

①⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

②① Anmeldenummer: **81108415.1**

②② Anmeldetag: **16.10.81**

⑤① Int. Cl.³: **D 06 P 1/642**
D 06 P 1/651, D 06 P 5/02
D 06 P 3/24, D 06 M 13/38
D 06 M 13/50

③① Priorität: **31.10.80 DE 3041153**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
12.05.82 Patentblatt 82/19

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT LI

⑦① Anmelder: **BAYER AG**
Zentralbereich Patente, Marken und Lizenzen
D-5090 Leverkusen 1, Bayerwerk(DE)

⑦② Erfinder: **Preuss, Reinhard, Dr.**
Oderstrasse 55
D-4150 Krefeld 11(DE)

⑦② Erfinder: **Grütze, Joachim, Dr.**
Andreas-Gryphius-Strasse 24
D-5000 Koeln 80(DE)

⑦② Erfinder: **Beck, Ulrich, Dr.**
Weiherstrasse 17
D-5303 Bornheim 3(DE)

⑦② Erfinder: **Pantke, Hellmuth**
Kirchstrasse 29a
D-5653 Leichlingen 1(DE)

⑦② Erfinder: **Vogel, Karl**
Kalscheurer Weg 24
D-5000 Koeln 51(DE)

⑤④ **Verfahren zur Verbesserung der Lichtechtheit von Polyamidfärbungen.**

⑤⑦ Die Lichtechtheit von Polyamidfärbungen läßt sich dadurch verbessern, daß man Polyamidfasermaterialien vor, während oder nach der Färbung mit Kupferkomplexen der Umsetzungsprodukte von Salicylaldehyden mit Aminen (z.B. Cyclohexylamin) oder mit Kupferkomplexen von o-Hydroxybenzophenonen behandelt.

EP 0 051 188 A1

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

5090 Leverkusen, Bayerwerk

Zentralbereich

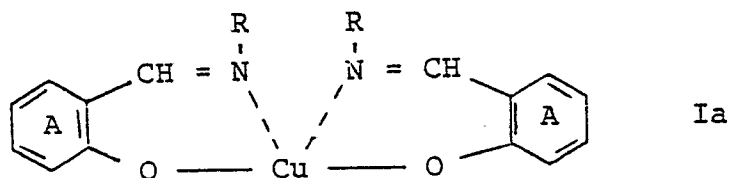
Patente, Marken und Lizenzen My/ABc

Verfahren zur Verbesserung der Lichtechtheit von Polyamidfärbungen

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Polyamidfärbungen mit verbesserter Lichtechtheit, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man das Polyamid vor, während oder nach der Färbung mit
5 Kupferkomplexen, der Umsetzungsprodukte von gegebenenfalls substituierten Salicylaldehyden mit Alkylaminen, aromatischen Diaminen oder Hydrazin (I) und/oder Kupferkomplexen gegebenenfalls substituierter o-Hydroxybenzophenone (II) behandelt.

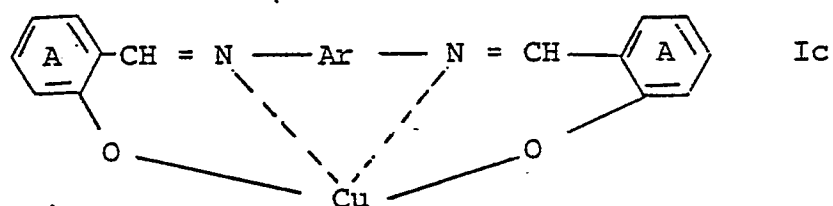
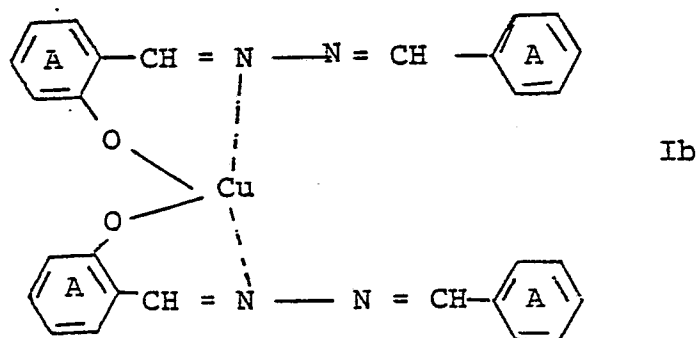
10 Die Verbindungen (I) und (II) werden dabei in Mengen von etwa 0,05 - 2 %, vorzugsweise 0,1 - 0,2 %, bezogen auf das Gewicht des Polyamids eingesetzt. Vorzugsweise erfolgt ein Zusatz zum Färbebad.

