



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 602 12 449 T2 2006.11.16

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 458 925 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 602 12 449.2

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/EP02/13291

(96) Europäisches Aktenzeichen: 02 791 718.6

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 2003/048446

(86) PCT-Anmeldetag: 26.11.2002

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 12.06.2003

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 22.09.2004

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 14.06.2006

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 16.11.2006

(51) Int Cl.⁸: D06P 1/52 (2006.01)

D06P 3/24 (2006.01)

D06P 5/08 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

01811182 05.12.2001 EP

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR

(73) Patentinhaber:

Ciba Speciality Chemicals Holding Inc., Basel, CH

(72) Erfinder:

OUZIEL, Philippe, F-68130 Altkirch, FR

(74) Vertreter:

TER MEER STEINMEISTER & Partner GbR
Patentanwälte, 81679 München

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR BEHANDLUNG VON NATÜRLICHEN ODER SYNTHETISCHEN POLYAMIDFASER-MATERIALIEN

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

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

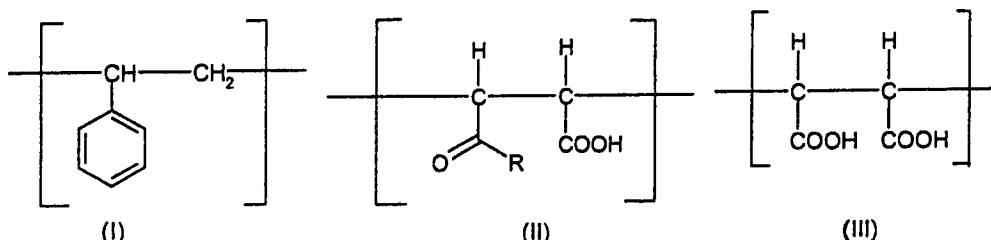
[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung von natürlichen oder synthetischen Polyamidfasermaterialien zur Verbesserung der Beständigkeit der Farbstoffe gegen Ozon- und NO_x-Einwirkung.

[0002] Färbungen und Drucke mit Farbstoffen zeigen oftmals eine hohe Empfindlichkeit gegen Ozon und Stickstoffoxide. Beispielsweise werden Anthrachinonfarbstoffe leicht durch Ozon oxidativ abgebaut und verändern auf diese Weise ihr Absorptionsverhalten und somit die Farbe. Dieses Verhalten wird insbesondere bei blauen Anthrachinonfarbstoffen beobachtet. Die Nuance einer Trichromiefärbung auf der Basis blauer Anthrachinonfarbstoffe, beispielsweise eines Polyamidteppichgewebes, wird leicht durch Ozoneinwirkung verändert. Man begegnet diesem Mangel im allgemeinen, indem man das gefärbte Polyamidfasermaterial mit Harzen auf der Basis von Phenol-Formaldehyd-Kondensaten behandelt. Die bekannten Mittel zur Verbesserung der Ozonbeständigkeit weisen jedoch Nachteile, z.B. eine mangelnde Wirksamkeit oder eine negative Beeinflussung anderer Echtheiten, z.B. der Lichtechnik auf. Es besteht daher ein Bedarf nach verbesserten Mitteln zur Erhöhung der Ozonbeständigkeit für die Behandlung von insbesondere mit anionischen Farbstoffen gefärbten, natürlichen oder synthetischen Polyamidfasermaterialien, welche die genannten Nachteile nicht aufweisen.

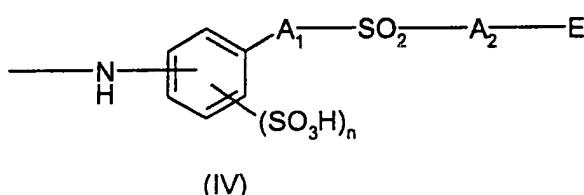
[0003] Nach dem im U.S. Patent 6,280,482 beschriebenen Verfahren lässt sich die Ozonbeständigkeit von Färbungen anionischer Farbstoffe auf Polyamidfasern durch Behandlung mit Lösungen von Homo- oder Copolymeren auf Basis von Acrylsäure oder Methacrylsäure wesentlich verbessern.

[0004] Es wurde nun gefunden, dass man die Beständigkeit von Färbungen auf Polyamidfasermaterial ohne negative Beeinflussung anderer Echtheiten verbessern kann, wenn man sie einer Behandlung mit spezifischen Styrol/Maleinsäureanhydrid-Terpolymeren unterzieht.

[0005] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Verbesserung der Beständigkeit von Farbstoffen auf natürlichen oder synthetischen Polyamidfasermaterialien gegen Ozon- und NO_x-Einwirkung, dadurch gekennzeichnet, dass man das Fasermaterial vor, während oder nach der Färbung mit einer Flotte behandelt, enthaltend ein Terpolymer enthaltend wiederkehrende Struktureinheiten der Formeln (I), (II) und (III)



worin R einen Rest der Formel (IV) bedeutet,



worin A₁ und A₂ unabhängig voneinander für eine direkte Bindung, C₁-C₆-Alkylen oder -CO-NH-C₁-C₆-Alkylen stehen, E Vinyl oder -OSO₃H bedeutet und n 0 oder 1 ist.

