

①⑨



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

①①

Veröffentlichungsnummer: **0 252 386**
B1

①②

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

④⑤

Veröffentlichungstag der Patentschrift:
13.12.89

②①

Anmeldenummer: **87109228.4**

②②

Anmeldetag: **26.06.87**

⑤①

Int. Cl.⁴: **D06P 1/673, D06P 1/64,
D06P 1/62, D06P 5/02,
D06M 13/50
// D06P3/06**

⑤④

Verfahren zur Verbesserung der Lichtechtheit von Polyamidfärbungen.

③①

Priorität: **08.07.86 DE 3622864**

④③

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
13.01.88 Patentblatt 88/2

④⑤

Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
13.12.89 Patentblatt 89/50

⑧④

Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE ES FR GB IT LI

⑤⑥

Entgegenhaltungen:

EP-A- 0 162 811

EP-A- 0 181 836

DE-B- 1 264 388

GB-A- 689 629

US-A- 3 226 178

**CHEMICAL ABSTRACTS, Band 96, Nr. 16, April 1982,
Seite 88, Zusammenfassung Nr. 124453b, Columbus,
Ohio, US; & JP-A-82 05 987 (SAND K.K.) 12-01-1982
CHEMICAL ABSTRACTS, Band 101, Nr. 20,
November 1984, Seiten 107-108, Zusammenfassung
Nr. 173255u, Columbus, Ohio, US; &
JP-A-59 53 564 (DAINIPPON TORYO CO.,
LTD) 28-03-1984
Lehrbuch der organischen Chemie von Prof.Dr.Hans
Beyer, Seiten 400+401 (1967).**

⑦③

Patentinhaber: **BAYER AG,
D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)**

⑦②

Erfinder: **Scholl, Thomas, Dr., Witzfeldstrasse 47a,
D-4005 Meerbusch 1(DE)
Erfinder: Heise, Klaus-Peter, Dr., Am Gartenfeld 74,
D-5068 Odenthal(DE)
Erfinder: Ehlert, Hans-Albert, Dipl.-Ing.,
Walter-Flex-Strasse 24, D-5090 Leverkusen 1(DE)**

EP 0 252 386 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

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Lichtechtheitsverbesserung von Färbungen auf Polyamidfasermaterialien, insbesondere Textilmaterialien für den Automobilsektor, mit Hilfe von Kupferverbindungen.

An die Lichtechtheit von Sitzbezügen, Teppichen und anderen Auskleidungsstoffen für Kraftfahrzeuge werden bekanntlich allerhöchste Ansprüche gestellt, die mit zahlreichen im Handel befindlichen Farbstoffen allein nicht befriedigt werden können.

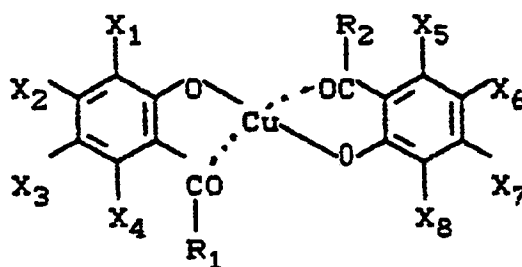
Neben der "normalen" Lichtechtheit gemäß DIN 54 003 und 54 004 wird nämlich auch eine hohe Lichtechtheit bei starker Wärmeeinwirkung verlangt, wie sie neuerdings durch Heißbelichtung gemäß DIN 75 202 (Entwurf) bestimmt wird.

Zur Erfüllung dieser Norm sind daher bereits neben zahlreichen anderen Lichtechtheitsverbesserungsmitteln diverse Kupferverbindungen, so etwa Komplexverbindungen von Schiff'schen Basen, o-Hydroxybenzophenonen und Oximen (vgl. EP-A 51 188 und 113 856), vorgeschlagen worden.

Dennoch konnten diese Hilfsmittel bisher nicht voll den hohen Anforderungen der Automobilhersteller gerecht werden, da die erzielten Effekte nicht ganz ausreichen. Einige der Hilfsmittel besitzen darüber hinaus eine unerwünschte Eigenfarbe und/oder sind wegen ihrer aufwendigen Herstellungsweise verhältnismäßig teuer.

