifugiert und trocknet. Man erhält ein völlig egal gefärbtes braunes Dralongarn.

## Farbstoffmischung III

Farbstoff	Kationgewicht	Parachor	log P
 $\text{CH}_3\text{SO}_4^-$	321	764	3,22
46,9 Teile			
 $\text{ZnCl}_3^-$	245	620	1,57
3,1 Teile			

sowie 50 Teile Natriumsulfat (wasserfrei)

Verwendet man anstelle der angegebenen Mengen an Farbstoffmischungen I, II und III die in folgender Tabelle 2 angegebenen Prozentzahlen an Farbstoffmischungen so erhält man bei im übrigen gleichen Verfahrensmaßnahmen die in derselben Tabelle angegebenen Nuancen auf Dralongarn:

Tabelle 2

Beispiel Nr.	Farbstoffmischung I in %	Farbstoffmischung II in %	Farbstoffmischung III in %	Nuance auf Dralon
5	1,05	0,015	0,09	orange
6	0,27	0,17	0,67	bordeaux

## Beispiel zum Nuancieren

Wiederholt man das Beispiel 4 und gibt nur die halbe Menge der Farbstoffmischung III zu so erhält man anstelle der Braun-Nuance einen oliven Farbton, der wie folgt nuanciert werden kann:

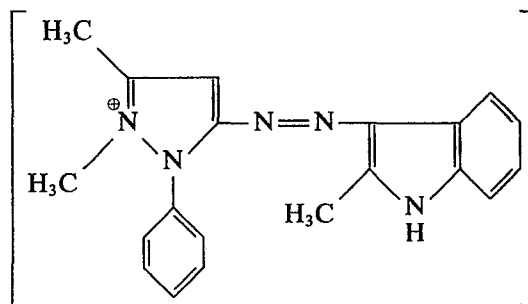
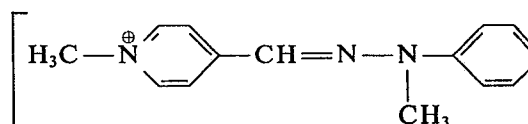
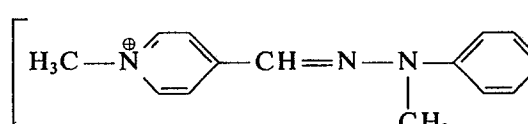
Man setzt dem Färbegrad bei 104° einen wäßrigen Nuancierzusatz enthaltend 0,5% einer wäßrigen Lösung von Dodecyldimethylbenzylammoniumchlorid und 0,05% der Farbstoffmischung III über das Zusatzgefäß innerhalb von 1 bis 2 Minuten zu und färbt während 30 Minuten bei 104°.

Man erhält sodann ein nuanciertes, völlig egal braun gefärbtes Dralongarn.

## Beispiel 7

25 kg Polyacrylnitrilgarn (Strangware) werden in einen Scholl-Rundfärbeapparat, enthaltend eine wäßrige Färbeflotte (ca. 875 ltr.) mit 0,3% einer wäßrigen Lösung von Dodecyldimethylbenzylammoniumchlorid, 2% Essigsäure (80%ig), 1% Natriumacetat krist., 10% Glaubersalz kalz. und einer Farbstoffkombination aus 0,72% der Farbstoffmischung IV und 0,55% der Farbstoffmischung II gemäß Beispiel 1 in einem Flottenverhältnis von ca. 1 : 35 bei 80° eingefahren und während 10 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Anschließend erhitzt man innerhalb von etwa 25 Minuten auf 102 bis 104° und färbt während 45 Minuten bei dieser Temperatur. Sodann läßt man abkühlen, spült, zentrifugiert und trocknet. Man erhält ein völlig egal in brilliantgrüner Nuance gefärbtes Polyacrylnitrilgarn mit besserer Lichtechtheit als eines, welches in gleicher Nuance aber nur mit migrierenden Farbstoffen gefärbt worden wäre.