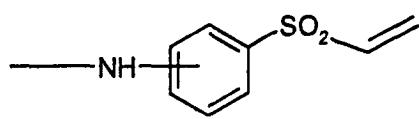
[0006] Anstelle der Terpolymeren enthaltend wiederkehrende Struktureinheiten der Formeln (I), (II) und (III) mit freien Säuregruppen können natürlich auch die entsprechenden Salze, d.h. Terpolymere mit COOM-Gruppen, wobei M für ein Alkalimetall oder Ammonium steht, eingesetzt werden.

[0007] C₁-C₆-Alkylenreste sind beispielsweise Methylen, Ethylen; Propylen, Trimethylen, Tetramethylen, Propylen, Isopropylen, Hexamethylen und Octamethylen.

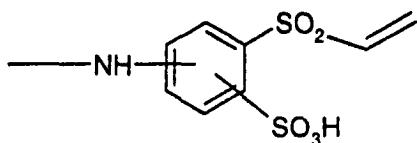
[0008] A₁ und A₂ stehen vorzugsweise für eine direkte Bindung oder Ethylen.

[0009] In dem erfindungsgemäßen Verfahren werden bevorzugt Terpolymere enthaltend wiederkehrende

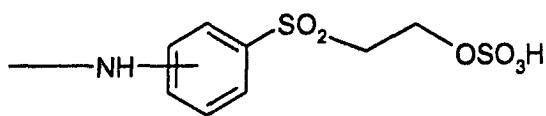
Struktureinheiten der Formel (II) eingesetzt, worin R einen Rest der Formeln (IVa)–(IVf) bedeutet



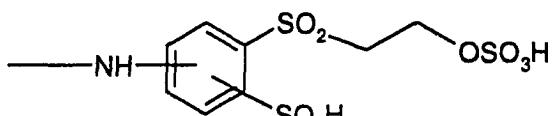
(IVa)



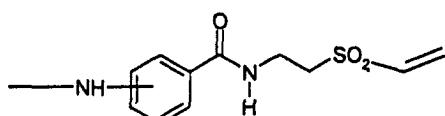
(IVb)



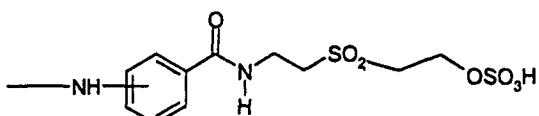
(IVc)



(IVd)

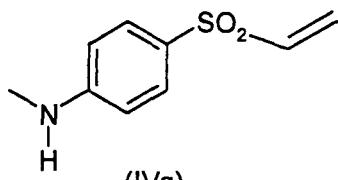


(IVe)

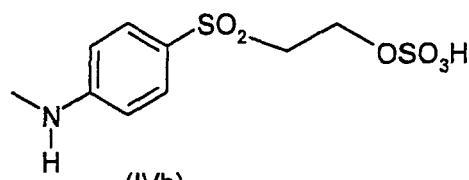


(IVf)

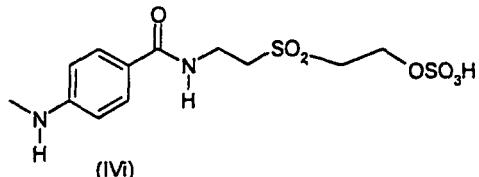
[0010] Besonders bevorzugte Terpolymere enthalten wiederkehrende Struktureinheiten der Formel (II), worin R einen Rest der Formeln (IVg)–(IVi) bedeutet



(IVg)



(IVh)



(IVi)

[0011] Das Mengenverhältnis der Struktureinheiten der Formeln (I), (II) und (III) kann in den erfindungsgemäß als Mittel zur Verbesserung der Ozonbeständigkeit verwendeten Terpolymeren in weiten Bereichen variiieren.

[0012] Vorzugsweise enthalten die Terpolymeren 30–70 mol-%, besonders bevorzugt 40–60 mol-% und insbesondere bevorzugt 45–55 mol-%, wiederkehrende Struktureinheiten der Formel (I), 1–30 mol-%, besonders bevorzugt 7,5–25 mol-% und insbesondere bevorzugt 10–20 mol-%, wiederkehrende Struktureinheiten der Formel (II) und 15–50 mol-%, besonders bevorzugt 25–45 mol-% und insbesondere bevorzugt 30–40 mol-%, wiederkehrende Struktureinheiten der Formel (III).

[0013] Die im erfindungsgemäßen Verfahren zu verwendenden Terpolymere können neben den wiederkehrenden Struktureinheiten der Formeln (I), (II) und (III) weitere von radikalisch polymerisierbaren Monomeren abgeleitete wiederkehrende Struktureinheiten enthalten.