Besonders nachteilig ist schließlich die Tatsache, daß die Wirkung der vorstehend genannten Substanzklassen bei höheren Konzentrationen abnimmt, so daß deren Anwendungsmöglichkeiten limitiert sind.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß man weitgehend ohne diese Nachteile zu sehr lichtechten Färbungen gelangt, wenn man als Hilfsmittel 1:2-Kupferkomplexe der Formel



verwendet, worin

R_1 und R_2 unabhängig voneinander H, OH oder OW und

X_1 – X_8 unabhängig voneinander H, W, OH, Halogen, CN, NH_2 , NVW, SO_3H , COOH, COOW, CONVW oder $CONH_2$ bedeuten und zwei benachbarte Reste

X_1 – X_8 auch gemeinsam die restlichen Glieder eines ankondensierten Benzolringes bilden können,

wobei

W für C_1 – C_{18} -Alkyl und

V für W oder H stehen,

mit der Maßgabe, daß die vorstehend für X_1 – X_8 genannten Substituenten 2. Ordnung maximal 2fach in einem Benzolrest auftreten.

Geeignete Halogenatome sind F, Br und vor allem Cl. Geeignete Alkylreste sind geradkettig oder verzweigt und gegebenenfalls ungesättigt.

Die genannten Säuregruppen können auch in Salzform vorliegen.

Bevorzugte Verbindungen der Formel I sind symmetrische Typen.

Besonders bevorzugt sind solche der Formel I, worin X_3 und X_6 für C_1 – C_{10} -Alkyl oder Chlor stehen sowie solche dieser Formel, worin X_2 und X_7 für OH stehen, wobei die übrigen X-Reste Wasserstoff bedeuten.

Ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel I mit den vorstehend genannten allgemeinen und bevorzugten Bedeutungen worin R_1 und R_2 = OH bedeuten.

Beispiele der erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen sind 1:2-Komplexe des Kupfers mit

- a) Salicylsäure
- b) 5-Methylsalicylsäure (p-Kresotinsäure)
- c) 5-tert.-Butylsalicylsäure
- d) 5-Chlorsalicylsäure
- 5 e) 5-tert.-Octylsalicylsäure
- f) 2,4-Dihydroxybenzoesäure (β -Resourcylsaure)
- g) 2-Hydroxynaphthalin-1-carbonsäure (2-Hydroxy-1-naphthoesäure)
- h) 4-Hydroxy-1,3-benzoldicarbonsäure (4-Hydroxy-isophthalsäure)
- i) Salicylaldehyd
- 10 j) 5-Chlorsalicylaldehyd
- k) 3-Methoxysalicylaldehyd.

Die erfindungsgemäßen Kupfer-Komplexe können auch aus Mischungen aromatischer o-Hydroxycarbonsäuren erhalten werden. Die Einsatzmenge beträgt 0,01 bis 3, vorzugsweise 0,05 bis 0,2 Gew.-% (bezogen auf Polyamid).

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Cu-Komplexe erfolgt in an sich bekannter Weise durch Umsetzung von Alkalisalzen von aromatischen o-Hydroxycarbonsäuren in wäßrigem Medium, mit einem Kupfer-II-Salz, wie z.B. CuCl_2 , $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ oder $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$.

1:2 Cu-Komplexe der Salicylsäure sind z.B. in Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie 8. Auflage, Verlag Chemie Weinheim 1961, System-Nr. 60, Seite 800-804 beschrieben.

Die Färbungen auf Polyamidfasern können in herkömmlicher Weise sowohl mit Azo-Metallkomplexfarbstoffen und Anthrachinon-Farbstoffen als auch mit Säurefarbstoffen erzeugt werden. Bevorzugt sind die Metallkomplexfarbstoffe, insbesondere die 1:2-Chrom- oder 1:2-Kobalt-Komplexe von Azoverbindungen, die in der Literatur in großer Zahl beschrieben und im Handel erhältlich sind. Diese Farbstoffe können auch 1 bis 2 Sulfogruppen enthalten.

Die Behandlung der Polyamidmaterialien mit den erfindungsgemäß zu verwendenden Kupferverbindungen kann vor, während oder nach, bevorzugt während der Färbung, erfolgen.

Die im Normalfall separat hergestellten Kupferverbindungen kommen, sofern sie nicht wasserlöslich sind, in fein verteilter Form, wie sie durch Mahlung in Gegenwart üblicher Dispergiermittel erhalten wird, zum Einsatz.