## Farbstoffmischung IV

Farbstoff	Kation- gewicht	Para- chor	log P
 $\text{CH}_3\text{SO}_4^-$	330	814	4,15
14,6 Teile			
 $\text{CH}_3\text{SO}_4^-$	226	558	2,49
12,0 Teile			
 $\text{CH}_3\text{SO}_4^-$	256	618	2,49
4,8 Teile			
sowie 68,6 Teile Natriumsulfat			

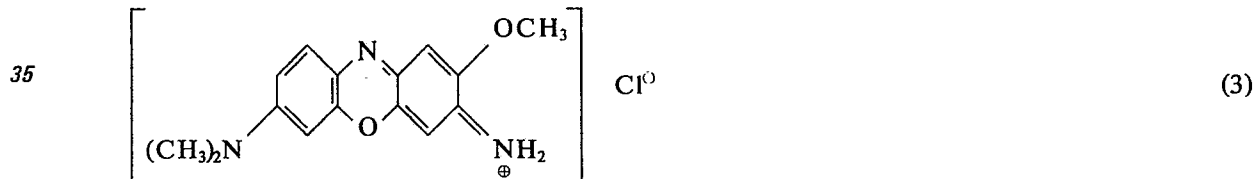
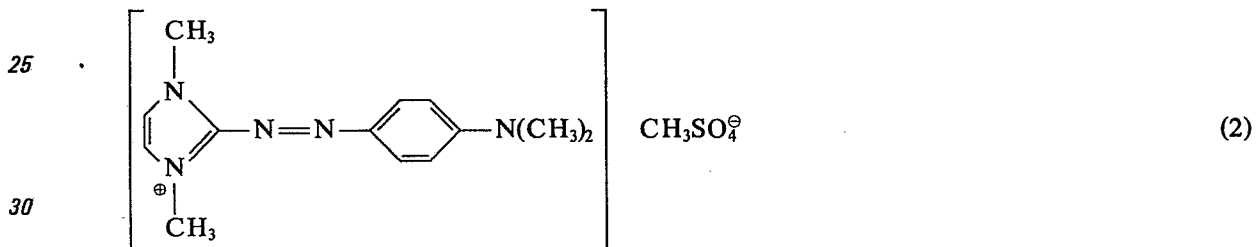
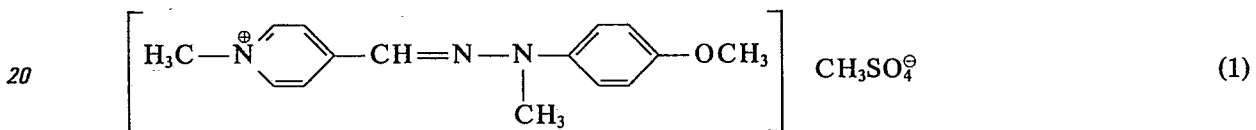
## Beispiel 8

600 g Polyacrylnitrilgarn werden, auf perforierten, konischen Stahlhülsen aufgewickelt, in einen Henriksen-Zirkulationsfärbeapparat eingefahren. Der Färbeapparat wurde zuvor mit einer wäßrigen Färbeflotte (8 ltr.), mit 2% Essigsäure (80%), 1% Natriumacetat krist., 10% Glaubersalz kalz. und einer Farbstoffkombination aus 1,1% der Farbstoffmischung I, gemäß Beispiel 1, 0,4% der Farbstoffmischung II, ebenfalls gemäß Beispiel 1 und 0,08% der Farbstoffmischung III, gemäß Beispiel 4, gefüllt. Das Flottenverhältnis beträgt ca. 1 : 12. Die Flotte hat eine Anfangstemperatur von 80°C. Das Färbebad wird nach Einbringen des Färbeguts 5 Minuten bei dieser Temperatur belassen.