[0014] Geeignete radikalisch polymerisierbare Monomere sind beispielsweise Acrylsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Mesaconsäure, Citraconsäure, Vinylsigsäure, Vinyloxyessigsäure, Vinylpropionsäure, Crotonsäure, Aconitsäure, Allylessigsäure, Allyloxyessigsäure, α,β -Dimethylacrylsäure, Allylmalonsäure, Allyloxymalonsäure, Methylenmalonsäure, Glutaconsäure, β -Carboxyethylacrylat, Allyloxy-3-hydroxybutansäure, Allylbernsteinsäure, Acrylamidoglycolsäure, Vinylsulfonsäure, (Meth)allylsulfonsäure, (Meth)acrylamidomethylpropanulfonsäure, (Meth)acrylamido-propansulfonsäure, (Meth)acrylamidoethansulfonsäure, (Meth)acrylamidomethan-sulfonsäure, Sulfopropyl(meth)acrylat, Styrolsulfonsäure, Vinylcaprolactam, Diallylamin, N-Methyl-diallylamin, N-Ethyldiallylamin, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylformamid, N-Vinylacetamid, N-Vinyl-N-methyl-formamid, N-Vinyl-N-methyl-acetamid, N-Vinyl-N-ethyl-acetamid, N-Vinylimidazol, N-Vinyl-N-methyl-imidazol, N-Vinylimidazolin, N-Vinyl-2-methylimidazolin, N-Vinylcaprolactam, Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat,

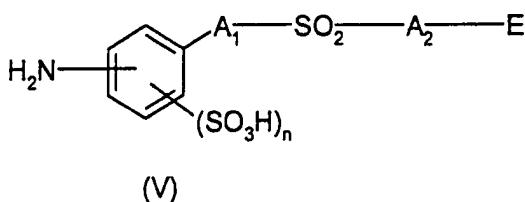
C_1-C_{22} -Alkylvinylketon, C_1-C_{22} -Alkylvinylether, Olefine wie z.B. Ethylen, Propylen, Isobuten, Styrol oder dessen Derivate, wie z.B. Hydroxystyrol, 1,2-Dimethoxyethylen, Hydroxy- C_2-C_4 -Alkyl-(meth)-acrylat, (Meth)acrylsäure- C_1-C_{22} -alkylester, (Meth)acrolein, (Meth)acrylnitril, (Meth)acrylamid, N-Mono/N,N-Di- C_1-C_{10} -Alkyl-(meth)acrylamid, (C_1-C_4)-Alkoxy-(meth)acrylate, N,N-Di- C_1-C_2 -Alkylamino- C_1-C_4 -alkyl-(meth)acrylate, ungesättigte Acetale, Ketale oder Orthocarbonsäureester wie z.B. 2,5-Dimethoxy-2,5-dihydrofuran oder 2-Methoxy-3,4-dihydro-2H-pyran.

[0015] Es können auch Gemische von mehreren Terpolymeren in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendet werden.

[0016] Die im erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Terpolymeren weisen ein mittleres Molekulargewicht (Gewichtsmittel M_w) von 1000 bis 70000, vorzugsweise 1200 bis 20000 und insbesondere 1500 bis 10000 auf.

[0017] Die Herstellung der erfindungsgemäß als Mittel zur Verbesserung der Ozon- und NO_x -Beständigkeit verwendeten Terpolymere enthaltend wiederkehrende Struktureinheiten der oben angegebenen Formeln (I), (II) und (III) erfolgt in an sich bekannter Weise.

[0018] Vorzugsweise geht man von SMA-Copolymeren (Styrol/Maleinsäureanhydrid-Copolymeren) aus; solche Copolymeren lassen sich einfach herstellen und sind auch im Handel erhältlich. Ein Terpolymer enthaltend wiederkehrende Struktureinheiten der Formeln (I), (II) und (III) wird erhalten, indem man ein SMA-Copolymer mit einem Anilin der Formel (V)



worin A_1 , A_2 , E und n die oben angegebene Bedeutung haben, umsetzt.

[0019] Die im erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Terpolymere werden unabhängig vom Flottenverhältnis z.B. in einer Menge von 0,05 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 6 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,5 bis 4 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Polyamidfasermaterials, eingesetzt.

[0020] Die Behandlung des Polyamidfasermaterials mit den erfindungsgemäß verwendeten Terpolymeren kann vor, während oder nach dem Färben und vorzugsweise während oder nach dem Färben erfolgen.

[0021] Erfolgt die Behandlung des Polyamidfasermaterials mit den erfindungsgemäß verwendeten Terpolymeren während des Färbevorgangs, so führt man das erfindungsgemäße Verfahren vorteilhafterweise so aus, dass man die Polymere der Färbeflotte in der zuvor angegebenen Menge zusetzt und das Fasermaterial in üblicher Weise färbt.