Gemäß einer speziellen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird dieses gewissermaßen im "Eintopf" durchgeführt, indem man die Fasermaterialien nicht direkt mit den in fester Form isolierten Kupferverbindungen behandelt, sondern - prinzipiell in beliebiger Reihenfolge - in situ aus den entsprechenden Ausgangsmaterialien auf der Faser erzeugt.

Bei dieser Variante werden die Fasern zunächst mit einer Färbeflotte, die außer dem Farbstoff und gegebenenfalls üblichen Färbereihilfsmitteln die metallfreien Verbindungen der Formel I enthält, gefärbt und anschließend mit einer Kupfer-II-Salz-Lösung nachbehandelt. Vorzugsweise werden die Verbindungen der Formel I ohne irgendwelche Co-Katalysatoren eingesetzt. Die mit den erfindungsgemäß zu verwendenden Kupferkomplexen erhältlichen Färbungen zeichnen sich durch eine hohe Beständigkeit gegen Heißlichtbestrahlung gemäß DIN 75 202 aus, wobei auch bei höherer Dosierung dieser Hilfsmittel keine Verfärbung der Faser eintritt.

Aus der DE-A-2 000 688 sind zwar auch bereits Salicylsäurederivate als Färbereihilfsmittel bekannt. Jedoch werden diese Verbindungen dort für einen völlig anderen Zweck, nämlich zur Vermeidung des sogenannten Catalytic-Fading-Effekten, eingesetzt.

Auch wurde nicht erkannt, daß gerade die Cu-Komplexe eine herausragende lichtecheitsverbessernde Wirkung besitzen und von diesen im besonderen die 1:2-Komplexe. 1:1-Komplexe erreichen über-raschenderweise nicht den Stand der Technik. Andere Metallsalze aromatischer Hydroxycarbonsäuren wirken noch viel schwächer.

In den nachfolgenden Beispielen bedeuten "Teile" Gewichtsteile.

50 Beispiel 1

Herstellung von Disalicylat-Kupfer 138 g Salicylsäure werden in 500 ml Wasser unter Zugabe von 100 g 40 %iger NaOH gelöst. Anschließend tropft man bei 50°C eine Lösung von 125 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in 350 ml H_2O hinzu und rührt 1 Stunde bei 50°C nach. Nach dem Abfiltrieren erhält man 160 g Kupferkomplex als grüne Kristalle mit einem Cu-Gehalt von 18 %.

Beispiel 2

60 Di-p-tert.-butylsalicylat-Kupfer werden aus 2 Mol 5-tert.-Butylsalicylsäure, 2 Mol NaOH und 1 Mol $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ nach dem Verfahren von Beispiel 1 als grüne Kristalle mit einem Cu-Gehalt von 14 % erhalten.

Beispiel 3

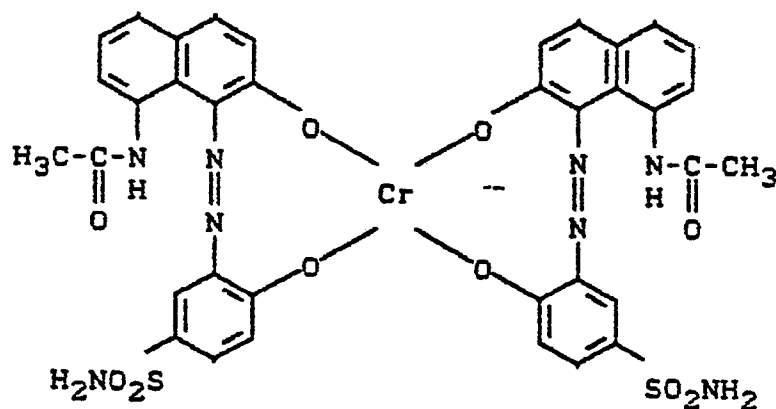
Disalicylat-Kupfer-5,5'-disulfonsäure-Na-Salz 234 g 2-Hydroxybenzoesäure-5-sulfonsäure und 80 g NaOH werden in 620 g Wasser aufgelöst. Dann tropft man eine Lösung von 125 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in 350 ml Wasser hinzu und erhitzt 1 Stunde auf 50°C . Man erhält eine dunkelgrüne, ca. 22 %ige wäßrige Lösung von Disalicylat-Kupfer-5,5'-disulfonsäure-Na-Salz, die in dieser Form zur Stabilisierung von Polyamid-Färbungen eingesetzt werden kann.