Besonders geeignete Verbindungen (I) sind solche der
15 Formeln

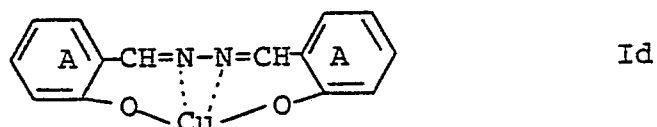


worin

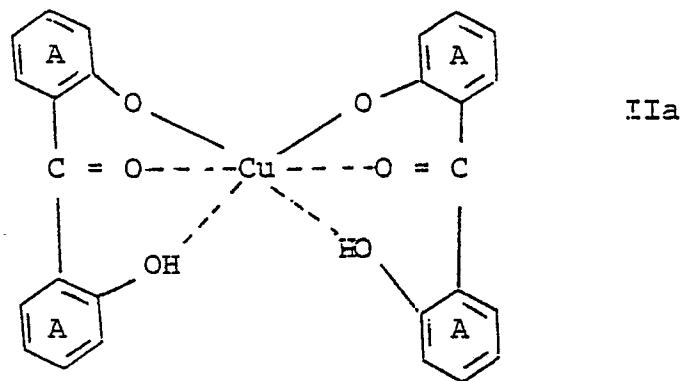
R = C₁-C₁₈-Alkyl oder Cycloalkyl, vorzugsweise
C₄-C₁₀-Alkyl oder Cyclohexyl,



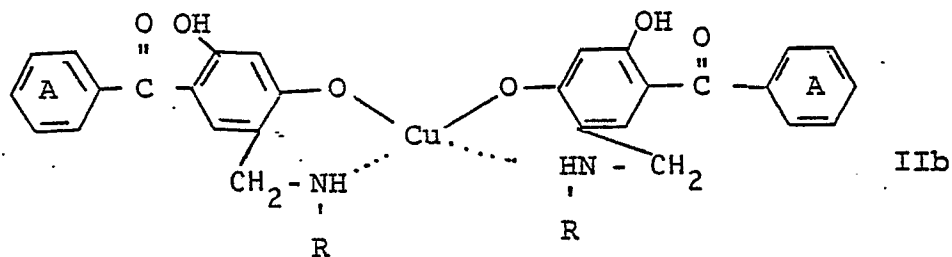
- 5 worin Ar = Arylen, insbesondere gegebenenfalls substituiertes Phenylen-1,4 oder Phenylen-1,2.



Besonders geeignete Verbindungen (II) sind solche der Formeln:



insbesondere die entsprechenden 4,4'-Dialkoxyverbindungen

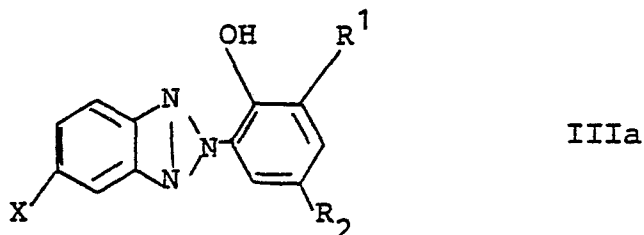


5 worin R = C₁-C₁₈-Alkyl oder Cycloalkyl, insbesondere
C₄-C₁₀-Alkyl oder Cyclohexyl.

Die Ringe A können dabei gegebenenfalls substituiert sein, insbesondere durch Alkyl (C₁-C₄), Cycloalkyl, Alkoxy, insbesondere C₁-C₄-Alkoxy, Halogen und OH, ebenso die Reste Ar.

- 10 Vorzugsweise werden die Verbindungen (I) und (II) in Kombination mit gegebenenfalls weitersubstituierten 2-(2'-Hydroxyphenyl)-benzotriazolen (III), insbesondere solchen der Formel

- 4 -



worin X = H, Cl

R_1, R_2 = H, Alkyl, insbesondere C_1 - C_4 -Alkyl

5 und/oder gegebenenfalls weitersubstituierten 0,0'-Dihydroxybenzophenonen (IV), insbesondere 4,4'-Dialkoxy-2,2'-dihydroxybenzophenonen (IVa) eingesetzt.