[0022] Erfolgt die Behandlung des Polyamidfasermaterials mit den erfindungsgemäß verwendeten Terpolymeren nach dem Färben, so führt man das erfindungsgemäße Verfahren vorteilhafterweise so aus, dass man zunächst das Polyamidfasermaterial in üblicher Weise färbt und anschließend eine Nachbehandlung mit einer die Polymere in der zuvor angegebenen Menge enthaltenden frischen wässrigen Flotte anschließt. Danach kann das gefärbte Polyamidfasermaterial ohne weiteren Spülvorgang entwässert und auf übliche Weise getrocknet werden. Die Nachbehandlung erfolgt in der Regel in frischer Flotte. Sie ist aber auch direkt im Färbebad durchführbar, sofern das Färbebad am Ende weitgehend ausgezogen und noch genügend sauer ist. Im Anschluss an die Behandlung wird in der Regel mit Wasser kurz kalt gespült.

[0023] Als Polyamidfasermaterial kommt natürliches Polyamidfasermaterial, wie z.B. Wolle oder Seide, oder synthetisches Polyamidfasermaterial, wie z.B. Polyamid 6 oder Polyamid 6,6, oder Fasermischungen wie z.B. Wolle/Cellulose- oder Polyamid/Cellulose-Mischfasern oder Polyamid/Wolle-Mischfasern in Betracht. Bevorzugt handelt es sich bei dem Fasermaterial um synthetisches Polyamidfasermaterial.

[0024] Das Textilgut ist in jeglicher Form anwendbar, z.B. als Faser, Garn, Gewebe oder Gewirke.

[0025] Die Färbungen erfolgen beispielsweise mit anionischen Farbstoffen, wobei alle üblichen anionischen

Farbstoffe, z.B. wie sie in Colour Index, 3. Auflage (1971) sowie den Nachträgen dazu unter den Rubriken "Acid Dyes" beschrieben sind, in Frage kommen.

[0026] Beispiele sind sulfogruppenhaltige Monoazo-, Polyazo-, Metallkomplexazo-, Anthrachinon-, Phthalocyanin- oder Formazanfarbstoffe.

[0027] Bevorzugt erfolgen die Färbungen mit Anthrachinonfarbstoffen und insbesondere mit blauen Anthrachinonfarbstoffen.

[0028] Die zum Färben des Polyamidfasermaterials verwendeten anionischen Farbstoffe liegen entweder in der Form ihrer freien Sulfonsäure oder vorzugsweise als deren Salze vor.

[0029] Als Salze kommen beispielsweise die Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalze oder die Salze eines organischen Amins in Betracht. Als Beispiele seien die Natrium-, Lithium-, Kalium- oder Ammoniumsalze oder das Salz des Mono-, Di- oder Triäthanolamins genannt.

[0030] Die zum Färben des Polyamidfasermaterials verwendeten anionischen Farbstoffe können weitere Zusätze, wie z.B. Kochsalz oder Dextrin, enthalten.

[0031] Das Färben des Polyamidfasermaterials mit anionischen Farbstoffen kann gemäß den für diese Farbstoffe üblichen Färbe- bzw. Druckverfahren, beispielsweise nach dem Ausziehverfahren, durchgeführt werden. Die Färbeflossen oder Druckpasten können außer Wasser und den Farbstoffen weitere Zusätze, beispielsweise Netzmittel, Antischaummittel, Egalisiermittel oder die Eigenschaft des Textilmaterials beeinflussende Mittel wie z.B. Weichmacher, Flamschutzmittel oder schmutz-, wasser- und öl-abweisende Mittel sowie wasserenthärtende Mittel und natürliche oder synthetische Verdicker, wie z.B. Alginate und Celluloseäther, enthalten.

[0032] Die Mengen, in denen anionische Farbstoffe in den Färbebädern oder Druckpasten verwendet werden, können je nach der gewünschten Farbtiefe in weiten Grenzen schwanken, im allgemeinen haben sich Mengen von 0,01 bis 15 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Färbegut bzw. die Druckpaste, als vorteilhaft erwiesen.

[0033] Vorzugsweise erfolgt das Färben mit anionischen Farbstoffen in Gegenwart der erfindungsgemäß verwendeten Terpolymeren bei einem pH-Wert von 2 bis 9 und insbesondere 4 bis 7. Das Flottenverhältnis kann innerhalb eines weiten Bereichs gewählt werden, z.B. von 1:5 bis 1:50, vorzugsweise 1:5 bis 1:30.

[0034] Vorzugsweise färbt man in Gegenwart der erfindungsgemäß verwendeten Terpolymeren bei 50 bis 100°C und insbesondere bei 80 bis 100°C.

[0035] Die Nachbehandlung mit den erfindungsgemäß verwendeten Terpolymeren erfolgt bevorzugt nach dem Padding-Verfahren oder insbesondere nach dem Ausziehverfahren. Das Flottenverhältnis kann dabei innerhalb eines weiten Bereichs gewählt werden und beträgt z.B. 1:4 bis 1:100, vorzugsweise 1:10 bis 1:40 und insbesondere 1:5 bis 1:40.