Beispiel 4

61 g Salicylaldehyd und 20 g NaOH werden zu 350 ml Wasser gelöst und bei Raumtemperatur mit einer Lösung von 62,5 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in 175 ml Wasser versetzt. Nach Absaugen und Trocknen erhält man ca. 70 g grüne Kristalle mit einem Cu-Gehalt von 18,4 %.

Beispiel 5

100 Teile Polyamid-6-Fasermaterial werden in 2.000 Teile wäßrige Färbeflotte eingetragen die 0,08 Teile des Kupfer-Komplexes des Herstellungsbeispiels 1 und 0,15 Teile des Farbstoffes der Formel



erhält. Durch Zugabe von Mono- und Dinatriumphosphat wird ein pH-Wert von 8 eingestellt. Dann wird die Flottentemperatur unter Bewegung des Färbegutes langsam auf 98 bis 100°C erhöht und 60 Minuten bei dieser Temperatur belassen.

Anschließend wird die Färbung dem Färbegrad entnommen, gespült und getrocknet.

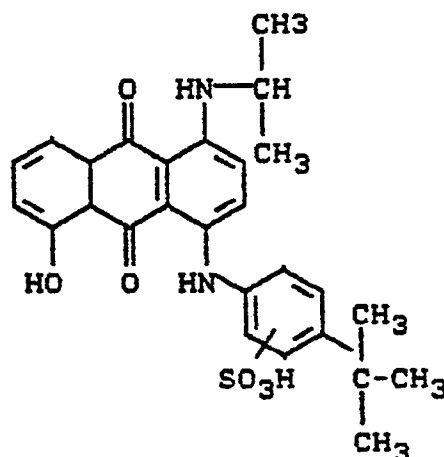
Die Färbung wird zusammen mit einer ohne den genannten Kupferkomplex hergestellten Vergleichsfärbung gemäß dem Entwurf DIN 75 202 einer Heißbelichtung ausgesetzt. Die so hergestellte Färbung zeigt eine ausgezeichnete Lichtechtheit.

Beispiel 6

Eine gleichgute Verbesserung der Beständigkeit gegenüber Heißbelichtung erhält man, wenn die Flotte nicht auf pH 8, sondern mit Mononatriumphosphat und Essigsäure auf pH 5,5 eingestellt wird.

Beispiel 7

100 Teile Polyamid-6-Material werden in 2.000 Teile wäßriger Färbeflotte eingetragen, die 0,15 Teile des in Beispiel 1 beschriebenen Kupferkomplexes und 0,15 Teile des Farbstoffes der Formel



enthalten.

Die Farbeflotte wird auf pH 5,5 unter Zuhilfenahme eines Puffergemisches aus Monoatriumphosphat und Essigsäure eingestellt. Man behandelt eine Stunde bei 98 bis 100°C, spült und trocknet.

Die so hergestellte Färbung zeigt eine deutlich bessere Lichtechtheit als eine ohne den genannten Kupferkomplex hergestellt.

Beispiel 8

Werden die nach den Beispielen 5 bis 7 hergestellten Färbungen anschließend bei 180°C während 30 sec. thermofixiert, so bleibt die Lichtechtheitsverbesserung voll erhalten.

Beispiel 9

Werden die nach den Beispielen 5 bis 7 hergestellten Färbungen bei pH 8 bzw. bei pH 5,5 eingestellt mit den entsprechenden Puffermischungen, während 30 Minuten bei 98 bis 100°C in wäßrigem Medium behandelt, bleibt die Lichtechtheitsverbesserung voll erhalten.

Beispiel 10

Bei den nach den Beispielen 5 bis 7 hergestellten Färbung ist der Farbton gegenüber den ohne den genannten Kupferkomplex hergestellten Färbungen praktisch nicht beeinflusst, im Gegensatz zu den in EP-A-51 188, Applikationsbeispiel 2a und EP-A-113 856, Applikationsbeispielen 1a und 2 aufgeführten Färbungen.

Wird wie in den Beispielen 5 bis 7 beschrieben verfahren, jedoch die in Herstellungsbeispiel 2 beschriebene Kupferverbindung verwendet, erhält man sowohl bei pH 8 als auch bei pH 5,5 eine deutliche Verbesserung der Heißlichtechtheit.

Beispiel 11 (Vergleichsbeispiel)

Wird wie in den Beispielen 5 bis 7 beschrieben verfahren, jedoch der literaturbekannte 1:1-Kupersalicylat-Komplex verwendet wird sowohl bei pH 8 als auch bei pH 5,5 der Farbeflotte nur eine geringe Verbesserung der Heißlichtechtheit erzielt.

Beispiel 12

Eine in bekannter Weise aus langer Flotte hergestellte Polyamid-6-Färbung mit dem Farbstoff "Acid Yellow 151" (C.I. 14906) wird nach Fertigstellung und Trocknen wie folgt behandelt:

Die Färbung wird mit 0,7 g/l einer 20 %igen wäßrigen Dispersion des in Beispiel 1 beschriebenen Kupferkomplexes auf dem Foulard imprägniert. Die Naßgewichtszunahme beträgt 70 %.

Nach dem Imprägnieren wird bei 120°C getrocknet und anschließend während 30 sec. bei 180°C thermofixiert.

Die so behandelte Färbung hat, nach Entwurf DIN 75 202 belichtet, eine deutlich bessere Lichtechtheit gegenüber der unbehandelten Färbung.

Beispiel 13

Setzt man dem Färbebad gemäß Beispielen 5 bis 7 bzw. dem Imprägnierbad aus dem Beispiel 12 anstelle des Kupferkomplexes, aus dem Herstellungsbeispiel 1 Kupfersulfat und Natriumsalicylat im Molverhältnis 1:1,8 bis 1:3 ein, so wird auch dann eine Verbesserung der Lichtechtheit erzielt.

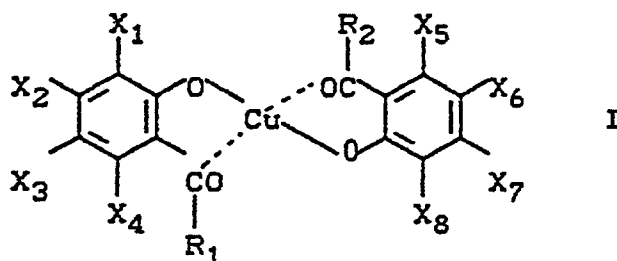
Beispiel 14 (Vergleichsbeispiel)

Wird wie in den Beispielen 5 bis 7 beschrieben gefärbt, jedoch anstelle des Kupfer-Komplexes aus Beispiel 1 der entsprechende Nickel- oder Zink-Komplex mit 0,1 % bezogen auf das Fasergewicht verwendet, so erhält man weder bei pH 5,5 noch bei pH 8 der Färbeflotte eine Lichtechtheitsverbesserung.

Die Färbungen verhalten sich so, als sei kein Lichtschutzmittel der Färbeflotte zugesetzt worden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Verbesserung der Lichtechtheit von Färbungen auf Polyamid-Fasermaterialien durch Verwendung von Kupferverbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß man als Kupferverbindungen die 1:2-Komplexe von aromatischen Hydroxycarbonylverbindungen der Formel (I)



einsetzt, worin R₁ und R₂ unabhängig voneinander H, OH oder OW und X₁-X₈ unabhängig voneinander H, W, OH, Halogen, CN, NH₂, NVW, SO₃H, COOH, COOW, CONVW oder CONH₂ bedeuten und zwei benachbarte Reste X₁-X₈ auch gemeinsam die restlichen Glieder eines ankondensierten Benzolringes bilden können, wobei

W für C₁-C₁₈-Alkyl und

V für W oder H stehen,

mit der Maßgabe, daß die vorstehend für X₁-X₈ genannten Substituenten 2. Ordnung maximal 2fach in einem Benzolrest auftreten.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man 0,01 bis 3 % (bezogen auf das Fasergewicht) der Kupferverbindung verwendet.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die 1:2-Kupferverbindungen der Salicylsäure, 5-Methylsalicylsäure, 5-tert.-Butylsalicylsäure, 5-Chlorsalicylsäure oder Naphthoesäure verwendet.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die 1:2-Kupferverbindung des Salicylaldehyds oder 5-Chlorsalicylaldehyds verwendet.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die 1:2-Kupferverbindung der Salicylsäure verwendet.

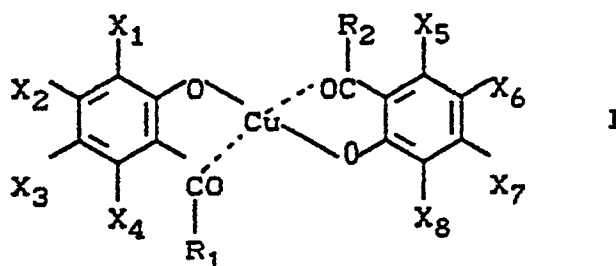
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Kupferverbindungen dem Färbebad zusetzt.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Polyamidfärbungen von Metallkomplexfarbstoffen verbessert.

8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Färbungen von synthetischen Polyamiden verbessert.

Revendications

1. Procédé en vue d'améliorer la solidité à la lumière de teintures appliquées sur des matières constituées de fibres en polyamide, ce procédé faisant appel à des composés de cuivre et étant caractérisé en ce que l'on utilise comme composés de cuivre les complexes 1:2 de composés hydroxycarbonyle aromatiques de formule (I)



dans laquelle R¹ et R² représentent chacun, indépendamment l'un de l'autre, H, OH, ou OW, tandis que X₁-X₈ représentent chacun, indépendamment l'un de l'autre, H, W, OH, un atome d'halogène, CN, NH₂, NVW, SO₃H, COOH, COOW, CONVW ou CONH₂, tandis que deux radicaux contigus

X₁-X₈ peuvent également constituer ensemble les chaînons restants d'un cycle benzénique accolé, tandis que

W représente un groupe alkyle en C₁-C₁₈, et

V représente W ou H,

avec cette réserve que les substituants d'ordre 2 mentionnés ci-dessus pour X₁-X₈ figurent au maximum deux fois dans un radical benzène.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on utilise 0,01 à 3% (calculé sur le poids des fibres) du composé de cuivre.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on utilise les composés 1:2 de cuivre de l'acide salicylique, de l'acide 5-méthylsalicylique, de l'acide 5-tert.-butylsalicylique, de l'acide 5-chlorosalicylique ou de l'acide naphthoïque.

4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on utilise le composé 1:2 de cuivre de l'aldéhyde salicylique ou de l'aldéhyde 5-chlorosalicylique.

5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on utilise le composé 1:2 de cuivre de l'acide salicylique.

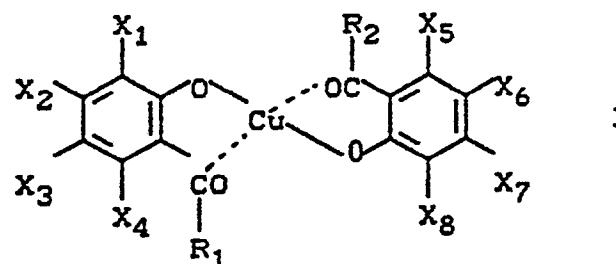
6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on ajoute les composés de cuivre au bain de teinture.

7. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on améliore les teintures de polyamides, ces teintures provenant de colorants à complexes métallifères.

8. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on améliore les teintures des polyamides synthétiques.

Claims

1. Process for improving the light fastness of dyeings on polyamide fibre materials by using copper compounds, characterized in that the copper compounds used are the 1:2 complexes of aromatic hydroxycarbonyl compounds of the formula (I)



wherein

R₁ and R₂ independently of each other denote H, OH or OW and

X₁-X₈ independently of one another denote H, W, OH, halogen, CN, NH₂, NVW, SO₃H, COOH, COOW, CONVW or CONH₂ and two adjacent radicals

X₁-X₈ can also together form the remaining members of a fused-on benzene ring, where

W represents C₁-C₁₈ alkyl and

V represents W or H,

subject to the proviso that the 2nd order substituents mentioned above for X₁-X₈ appear at most twice in a benzene radical.

2. Process according to Claim 1, characterized in that 0.01 to 3% (on weight of fibre) of the copper compound is used.

3. Process according to Claim 1, characterized in that the 1:2 copper compounds of salicylic acid, 5-methylsalicylic acid, 5-tert.-butylsalicylic acid, 5-chlorosalicylic acid or naphthoic acid are used.

4. Process according to Claim 1, characterized in that the 1:2 copper compound of salicylaldehyde or 5-chlorosalicylaldehyde is used.

5 5. Process according to Claim 1, characterized in that the 1:2 copper compound of salicylic acid is used.

6. Process according to Claim 1, characterized in that the copper compounds are added to the dye-bath.

10 7. Process according to Claim 1, characterized in that polyamide dyeings of metal complex dyestuffs are improved.

8. Process according to Claim 1, characterized in that dyeings of synthetic polyamides are improved.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65