Die Verbindungen (III) und (IV) werden dabei in Mengen von 0,5 - 4, vorzugsweise 1 - 2 %, bezogen auf das Gewicht des Polyamids, eingesetzt.

10 Die Verbindungen (I) erhält man in an sich bekannter Weise (vgl. z.B. US-PS 3.361.710) durch Umsetzung der entsprechenden Ausgangsverbindungen mit - bevorzugt stöchiometrischen Mengen - eines Kupfersalzes, insbesondere eines Salzes einer Mineralsäure wie Kupfer-II-chlorid in vorzugsweise alkoholischen oder wäßrig-alkoholischen Medium.

Unter Polyamid wird natürliches und synthetisches Polyamid verstanden.

20 Die Färbungen können in herkömmlicher Weise sowohl mit Metallkomplexfarbstoffen als auch mit Säurefarbstoffen erzeugt werden.

Als Metallkomplexfarbstoffe werden die bekannten Typen, insbesondere die 1:2-Chrom- oder 1:2-Kobaltkomplexe von Le A 20 577

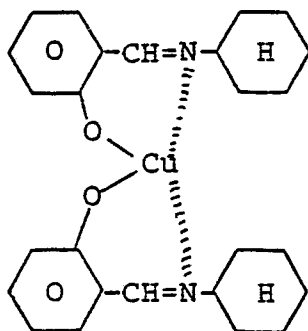
Mono- oder Disazofarbstoffen eingesetzt, die in der Literatur in großer Zahl beschrieben sind. Die Farbstoffe können insbesondere auch 1-2 Sulfogruppen enthalten.

- 5 Geeignete Säurefarbstoffe sind handelsübliche Typen, die vorzugsweise in Kombination mit den Metallkomplexfarbstoffen eingesetzt werden.

Die Verbindungen I und II kommen - sofern sie nicht wasserlöslich sind - selbstverständlich in fein verteilter Form,
10 wie sie durch Mahlung in Gegenwart üblicher Dispergiermittel erhalten wird, zum Einsatz.

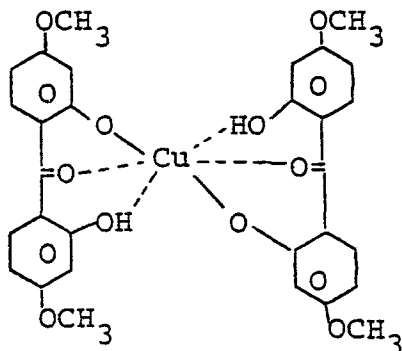
1) Herstellungsbeispiele

a) Herstellung einer Verbindung der Formel



5 568 g Cyclohexylamin, 683 g Salicylaldehyd und
 2,5 l Toluol werden am Wasserabscheider unter
 Stickstoff am Rückfluß gehalten, bis kein Wasser
 mehr abgeschieden wird. Das Toluol wird unter
 reduziertem Druck abdestilliert. Der Rückstand
 wird mit einer Lösung aus 196 g Natriumhydroxyd
 10 und 2 l Methanol versetzt und 30 Min. zum Sieden
 erhitzt. Dann werden 448 g Kupfer-II-chloriddi-
 hydrat gelöst in 2 l Methanol rasch unter
 Rühren zugetropft. Nach 30 Min. Rückfluß wird
 abgesaugt. Das Produkt kann aus DMF umkristalli-
 15 siert werden. Man erhält braune Kristalle vom
 Schmelzpunkt 165-168°C.

b) Herstellung der Verbindung der Formel



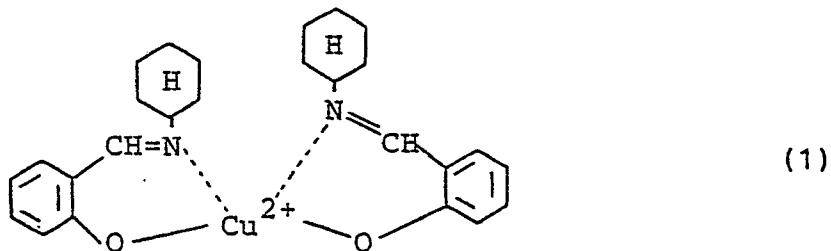
1100 g 4,4'-Dimethoxy-2,2'-dihydroxybenzophenon
220 g Natriummethylat und 5 l Ethanol werden
3 h auf Rückflußtemperatur gehalten.