Anschließend erhitzt man innerhalb von 25 Minuten auf 104°C und färbt während 45 Minuten bei dieser Temperatur. Sodann kühlt man die Flotte bis auf 60°C ab; entnimmt dem Färbeapparat das gefärbte Garn, das gespült, zentrifugiert und anschließend getrocknet wird.

Man erhält eine einwandfreie, egale Olive-Färbung mit einer Lichtechtheit im Xenontest von Note 6 (Blaumaßstab).

Färbt man Polyacrylnitrilgarn in der gleichen Nuance, verwendet jedoch nur die migrierenden Farbstoffe der Formeln



die in folgender Konzentration eingesetzt werden: Farbstoff (1) 1,2%; Farbstoff (2) 0,115%; Farbstoff (3) 0,3%, so erhält man eine Ausfärbung, deren Lichtechtheit im Xenon-Test nur mit der Note 4 bewertet wird.

Färbt man Polyacrylnitrilgarn wie im Beispiel 8 beschrieben mit den Farbstoffmischungen I bis III, verwendet diese jedoch in den in der folgenden Tabelle 3 angegebenen Konzentrationen, so erhält man eine beige bzw. blaugraue Ausfärbung, deren Lichtechtheit in der letzten Spalte der Tabelle angegeben ist.

Tabelle 3

Beispiel Nr.	Farbstoffmischung in %			Nuance auf Dralon	Lichtechtheit
	I	II	III		
9	0,48	0,21	0,12	beige	6
10	0,12	0,4	0,06	blaugrau	6—7

Färbt man auch hier Polyacrylnitrilgarn zum Vergleich mit den migrierenden Farbstoffen der Formeln (1) bis (3) in der entsprechenden beige bzw. blaugrau Nuance, so erhält man Ausfärbungen deren Lichtechtheit in der letzten Spalte der folgenden Tabelle 4 angegeben ist.

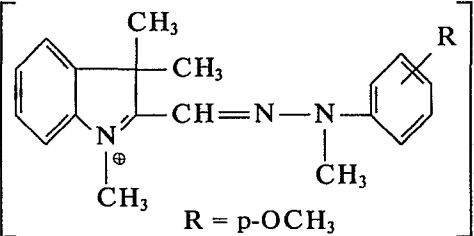
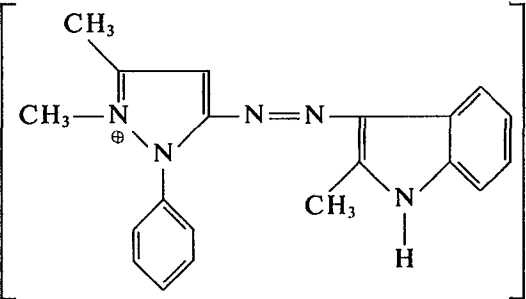
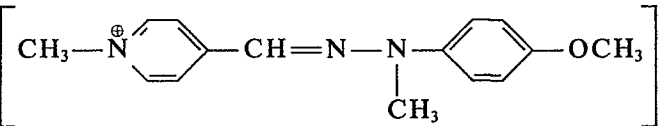
Tabelle 4

Farbstoffkonzentration in %			Nuance auf Dralon	Lichtechtheit	
(1)	(2)	(3)			
0,5	0,15	0,14	neige	4	5
0,105	0,085	0,32	blaugrau	4–5	10