[0036] Besondere Vorrichtungen sind nicht erforderlich. Es können z.B. die üblichen Färbeapparate, z.B. offene Bäder, Haspelkufen, Jigger oder Paddel-, Düsen- oder Zirkulationsapparate, verwendet werden.

[0037] Man arbeitet zweckmäßig bei einer Temperatur von z.B. 20 bis 100°C, vorzugsweise 50 bis 100°C und insbesondere 60 bis 100°C. Die Behandlungszeit kann z.B. 10 bis 60 Minuten und vorzugsweise 15 bis 40 Minuten betragen. Der pH-Wert der Flotte liegt in der Regel bei 2 bis 9, vorzugsweise bei 4 bis 7 und insbesondere bei 4 bis 6.

[0038] Die Flotte kann ausser dem Fixiermittel weitere übliche Zusätze, z.B. Elektrolyte wie z.B. Natriumchlorid oder Natriumsulfat, Dispergier- und Netzmittel, Säurespender sowie Entschäumer, enthalten.

[0039] Man erhält nach dem erfindungsgemäßen Verfahren Färbungen oder Drucke von Farbstoffen, z.B. anionischen Farbstoffen, auf Polyamidfasermaterial, welche eine erhebliche Verbesserung der Ozon- und NO_x-Echtheit aufweisen, ohne dass die Farbausbeute, Nuance oder die Lichtechnheiten negativ beeinflusst werden.

[0040] Die nachfolgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung. Die Temperaturen sind in Celsius-

graden angegeben, Teile sind Gewichtsteile, die Prozentangaben beziehen sich auf Gewichtsprozente, sofern nicht anders vermerkt. Gewichtsteile stehen zu Volumeteilen im Verhältnis von Kilogramm zu Liter.

Herstellungsbeispiele

Beispiel 1:

[0041] In einem 350 ml Sulfierkolben werden 23,2 g SMA® 1000 (Copolymer aus Maleinsäureanhydrid und Styrol der Firma Atofina mit einem mittleren Molekulargewicht von 1500–2000), 80 ml Dimethylformamid und 5 Tropfen Tributylamin auf 85°C erhitzt. Zu dieser Lösung werden 7,4 g 2-[(4-Aminophenyl)sulfonyl]-ethylhydrogensulfat gegeben. Nach 5 Stunden Reaktion bei 85°C wird das Polymer in Ethanol gefällt, filtriert und getrocknet. Man erhält 22 g eines Polymeren enthaltend 50 mol-% wiederkehrende Struktureinheiten der Formel (I), 12,5 mol-% wiederkehrende Struktureinheiten der Formel (II), worin R für einen Rest der Formel (IVh) steht, und 37,5 mol-% wiederkehrende Struktureinheiten der Formel (III).

Beispiel 2:

[0042] In einem 350 ml Sulfierkolben werden 23,2 g SMA® 1000 (Copolymer aus Maleinsäureanhydrid und Styrol der Firma Atofina), 80 ml Dimethylformamid und 5 Tropfen Tributylamin auf 85°C erhitzt. Zu dieser Lösung werden 10,4 g 2-[(4-Aminophenyl)sulfonyl]-ethylhydrogensulfat gegeben. Nach 5 Stunden Reaktion bei 85°C wird das Polymer in Ethanol gefällt, filtriert und getrocknet. Man erhält 21 g eines Polymeren enthaltend 50 mol-% wiederkehrende Struktureinheiten der Formel (I), 17,5 mol-% wiederkehrende Struktureinheiten der Formel (II), worin R für einen Rest der Formel (IVh) steht, und 32,5 mol-% wiederkehrende Struktureinheiten der Formel (III).

Beispiel 3:

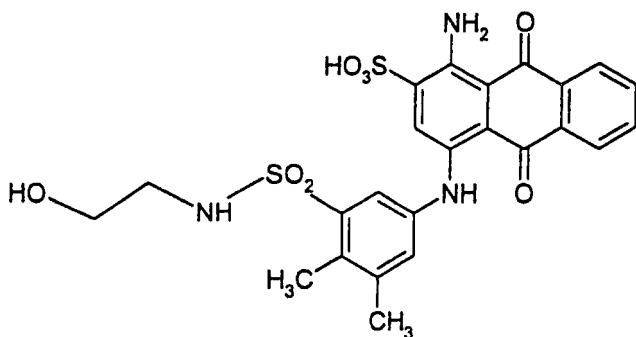
[0043] In einem 350 ml Sulfierkolben werden 23,2 g SMA® 1000 (Copolymer aus Maleinsäureanhydrid und Styrol der Firma Atofina), 80 ml Dimethylformamid und 5 Tropfen Tributylamin auf 85°C erhitzt. Zu dieser Lösung werden 9,4 g 4-Aminobenzoesäure-[2-[2-(sulfoxy)ethyl]sulfonyl]ethylamid gegeben. Nach 5 Stunden Reaktion bei 85°C wird das Polymer in Ethanol gefällt, filtriert und getrocknet. Man erhält 23,1 g eines Polymeren enthaltend 50 mol-% wiederkehrende Struktureinheiten der Formel (I), 12,5 mol-% wiederkehrende Struktureinheiten der Formel (II), worin R für einen Rest der Formel (IVi) steht, und 37,5 mol-% wiederkehrende Struktureinheiten der Formel (III).