5 Dann werden 340 g Kupfer-II-chloriddihydrat in
3 l Ethanol gelöst unter Rühren zugegeben. Nach
4-stündigem Kochen am Rückfluß werden 5 l Etha-
nol abdestilliert. Der Rückstand wird mit Iso-
propanol ausgekocht und heiß abgesaugt. Man er-
10 hält grün-braune Kristalle mit einem Schmelz-
intervall von 270-280°C.

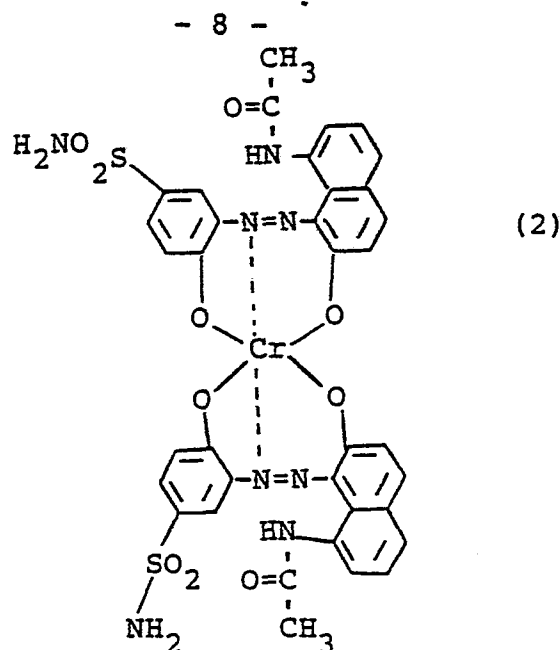
2) Applikationsbeispiele

a₁) Auszieh-Verfahren

15 100 g Polyamid-6-Fasern werden in 2000 ml einer
wäßrigen Färbeflotte eingetragen, die 0,1 g
des Kupferkomplexes der Formel



und 0,5 g des Metallkomplex-Farbstoffes der
Formel

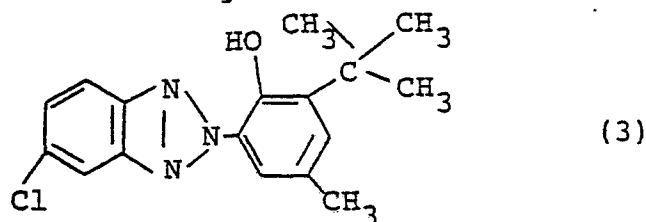


enthält. Durch Zusatz von Essigsäure wird ein pH-Wert von 6 eingestellt. Dann wird die Temperatur der Flotte bei gelegentlichem Umrühren langsam erhöht. Es wird 1 Stunde bei 98°C gefärbt.

Danach wird die Ware dem Färbebad entnommen und gründlich gespült.

Die so hergestellte Färbung zeigt eine verbesserte Lichtechtheit gegenüber der nicht mit (1) behandelten Färbung.

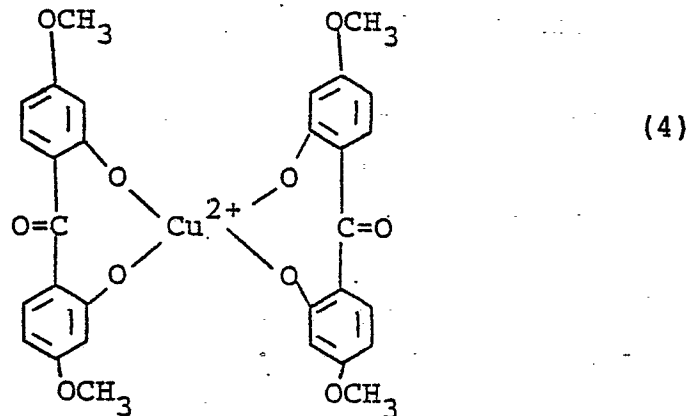
Eine weitere Verbesserung der Lichtechtheit wird erreicht, wenn zusätzlich zu (1) noch 1,0 g der Verbindung der Formel



dem Färbebad zugesetzt werden.