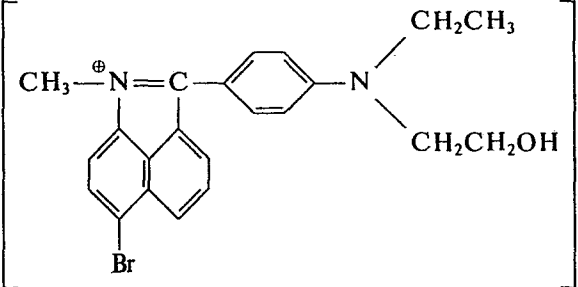
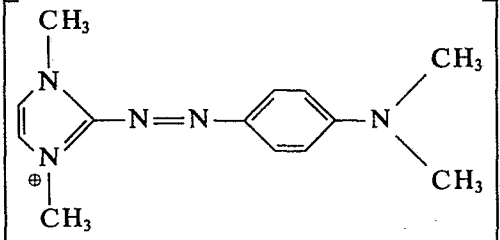
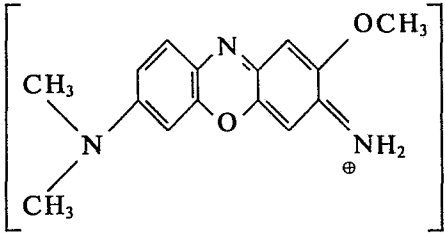
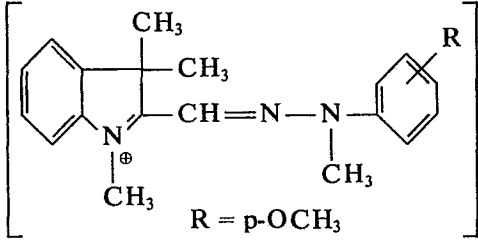
## Beispiel 11

106 kg Polyacrylnitrilgewebe werden auf einer Thies R-Jet Färbemaschine, enthaltend eine wäßrige Färbeflotte (ca. 2100 ltr.) mit 2% Essigsäure (80%), 10% Glaubersalz kalz., 0,2% einer wäßrigen Lösung von Dodecyldimethylbenzylammoniumchlorid und 0,7% Farbstoffmischung V und 0,1% Farbstoffmischung VI in einem Flottenverhältnis von ca. 1 : 20 bei 80°C eingefahren und während 5 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Darauf wird die Temperatur mit einer Heizrate von 1°C/min, auf 105°C erhöht und 45 Minuten bei dieser Temperatur gefärbt. Alsdann wird die Flotte 2°C/min bis 60°C abgekühlt, das gefärbte Gewebe der Färbemaschine entnommen, gespült, entwässert und getrocknet. Man erhält ein völlig egales, gut durchgefärbtes hellolives Polyacrylnitrilgewebe mit guter Lichtechtheit und einwandfreier Dämpfbeständigkeit.

## Farbstoffmischung V

Farbstoff	Kation- gewicht	Para- chor	log P	
 <p>R = p-OCH<sub>3</sub></p>	322	740	5,78	35
24,2 Teile				40
	330	814	4,15	45
7,8 Teile				50
	256	618	2,49	55
17 Teile				60
sowie 51 Teile Natriumsulfat wasserfrei				65

## Farbstoffmischung VI

Farbstoff	Kation- gewicht	Para- chor	log P
 38 Teile	410	672	5,97
 0,8 Teil	244	610	2,68
 5,0 Teile	270	577	1,97
 2,8 Teile sowie 53,4 Teile Natriumsulfat wasserfrei	322	740	5,78

**Patentansprüche**

1. Verfahren zum egalenden Di- und Trichromiefärben von Polyacrylnitrilmaterialien oder Mischgespinnsten enthaltend Polyacrylnitril, dadurch gekennzeichnet, daß man zum Färben eine wäßrige elektrolythaltige Färbeflotte verwendet, die mindestens zwei Farbstoffmischungen enthält, wobei jede Farbstoffmischung aus mindestens

5

- a) einem migrierenden kationischen Farbstoff, dessen Kationengewicht kleiner als 310, dessen Parachor kleiner als 750 und dessen log P kleiner als 3,6 ist, und
- b) einem nichtmigrierenden kationischen Farbstoff, bei dem mindestens ein Parameter außerhalb der unter a) angegebenen Definition liegt,

10

besteht, und die Komponenten a) und b) in einem solchen Mischungsverhältnis eingesetzt werden, daß die migrierenden und nichtmigrierenden Farbstoffe während des Färbevorganges auf der Faser Ton-in-Ton migrieren.