Beispiel 4:

[0044] In einem 350 ml Sulfierkolben werden 23,2 g SMA® 1000 (Copolymer aus Maleinsäureanhydrid und Styrol der Firma Atofina), 70 ml Dimethylformamid und 5 Tropfen Tributylamin auf 85°C erhitzt. Zu dieser Lösung werden 4,5 g 4-Aminophenylvinylsulfon gegeben. Nach 5 Stunden Reaktion bei 85°C werden 10 g 1N-NaOH bei Raumtemperatur langsam hinzugegeben. Das Polymer fällt zunächst aus und geht anschließend wieder in Lösung. Nach Zugabe von Wasser fällt das Polymer. Man neutralisiert bis pH 5,0, wobei eine weiße Suspension erhalten wird. Ein Teil des Wasser/DMF-Gemisches wird abdestilliert, und ein Trockengehalt von 20% wird eingestellt. Man erhält 162 g einer klaren Lösung eines Polymeren enthaltend 50 mol-% wiederkehrende Struktureinheiten der Formel (I), 12,5 mol-% wiederkehrende Struktureinheiten der Formel (II), worin R für einen Rest der Formel (IVg) steht, und 37,5 mol-% wiederkehrende Struktureinheiten der Formel (III).

Applikationsbeispiele 1–3

[0045] Aus 0,037 Gew.-Teilen eines Farbstoffs der Formel

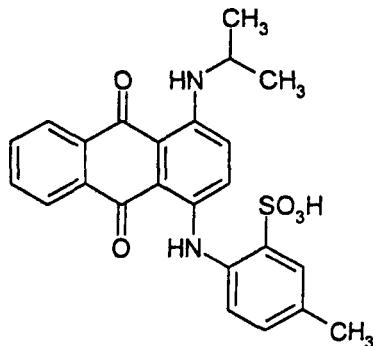


554 Gew.-Teilen Wasser, 15 Gew.-Teilen Pufferlösung pH 6,5 und 0,9 Gew.-Teilen Univadin® PA neu (Egalisiermittel der Firma Ciba SC) wird eine Färbeflotte hergestellt. In dieses Färbebad geht man bei 30°C mit 30 Gew.-Teilen Polyamidteppich (PA 6) ein. Die Temperatur wird gleichmäßig innerhalb von 45 Minuten bis zum Siedepunkt erhöht und man färbt anschließend noch 30 Minuten bei dieser Temperatur. Der blau gefärbte Teppich wird danach gespült. Das gefärbte Teppichgewebe wird in einem frischen Bad aus 560 Gew.-Teilen Wasser, 20 Gew.-Teilen einer 3%igen Polymerlösung aus Beispiel 1 und 15 Gew.-Teilen Pufferlösung pH 4,5 bei einer Temperatur von 75°C 15 Minuten nachbehandelt. Das Teppichgewebe wird anschließend gespült und getrocknet. Die Echtheiten der erhaltenen Färbung werden nach den Prüfvorschriften ISO 105-G03 (Ozonechtheit) bzw. ISO 105-G04 gemessen (NO_x -Echtheit). Im Vergleich mit derselben Färbung, die nicht nachbehandelt wurde, beobachtet man eine deutliche Erhöhung der Ozon- und NO_x -Beständigkeit.

[0046] Verwendet man anstelle der oben erwähnten 20 Gew.-Teile der Polymerlösung aus Beispiel 1 20 Gew.-Teile einer 3%igen Polymerlösung aus Beispiel 2 oder 3, so erhält man ebenfalls eine blaue, ozon- und NO_x -echte Färbung.