Die Färbung kann auch unter HT-Bedingungen, d.h. bei Temperaturen von 110-130°C im Autoklaven, durchgeführt werden.

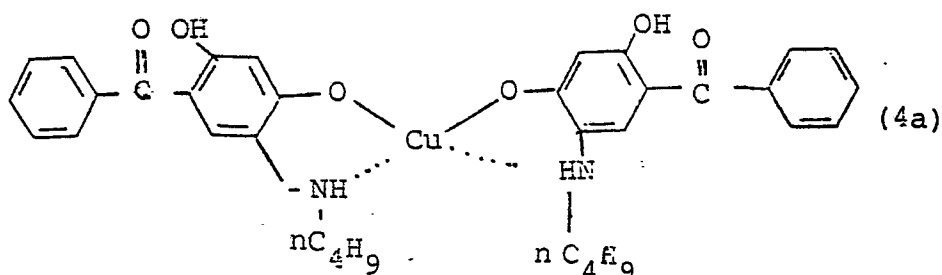
Ähnliche Effekte der Lichtechtheitsverbesserung von Färbungen auf Polyamid erhält man, wenn unter den angegebenen Applikationsbedingungen an Stelle von (1) der Kupfer-Komplex der Formel



eingesetzt wird.

Eine weitere Verbesserung der Lichtechtheit tritt ein, wenn zusätzlich zu Substanz (4) die Verbindung (3) zu dem Färbebad gegeben wird.

Eine ähnliche Verbesserung der Lichtechtheit wird erreicht, wenn die Färbeflotte anstelle von Verbindung (1) den Kupferkomplex (4) oder (4a) enthält.



a₂) Foulard-Verfahren

100 g eines Polyamid-6-Gewebes werden in 2000 ml einer wäßrigen Färbeflotte gegeben, die 0,5 g des Metallkomplex-Farbstoffes der Formel (2) enthält. Es wird in üblicher Weise bei 98°C und pH 6 gefärbt. Nach dem Spülen wird getrocknet und das Polyamidgewebe auf einem Foulard mit einer Flotte imprägniert; die pro Liter Wasser 1 g der Verbindung (1) in dispergierter Form enthält.

Der Druck der Foulard-Walzen ist so eingestellt, daß das imprägnierte Polyamid im feuchten Zustand sein Trockengewicht verdoppelt.

Nach dem Imprägnier-Vorgang wird bei 180°C 30 Sekunden getrocknet und fixiert.

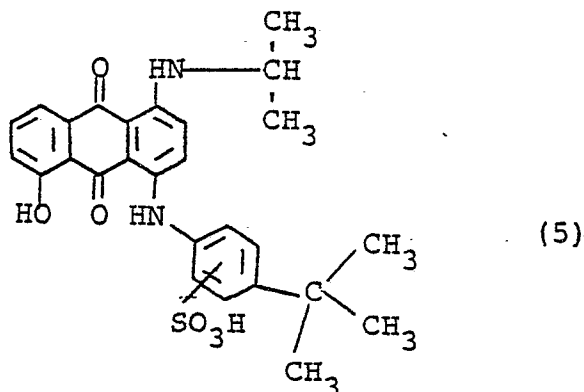
Die so behandelte Färbung zeigt gegenüber der nicht behandelten Färbung eine verbesserte Lichtechtheit.

Eine weitere Verbesserung der Lichtechtheit kann erreicht werden, wenn eine Imprägnierflotte verwendet wird, die zusätzlich zu (1) noch 10,0 g der Verbindung (3) enthält.

Eine ähnliche Verbesserung der Lichtechtheit wird erreicht, wenn die Klotzflotte anstelle von Verbindung (1) den Kupferkomplex (4) enthält.

b) Säurefarbstoffe

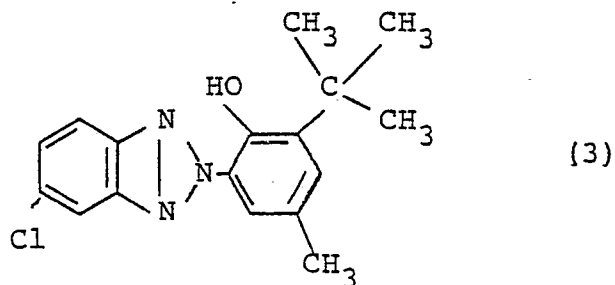
100 g Polyamid-6-fasern werden in 200 ml einer wäßrigen Färbeflotte gegeben, die 0,1 g der Verbindung (1) und 0,5 g des Farbstoffs der Formel



enthält. Man stellt auf pH 6 ein und färbt 1 Stunde bei 98°C.

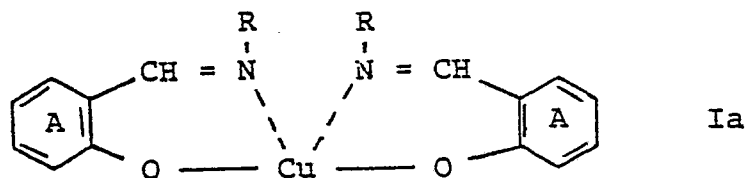
Die so hergestellte Färbung zeigt eine verbesserte Lichtechtheit gegenüber der nicht mit (1) behandelten Färbung.

Eine weitere Verbesserung der Lichtechtheit wird erreicht, wenn zusätzlich zu (1) noch 1,0 g der Verbindung (3) die Flotte gegeben werden.



Patentansprüche

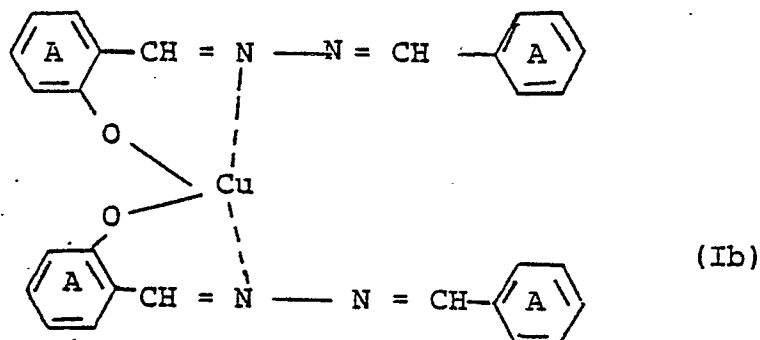
- 1) Verfahren zur Verbesserung der Lichtechtheit von Polyamidfärbungen, dadurch gekennzeichnet, daß man Polyamidfasermaterialien vor, während oder nach der Färbung mit Kupferkomplexen der Umsetzungsprodukte von gegebenenfalls substituierten Salicylaldehyden mit Alkylaminen, aromatischen Diaminen oder Hydrazin (I) und/oder Kupferkomplexen gegebenenfalls substituierter o-Hydroxybenzophenone (II) behandelt.
- 2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Kupferkomplexe dem Färbebad zusetzt.
- 3) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man 0,05-2 % bezogen auf das Fasergewicht der Kupferkomplexe einsetzt.
- 4) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Kupferkomplexe solche der Formel



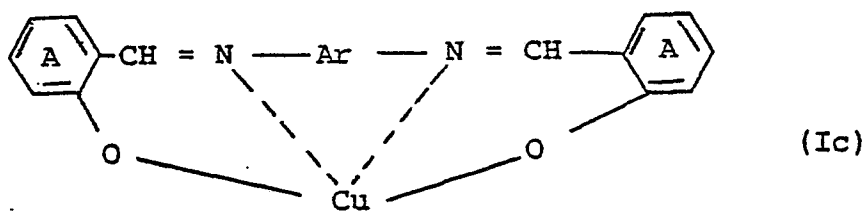
worin R = C₁-C₁₈-Alkyl oder Cycloalkyl bedeutet,

einsetzt.

- 5) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß man als Kupferkomplexe solche der Formeln