15

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß drei Farbstoffmischungen verwendet werden, wobei jede Farbstoffmischung aus mindestens

- a) einem migrierenden kationischen Farbstoff, dessen Kationengewicht kleiner als 310, dessen Parachor kleiner als 750 und dessen log P kleiner als 3,6 ist, und
- b) einem nichtmigrierenden kationischen Farbstoff, bei dem mindestens ein Parameter außerhalb der unter a) angegebenen Definition liegt,

20

besteht, und die Komponenten a) und b) in einem solchen Mischungsverhältnis eingesetzt werden, daß die migrierenden und nichtmigrierenden Farbstoffe während des Färbevorganges auf der Faser Ton-in-Ton migrieren.

25

3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Färbeflotte in der Färberei übliche Zusätze und/oder einen kationischen Retarder enthält.

4. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß von den verwendeten Farbstoffmischungen bestehend aus a) und b) jeweils der gleiche Prozentsatz an totaler Farbstoffmenge unter identischen Bedingungen migriert und die Migration jeweils Ton-in-Ton erfolgt.

30

5. Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß im Ausziehverfahren bei Temperaturen von 95° bis 120°C gefärbt wird.

6. Verfahren gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß im Ausziehverfahren bei Temperaturen von 98° bis 110°C gefärbt wird.

35

7. Farbstoffkombination bestehend aus mindestens zwei Farbstoffmischungen, die jeweils

- a) mindestens einem migrierenden kationischen Farbstoff, dessen Kationengewicht kleiner als 310, dessen Parachor kleiner als 750 und dessen log P kleiner als 3,6 ist, und
- b) mindestens einem nichtmigrierenden kationischen Farbstoff, bei dem mindestens ein Parameter außerhalb der unter a) angegebenen Definition liegt,

40

enthalten, und die Komponenten a) und b) in einem solchen Mischungsverhältnis enthalten sind, daß die migrierenden und nichtmigrierenden Farbstoffe während des Färbevorganges auf der Faser Ton-in-Ton migrieren.

45

8. Farbstoffkombination gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß von jeder Farbstoffmischung bestehend aus a) und b) unter identischen Bedingungen jeweils der gleiche Prozentsatz an totaler Farbstoffmenge Ton-in-Ton migriert.

9. Die gemäß dem Verfahren der Ansprüche 1 bis 6 gefärbten Polyacrylnitrilmaterialien oder Mischgespinste enthaltend Polyacrylnitril.

50

**Claims**

1. A process for the level di- and trichromatic dyeing of polyacrylonitrile materials or of blended yarns containing polyacrylonitrile, which process comprises using for the dyeing an aqueous electrolyte-containing dyeing liquor which contains at least two dye mixtures, each dye mixture consisting of at least

55

- a) one migrating cationic dye, the cation weight of which is less than 310, the parachor of which is less than 750 and the log P of which is less than 3.6, and
- b) one non-migrating cationic dye, at least one parameter of which does not fall under the definition in a),

60

and the components a) and b) being used in a ratio which is such that during the dyeing process the migrating and non-migrating dyes migrate to the fibre tone-in-tone.

65

2. A process according to claim 1, wherein three dye mixtures are used, each dye mixture consisting of at least

- a) one migrating cationic dye, the cation weight of which is less than 310, the parachor of which is less than 750 and the log P of which is less than, 3,6, and
- b) one non-migrating cationic dye, at least one parameter of which does not fall under the definition in a),

and the components a) and b) being used in a ratio which is such that during the dyeing process the migrating and non-migrating dyes migrate to the fibre tone-in-tone.

3. A process according to claim 1, wherein the aqueous dyeing liquor contains additives which are customary in dyeing and/or a cationic retarder.

4. A process according to claim 1, wherein the same percentage of the total amount of dye of each of the dye mixtures consisting of a) and b) migrates tone-in-tone under identical conditions.