Applikationsbeispiele 4–6

[0047] Aus 0,031 Gew.-Teilen eines Farbstoffs der Formel

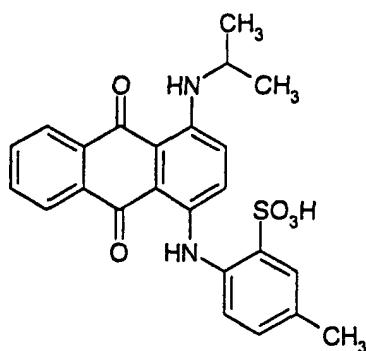


554 Gew.-Teilen Wasser, 20 Gew.-Teilen einer 3%igen Polymerlösung aus Beispiel 1, 15 Gew.-Teilen Pufferlösung pH 5,0 und 0,9 Gew.-Teilen Univadin® PA neu (Egalisiermittel der Firma Ciba SC) wird eine Färbeflotte hergestellt. In dieses Färbebad geht man bei 30°C mit 30 Gew.-Teilen Polyamidteppich (PA 6) ein. Die Temperatur wird gleichmäßig innerhalb von 45 Minuten bis zum Siedepunkt erhöht und man färbt anschließend noch 30 Minuten bei dieser Temperatur. Der blau gefärbte Teppich wird danach gespült und getrocknet. Die Echtheiten der erhaltenen Färbung werden nach den Prüfvorschriften ISO 105-G03 (Ozonechtheit) bzw. ISO 105-G04 gemessen (NO_x -Echtheit). Im Vergleich mit derselben Färbung, die nicht nachbehandelt wurde, beobachtet man eine deutliche Erhöhung der Ozon- und NO_x -Beständigkeit.

[0048] Verwendet man anstelle der oben erwähnten 20 Gew.-Teile der Polymerlösung aus Beispiel 1 20 Gew.-Teile einer 3%igen Polymerlösung aus Beispiel 2 oder 3, so erhält man ebenfalls eine blaue, Ozon- und NO_x -echte Färbung.

Applikationsbeispiele 7–9

[0049] Aus 0,031 Gew.-Teilen eines Farbstoffs der Formel

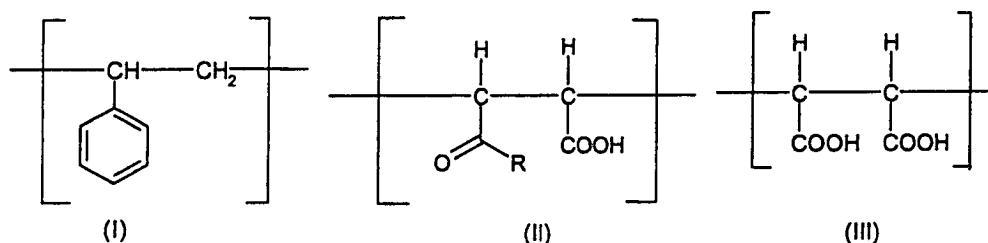


554 Gew.-Teilen Wasser, 20 Gew.-Teilen einer 3%igen Polymerlösung aus Beispiel 1, 15 Gew.-Teilen Pufferlösung pH 7,0 und 2,0 Gew.-Teilen Cibatex® ADN (Säurespender der Firma Ciba SC) wird eine Färbeflotte hergestellt. In dieses Färbebad geht man bei 30°C mit 30 Gew.-Teilen Polyamidteppich (PA 6) ein. Die Temperatur wird gleichmäßig innerhalb von 45 Minuten bis zum Siedepunkt erhöht und man färbt anschließend noch 30 Minuten bei dieser Temperatur. Der blau gefärbte Teppich wird danach gespült und getrocknet. Die Echtheiten der erhaltenen Färbung werden nach den Prüfvorschriften ISO 105-G03 (Ozonechtheit) bzw. ISO 105-G04 gemessen (NO_x -Echtheit). Im Vergleich mit derselben Färbung, die nicht nachbehandelt wurde, beobachtet man eine deutliche Erhöhung der Ozon- und NO_x -Beständigkeit.

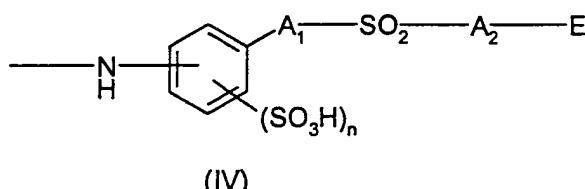
[0050] Verwendet man anstelle der oben erwähnten 20 Gew.-Teile der Polymerlösung aus Beispiel 1 20 Gew.-Teile einer 3%igen Polymerlösung aus Beispiel 2 oder 3, so erhält man ebenfalls eine blaue, ozon- und NO_x -echte Färbung.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Verbesserung der Beständigkeit von Farbstoffen auf natürlichen oder synthetischen Polyamidfasermaterialien gegen Ozon- und NO_x -Einwirkung, **dadurch gekennzeichnet**, dass man das Fasermaterial vor, während oder nach der Färbung mit einer Flotte behandelt, enthaltend ein Terpolymer enthaltend wiederkehrende Struktureinheiten der Formeln (I), (II) und (III)