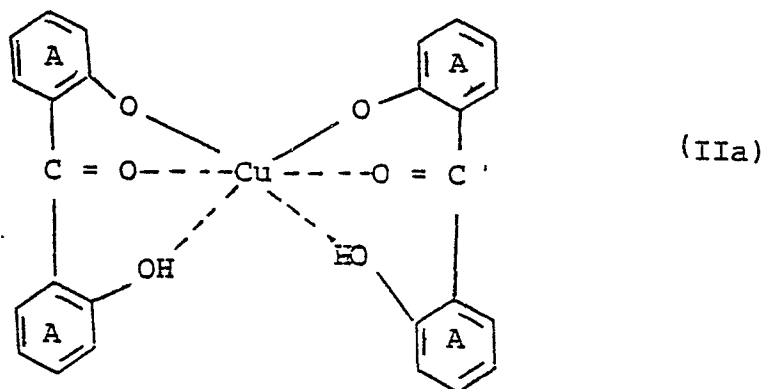
oder

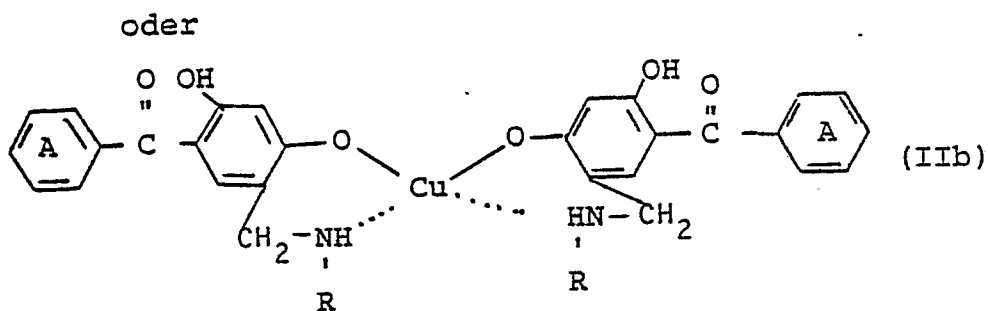


worin Ar = gegebenenfalls substituiertes
Phenylen-1,4 oder Phenylen-1,2 bedeutet,

einsetzt.

- 6) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß man als Kupferkomplexe solche der Formel





worin R = C₁-C₁₈-Alkyl oder Cycloalkyl und die Ringe A gegebenenfalls weitere Substituenten tragen,

5

einsetzt.

- 7) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Kupfer-Komplexe in Kombination mit 2-(2'-Hydroxyphenyl)-benzotriazolen einsetzt.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0051188

Nummer der Anmeldung

EP 81 10 8415

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
	<u>GB - A - 1 392 953 (I.C.I.)</u> * Beispiele 1-6; Seite 1, Zeile 42 - Seite 2, Zeile 14 * --	1,3-5	D 06 P 1/642 1/651 5/02 3/24 D 06 M 13/38 13/50
	<u>US. - A - 3 363 969 (J.A. BROOKS)</u> * Ansprüche 1,8; Spalte 1, Zeile 25 - Spalte 2, Zeile 60; Beispiele I,IV,VI,VII; Spalte 6, Zeile 71 - Spalte 8, Zeile 40 * --	1,7	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 81, Nr. 26, 30. Dezember 1974, Seite 95, Nr. 171216b Columbus, Ohio, U.S.A. & JP - A - 74 03469 (TEIJIN LTD.) 26-01-1974 * Zusammenfassung * --	1,6,7	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.) D 06 P 1/642 1/651 1/673 5/02 5/04 5/10 3/24 3/06 D 06 M 13/38 13/50
A	<u>US. - A - 3 203 752 (W.P. MILLS et al.)</u> * Spalte 1, Zeilen 58-66; Beispiele 10,15 * --	4,5	
A	<u>DE - A - 2 625 386 (M. REMBOLD)</u> * Insgesamt * --	1	KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument
A	<u>GB - A - 1 321 645 (I.C.I.)</u> * Insgesamt * -- ./.	4,5	&: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
☒ Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag	Abschlußdatum der Recherche 03-02-1982	Prüfer DEKEIREL	



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0051188

Nummer der Anmeldung

EP 81 10 8415

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl. 3)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
A	AMERICAN DYESTUFF REPORTER, Band 50, Nr. 16, 7. August 1961, Seiten 583-588 New York, U.S.A. A.F. STROBEL: "Improvement of lightfastness of dyeings on synthetic fibers by ultraviolet absorbers. Part I." * Insgesamt *	1	
	--		
A	AMERICAN DYESTUFF REPORTER, Band 51, Nr. 3, 5. Februar 1962, Seiten 99-104 New York, U.S.A. A.F. STROBEL: "Improvement of lightfastness of dyeings on synthetic fibers by ultraviolet absorbers. Part II" * Insgesamt *	1	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 3)
	--		
DA	<u>US - A - 3 361 710</u> (A.K. SPARKS) * Insgesamt *	4,5	