5. A process according to any one of claims 1 to 4, wherein dyeing is carried out in the temperature range from 95° to 120°C by means of the exhaust method.

6. A process according to claim 5, wherein dyeing is carried out in the temperature range from 98° to 110°C by means of the exhaust method.

7. A dye combination which consists of at least two dye mixture, each of which contains

- a) at least one migrating cationic dye, the cation weight of which is less than 310, the parachor of which is less than 750 and the log P of which is less than 3,6, and
- b) at least one non-migrating cationic dye, at least one parameter of which does not fall under the definition in a),

and the components a) and b) are contained in a ratio which is such that during the dyeing process the migrating and non-migrating dyes migrate to the fibre tone-in-tone.

8. A dye combination according to claim 7, wherein the same percentage of the total amount of dye of each of the dye mixtures consisting of a) and b) migrates tone-in-tone under identical conditions.

9. Polyacrylonitrile materials or blended yarns containing polyacrylonitrile dyed according to a process as claimed in any one of claims 1 to 6.

## Revendications

1. Procédé pour teindre de façon égale en deux et trois couleurs des matières en polyacrylonitrile ou des fileés mélangés contenant du polyacrylonitrile, caractérisé par le fait qu'on utilise pour la teinture un bain tinctorias aqueux contenant des électrolytes, qui contient au moins deux mélanges de colorants, chacun des mélanges de colorants étant constitué par au moins:

- a) un colorant cationique migrant dont le poids moléculaire du cation est inférieur à 310, son parachor inférieur à 750 et son log P inférieur à 3,6, et
- b) un colorant cationique non migrant, pour lequel au moins un paramètre se trouve en dehors de la définition donnée en a),

et que les constituants a) et b) sont utilisés dans un rapport de mélange tel, que les colorants migrants et les colorants non migrants migrent ton sur ton sur la fibre pendant le processus de teinture.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que trois mélanges de colorants sont utilisés, chacun de ces mélanges de colorants étant constitué par au moins:

- a) un colorant cationique migrant dont le poids moléculaire du cation est inférieur à 310, son parachor inférieur à 750 et son log P inférieur à 3,6, et
- b) un colorant cationique non migrant, pour lequel au moins un paramètre se situe en dehors de la définition donnée en a),

et que les constituants a) et b) sont utilisés dans un rapport de mélange tel, que les colorants migrants et les colorants non migrants migrent ton sur ton sur la fibre pendant le processus de teinture.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le bain tinctorial aqueux contient les additifs usuels de teinturerie et/ou un retardateur cationique.

4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que, parmi les mélanges de colorants constitués de a) et de b) utilisés, le même pourcentage de la quantité totale de colorants migre à chaque fois dans des conditions identiques et que la migration s'effectue à chaque fois ton sur ton.

5. Procédé selon les revendications 1 à 4, caractérisé par le fait qu'on teint, selon le procédé par épuisement, à des températures de 95 à 120°C.



6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé par le fait qu'on teint, selon le procédé par épuisement, à des températures de 98 à 110°C.

7. Combinaison de colorants constituée par au moins deux mélanges de colorants qui contiennent chacun:

- a) au moins un colorant cationique dont le poids moléculaire du cation est inférieur à 310, son parachor inférieur à 750 et son log P inférieur à 3,6, et
- b) au moins un colorant cationique non migrant, pour lequel au moins un paramètre se situe en dehors de la définition donnée en a),

et où les constituants a) et b) sont contenus dans un rapport de mélange tel, que les colorants migrants et les colorants non migrants migrent ton sur ton sur la fibre pendant le processus de teinture.

8. Combinaison de colorants selon la revendication 7, caractérisé par le fait que, à partir de chaque mélange de colorants constitué de a) et de b), le même pourcentage en quantité totale de colorants migre à chaque fois ton sur ton dans les conditions identiques.

9. Les matières en polyacrylonitrile ou les filés mélangés contenant du polyacrylonitrile teints selon le procédé des revendications 1 à 6.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65