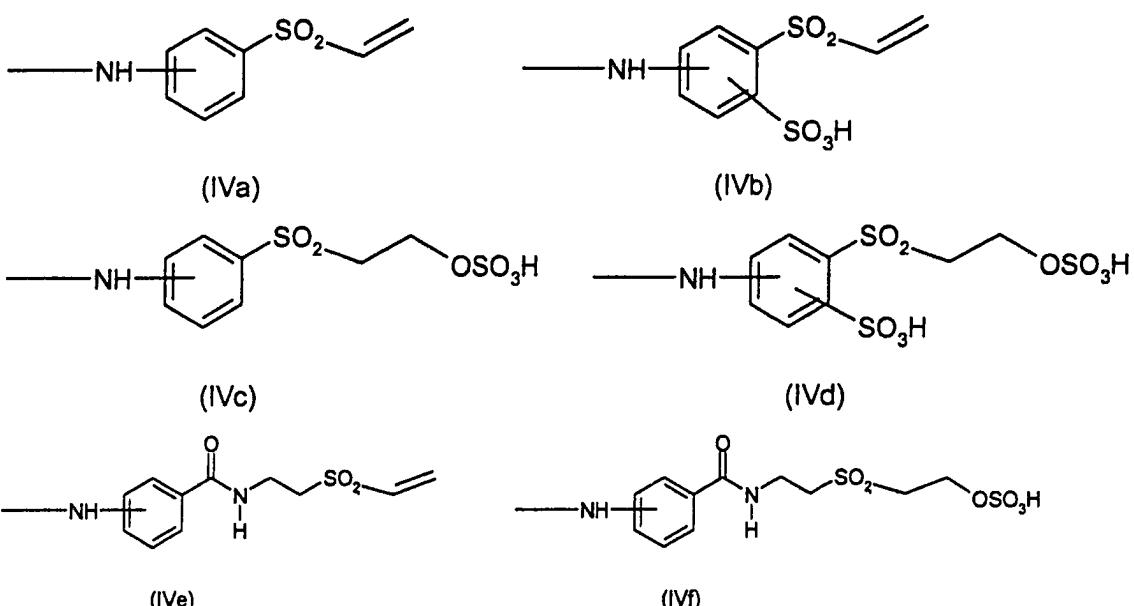


worin R einen Rest der Formel (IV) bedeutet,

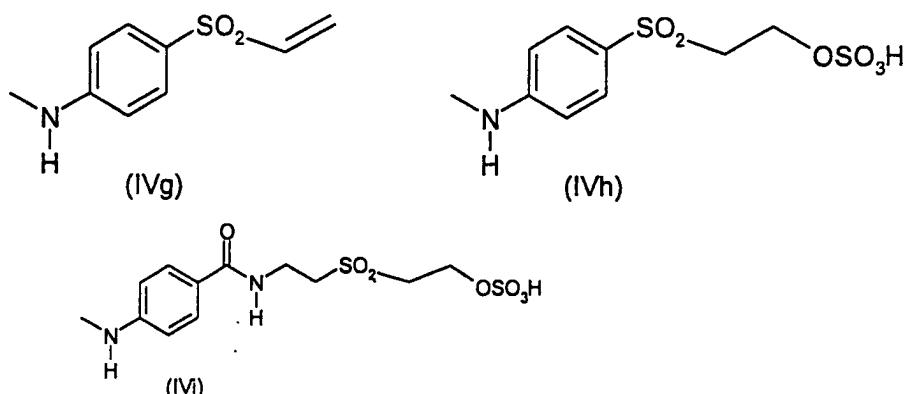


worin A_1 und A_2 unabhängig voneinander für eine direkte Bindung, $C_1\text{-}C_8$ -Alkylen oder $-\text{CO-NH-}C_1\text{-}C_8$ -Alkylen stehen, E Vinyl oder $-\text{OSO}_3\text{H}$ bedeutet und n 0 oder 1 ist.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass ein Terpolymer enthaltend wiederkehrende Struktureinheiten der Formel (II) eingesetzt wird, worin R einen Rest der Formeln (IVa)–(IVf) bedeutet



3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass ein Terpolymer enthaltend wiederkehrende Struktureinheiten der Formel (II) eingesetzt wird, worin R einen Rest der Formeln (IVg)–(IVi) bedeutet



4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Terpolymer 30–70 mol-% wiederkehrende Struktureinheiten der Formel (I), 1–30 mol-% wiederkehrende Struktureinheiten der Formel (II) und 15–50 mol-% wiederkehrende Struktureinheiten der Formel (III) enthält.

5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Terpolymer ein mittleres Molekulargewicht (Gewichtsmittel M_w) von 1000 bis 70000 aufweist.

6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Terpolymer in einer Menge von 0,05 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Polyamidfasermaterials, in der Flotte vorhanden ist

7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man das Fasermaterial während oder nach der Färbung behandelt.

8. Verfahren gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass man die Behandlung mit der das Terpolymer enthaltenden Flotte bei einem pH-Wert von 2 bis 9 durchführt.

9. Verfahren gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass man die Behandlung mit der das Terpolymer enthaltenden Flotte bei einer Temperatur von 50 bis 100°C durchführt.

10. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Behandlung mit der das Terpolymer enthaltenden Flotte nach dem Padding- oder Ausziehverfahren erfolgt.

11. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Fasermaterial um synthetisches Polyamidfasermaterial handelt.

12. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Farbstoffen um Anthrachinonfarbstoffe handelt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen