

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑴ Anmeldenummer: 87110336.2

⑵ Anmeldetag: 17.07.87

⑸ Int. Cl.4: **C07C 69/92** , D06P 1/00 ,
C07C 69/76 , C07C 69/614 ,
C07C 69/65 , C07C 69/712 ,
C07C 69/708 , C07C 69/734 ,
C07C 69/75 , C07C 69/612 ,
D06P 3/00

⑶ Priorität: 26.07.86 DE 3625355

⑷ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
03.02.88 Patentblatt 88/05

⑹ Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE ES FR GB IT LI SE

⑺ Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft**
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen(DE)

⑻ Erfinder: **Neumann, Peter, Dr.**
Franz-Schubert-Strasse 1
D-6908 Wiesloch(DE)
Erfinder: **Wegerle, Dieter, Dr.**
Bassermannstrasse 31
D-6800 Mannheim 1(DE)
Erfinder: **Krallmann, Reinhold**
Bachweg 2
D-6719 Weisenheim(DE)

⑽ **Benzophenonether-ester und ein Verfahren zur Verbesserung der Lichtechtheit von Polyesterfärbungen unter Verwendung von Benzophenonether-estern.**

⑿ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Färben von textilem Polyestermaterial mit Dispersionsfarbstoffen unter Verwendung von speziellen Benzophenonderivaten zur Verbesserung der Lichtechtheit, die Verwendung dieser Benzophenonderivate beim Färben von textilem Polyestermaterial und neue Benzophenonverbindungen als solche.

EP 0 254 987 A2

Benzophenonether-ester und ein Verfahren zur Verbesserung der Lichtechtheit von Polyesterfärbungen unter Verwendung von Benzophenonether-estern

Die Erfindung betrifft neue Benzophenonether-ester und ein Verfahren zum Färben von textilem Polyestermaterial mit Dispersionsfarbstoffen unter Verwendung von Benzophenonether-estern zur Verbesserung der Lichtechtheit sowie die Verwendung dieser Benzophenon-derivate beim Färben von textilem Polyestermaterial.

5 Aus der DE-AS 1 156 760 ist beispielsweise ein Verfahren zur Verbesserung der Lichtechtheit von Polyesterfärbungen bekannt, bei dem man die Fasern in einem siedenden wäßrigen Färbebad, das neben dem Farbstoff noch Alkylether des 2,2',4,4'-Tetrahydroxybenzophenons enthält, behandelt. Bei diesem Verfahren zieht das Benzophenon-Derivat zusammen mit dem Farbstoff auf die Faser auf. Die so gefärbte Faser weist bei der Belichtung in einem Belichtungsgerät (beispielsweise Xenotest oder Fadeometer) eine
10 im Vergleich zu einer ohne Zusatz des Tetrahydroxybenzophenon-Derivats gefärbten Faser bessere Lichtechtheit auf.

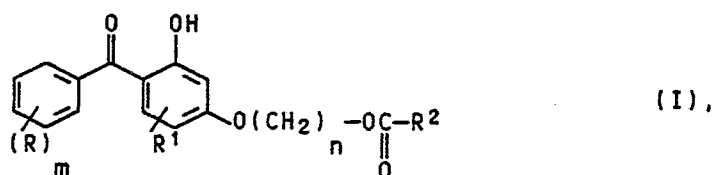
Die in der DE-AS 1 156 760 beschriebenen Verbindungen weisen jedoch eine Reihe von Nachteilen auf: aufgrund ihrer Eigenfarbe verschieben sie insbesondere bei brillanten Färbungen der Farbton und trüben die Färbung mehr oder weniger stark ab. Das Aufziehvermögen auf die textilen Gebilde ist nicht erschöpfend genug, so daß das Abwasser der Färbereien mit organischen Verbindungen belastet wird.
15 Außerdem neigen die genannten Verbindungen bei einer im Anschluß an den Färbeprozess üblicherweise durchgeführten thermischen Nachbehandlung zur Sublimation.

Aus der US-PS 3 676 471 ist bekannt, daß 2,4-Dihydroxybenzophenon-Derivate als Lichtstabilisatoren von Kunststoffen, Polymeren wie z.B. Polypropylen, Polyvinylchlorid, Polyester oder Polyamide verwendet
20 werden können. Es hat daraus nicht nahe gelegen, derartige Verbindungen in einem System aus Farbstoffen und textilem Polyestermaterial zur Stabilisierung der Farbstoffe einzusetzen.

Aufgabe der Erfindung ist es, für die Verbesserung der Lichtechtheit von Färbungen mit Dispersionsfarbstoffen auf Polyester Stoffe zur Verfügung zu stellen, die gut auf Polyester aufziehen, eine geringe Sublimationstendenz zeigen und die die Färbungen insbesondere hinsichtlich ihrer Brillanz nicht oder nur
25 geringfügig beeinträchtigen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit einem Verfahren zum Färben von textilem Polyestermaterial mit Dispersionsfarbstoffen unter gleichzeitiger Verwendung von Benzophenonderivaten zur Verbesserung der Lichtechtheit, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man den Färbebädern ein Benzophenonderivat der Formel I

30



35

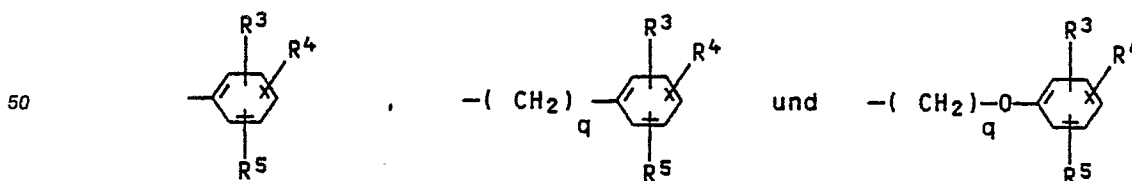
in der für

40 R ein Wasserstoffatom, ein Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen, Cyan, Fluor, Chlor, Brom oder Trifluormethyl,

R¹ ein Wasserstoffatom oder ein Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen und für

m die Zahl 1 oder 2, für

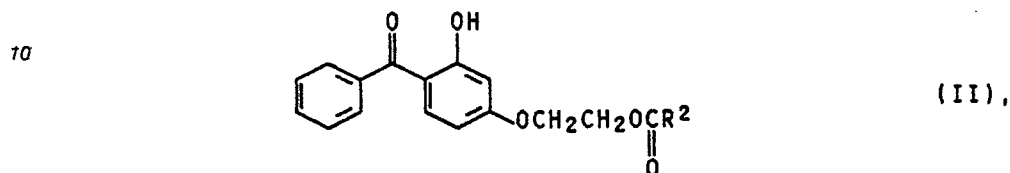
n die Zahl 2, 3 oder 4 und für R² ein gegebenenfalls durch Hydroxy oder C₁-bis C₄-Alkoxy substituierter Alkylrest mit 1 bis 12 C-Atomen, ein Cycloalkylrest mit 3 bis 6 C-Atomen im Ring, ein Rest aus der Gruppe
45 der Formeln



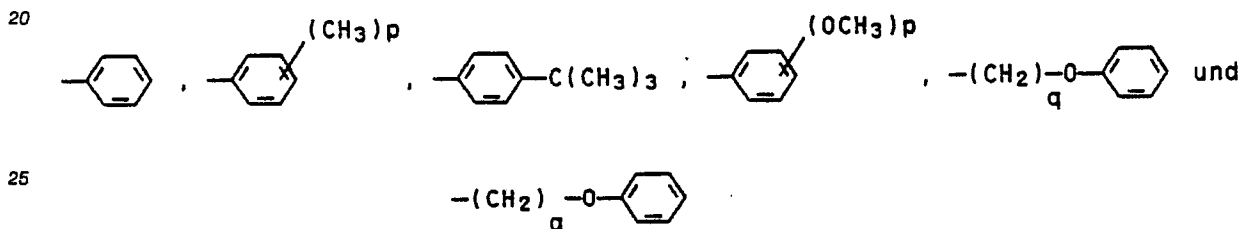
50

wobei R^3 , R^4 und R^5 Wasserstoffatome, Alkyl-oder Alkoxyreste mit 1 bis 4 C-Atomen oder einer oder zwei der Reste R^3 bis R^5 Fluor, Chlor, Brom, Cyan oder Trifluormethyl, einer der Reste R^3 bis R^5 Phenyl oder Phenoxy und q die Zahl 1, 2, 3 oder 4 bedeuten, oder für R^2 ein gegebenenfalls substituierter 5-oder 6-gliedriger ungesättigter heterocyclischer Ring stehen, zusetzt, sowie in der Verwendung der Benzophenonderivate der Formel I zur Verbesserung der Lichtechtheit von gefärbtem textilen Polyestermaterial.

Bevorzugt sind die Benzophenonderivate der folgenden Formel II



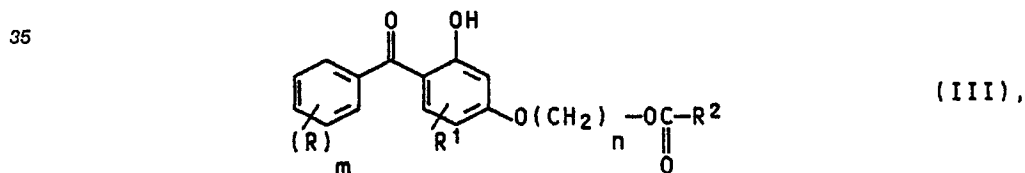
15 in denen R ein Wasserstoffatom, Methyl, Fluor, Chlor oder Brom und R^2 einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen, einen Cyclohexylrest oder einen Rest aus der Gruppe



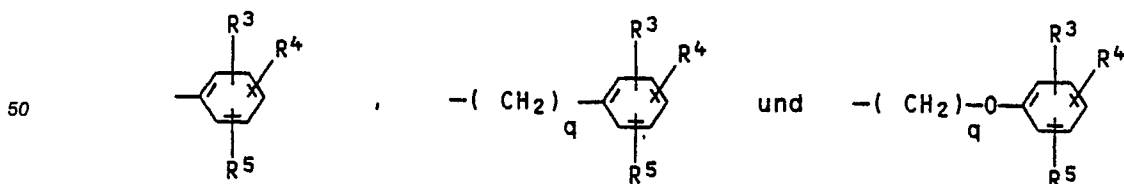
30 wobei p und q für die Zahlen 1 oder 2 stehen, bedeuten.

Die Verbindungen der Formeln 1 und 2 sind teilweise bekannt und teilweise noch nicht beschrieben.

Gegenstand der Erfindung sind daher auch die neuen Benzophenonderivate der Formel III



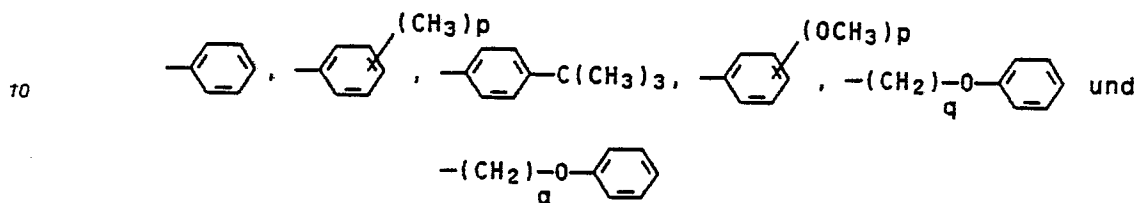
40 in der für R ein Wasserstoffatom, ein Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen, Cyan, Fluor, Chlor, Brom oder Trifluormethyl, R^1 ein Wasserstoffatom oder ein Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen und für m die Zahl 1 oder 2, für n die Zahl 2, 3 oder 4 und für R^2 ein durch Hydroxy-oder C_1 -bis C_4 -Alkoxy substituierter Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen, ein Rest aus der Gruppe



55 wobei R^3 , R^4 und R^5 Wasserstoffatome, Alkyl-oder Alkoxyreste mit 1 bis 4 C-Atomen oder ein oder zwei der Reste R^2 bis R^5 Fluor, Chlor, Brom, Cyan oder Trifluormethyl und q die Zahl 1, 2, 3 oder 4 bedeuten, mit der Einschränkung, daß wenigstens einer der Reste R^3 bis R^5 von Wasserstoff verschieden sein muß, oder für R^2 ein gegebenenfalls substituierter 5-oder 6-gliedriger, ungesättigter heterocyclischer Ring stehen.

Von den Verbindungen der Formel III sind solche bevorzugt, in denen R ein Wasserstoffatom, Methyl, Fluor, Chlor oder Brom und m die Zahl 1 und R¹ ein Wasserstoffatom bedeuten und für n die Zahl 2 steht.

Ganz besonders bevorzugt und hervorzuheben sind Verbindungen der Formel III, in denen R ein Wasserstoffatom, Methyl, ein Fluor-, Chlor- oder Bromatom und m die Zahl 1, R¹ ein Wasserstoffatom und R² einen Rest aus der Gruppe



wobei p und q für die Zahlen 1 oder 2 stehen, bedeuten mit der Ausnahme, daß R² nicht-Phenyl sein kann, wenn R für ein Wasserstoffatom steht.

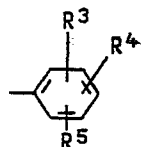
Als Alkylreste für R und R¹ seien beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, n- und tert.-Butyl genannt. Bevorzugte Reste für R und R¹ sind H und Methyl.

20 Als Reste R² in der Formel I seien beispielhaft genannt:

C₁-bis C₁₂-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, 3-Methylbutyl, 1-Ethylpropyl, 1,1-Dimethylpropyl, 2,2-Dimethylpropyl, n-Hexyl, n-Heptyl, 1-Ethylpentyl, n-Octyl, 2,4,4-Trimethylpentyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, 4-Dodecyl, Hydroxymethyl, Hydroxyethyl, 2-Hydroxypropyl, 2-Hydroxy-2-methylpropyl, 3-Hydroxy-2-methylpropyl, 2-Hydroxy-butyl, Methoxymethyl, 25 Methoxyethyl;

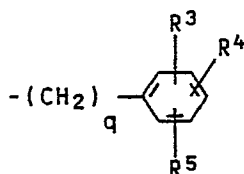
Cycloalkyl, wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl;
für

30

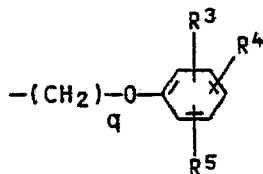


beispielsweise Phenyl, 2-, 3- und 4-Methylphenyl, 2-, 3- und 4-Ethylphenyl, 2-, 2- und 4-n- oder iso-Propylphenyl, 2-, 3- und 4-n oder tert.-Butylphenyl, 2,3-Dimethylphenyl, 2,4-Dimethylphenyl, 2,5-Dimethylphenyl, 2,6-Dimethylphenyl, 3,4-Dimethylphenyl, 3,5-Dimethylphenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, 2,4-Dimethyl-6-tert.-butylphenyl, 2-, 3- und 4-Chlorphenyl, 2-, 3-Bromphenyl, 2,4-Dichlorphenyl, 2,5-Dichlorphenyl, 2,6-Dichlorphenyl, 3,5-Dichlorphenyl, 2-, 3- und 4-Methoxyphenyl, 2,3-Dimethoxyphenyl, 2,4-Dimethoxyphenyl, 2,6-Dimethoxyphenyl, 3,4-Dimethoxyphenyl, 3,5-Dimethoxyphenyl, 2-Ethoxyphenyl, 4-Ethoxyphenyl, 2,3,4-Trimethoxyphenyl, 3,4,5-Trimethoxyphenyl, 4-Biphenyl, 4-Phenoxyphenyl;
für

45



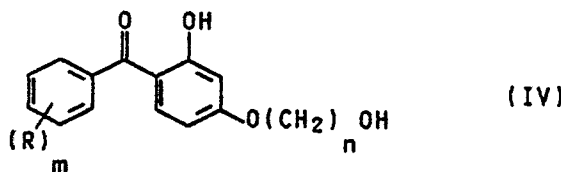
beispielsweise Benzyl, 2-, 3- und 4-Methylbenzyl, 4-Ethylbenzyl, 4-Isopropylbenzyl, 4-tert.-Butylbenzyl, 2-, 3- und 4-Chlorbenzyl, 2-, 3- und 4-Brombenzyl, 2-, 3- und 4-Methoxybenzyl, 2-, 3- und 4-Ethoxybenzyl, 3,4-Dimethoxybenzyl, 3,5-Dimethoxybenzyl, 3,4,5-Trimethoxybenzyl, 2-Phenylethyl, 3-Phenylpropyl, 4-Phenylbutyl;
für



beispielsweise Phenoxyethyl, 2-, 3- und 4-Methylphenoxyethyl, 2-, 3- und 4-Ethylphenoxyethyl, 4-Isopropylphenoxyethyl, 4-n-Butylphenoxyethyl, 4-tert.-Butylphenoxyethyl, 2,3-Dimethylphenoxyethyl, 2,4-Dimethylphenoxyethyl, 2,5-Dimethylphenoxyethyl, 3,5-Dimethylphenoxyethyl, 3,4-Dimethylphenoxyethyl, 2-Methyl-4-tert.-butylphenoxyethyl, 3,4,5-Trimethoxyphenoxyethyl, 2,4,6-Trimethylphenoxyethyl, 2,6-Dimethyl-4-tert.-butylphenoxyethyl, 2-, 3- und 4-Chlorphenoxyethyl, 2-, 3- und 4-Bromphenoxyethyl, 2-, 3- und 4-Methoxyphenoxyethyl, 4-Ethoxyphenoxyethyl, 2-Methyl-4-chlorphenoxyethyl, 2-Phenoxyethyl, 4-Phenoxybutyl;

als heterocyclische Ringe beispielsweise Furyl-2, Furyl-3, 2,5-Dimethylfuryl-3, Thienyl-2, Thienyl-3, Pyridyl-2, Pyridyl-3, Pyridyl-4, 2-Chlorpyridyl-3.

Die Herstellung der neuen Verbindungen der Formel (III) erfolgt in an sich bekannter Weise durch Umsetzung eines Alkohols der Formel (IV)



in der R, m und n die für R, m und n der Formel (III) angegebenen Bedeutungen haben,

mit einer Carbonsäure R^2COOH , in der R^2 die für R^2 in Formel (III) angegebenen Bedeutungen aufweist, in einem inerten Lösungsmittel, insbesondere Toluol oder Xylol, in Gegenwart eines sauren Katalysators, insbesondere von Schwefelsäure, p-Toluolsulfonsäure oder eines stark sauren Ionenaustauschers, bei Rückflußtemperaturen und Aufarbeitung in an sich üblicher Weise.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren werden in an sich üblicher Weise textile Materialien aus Polyestern, insbesondere aus Polyethylenterephthalaten, wie Polyethylenglykolteterephthalat, gefärbt. Als solche kommen insbesondere Gebilde wie Fasern, Fäden, Flocken, Folien, Gewebe und Gewirke in Betracht. Sie können mit den üblichen Dispersionsfarbstoffen, die den bekannten Farbstoffklassen wie z.B. Azo, Anthrachinon-, Methin-, Chinophthalon- und Cumarin-Farbstoffen, angehören, nach an sich bekannten Methoden, wie z.B. das Hochtemperaturverfahren, das Thermosolverfahren oder das Carrierfärbeverfahren, gefärbt werden, wie z.B. dem "Ratgeber, Färben und Ausrüsten von Polyesterfasern und Polyesterfasermischungen", herausgegeben von der BASF Aktiengesellschaft 1974, entnommen werden kann. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden die Benzophenon-Derivate den Färbebädern in feinverteilter Form ggf. als Pulver- oder Flüssigzubereitung zugesetzt. Sie werden in Mengen von 0,1 bis 10, vorzugsweise 0,3 bis 5 Gew.%, bezogen auf das Textilgut, eingesetzt.

Man erhält dabei Färbungen, die im Vergleich zu solchen ohne Zusatz der Benzophenon-Derivate sich im Farbton nicht oder kaum unterscheiden, aber eine deutlich verbesserte Lichtechtheit aufweisen, die auch höheren Anforderungen, wie sie z.B. im Automobilsektor für Sitzbezüge und dergleichen gestellt werden, gerecht werden können.

Als besondere Vorteile gegenüber bekannten Benzophenonderivaten gemäß der DE-AS 11 56 760 seien hervorgehoben, daß die erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen eine deutlich geringere Eigenfarbe aufweisen und damit den Farbton von Färbungen praktisch nicht beeinflussen. Während z.B. das 2,2'-Dihydroxy-4,4'-dimethoxybenzophenon im Färbebad zu etwa 75 % auszieht, erreichen die erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen Aufziehgrade in der Größenordnung von 85 bis 95 %. Bei den bekannten Verbindungen liegen die Sublimationsverluste (30 sec., 190°C) bei 20 bis 25 %, bezogen auf die aufgezogene Substanz, bei den erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen unterhalb 10 %.

Die in den Beispielen angegebenen Teile sind Gewichtsteile:

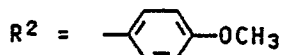
In den Beispielen 1 bis 13 bedeuten R und R¹ stets ein Wasserstoffatom.

Beispiel 1

5

Ein Gemisch aus 27,6 g 2-Hydroxy-4-(β -hydroxyethoxy)-benzophenon, 150 ml Toluol, 45,6 g 4-Methoxybenzoesäure und 2 Tropfen konz. Schwefelsäure wird 11 Stunden lang am Wasserabscheider zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird mit Petrolether verdünnt, der ausgefallene Niederschlag abgesaugt und mit wenig Methanol gewaschen. Das Nutschgut wird 1 Stunde lang mit 200 ml 10 5 %iger Sodalösung gerührt, abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Isopropanol umkristallisiert. Man erhält 28,8 g der Verbindung der Formel I mit

15



vom Schmp. 107 - 109 °C.

20

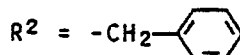
	C	H	O
ber.	70,4	5,14	24,46
gef.	69,9	5,4	24,2

25

Beispiel 2

Ein Gemisch aus 25,8 g 2-Hydroxy-4-(β -hydroxyethoxy)-benzophenon, 60 ml Toluol, 15 g Phenylsigsäure und 2 Tropfen konz. Schwefelsäure wird 5 Stunden am Wasserabscheider zum Sieden erhitzt. Nach Zugabe von 10 ml 5 %iger Sodalösung dampft man zur Trockne und kristallisiert den Rückstand aus Isopropanol um, wobei man beim Abkühlen der Isopropanollösung 25 ml 5 %ige Sodalösung zusetzt. Nach nochmaligem Umkristallisieren aus Isopropanol und Waschen des Kristallisats mit Wasser erhält man 20 g der Verbindung der Formel I mit

35



40

vom Schmp. 93 - 94 °C.

45

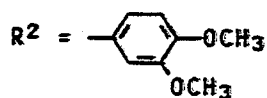
	C	H	O
ber.	73,39	5,36	21,25
gef.	73,4	5,5	21,4

50

Beispiel 3

Ein Gemisch aus 10,3 g 2-Hydroxy-4-(β -hydroxyethoxy)-benzophenon, 50 ml Toluol, 9,1 g 3,4-Dimethoxybenzoesäure und 1 g p-Toluolsulfonsäure wird 13 Stunden am Wasserabscheider zum Sieden erhitzt. Anschließend dampft man zur Trockne, rührt den Rückstand mit 150 ml 5 %iger Sodalösung und kristallisiert ihn anschließend zweimal aus Isopropanol unter Zusatz von Bleicherde um. Man erhält 3,1 g der Verbindung der Formel I mit

55

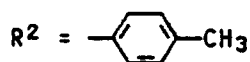


vom Schmp. 106 - 108 °C.

	C	H	O
ber.	68,24	5,25	26,51
gef.	68,0	5,4	26,2

Beispiel 4

Ein Gemisch aus 25,8 g 2-Hydroxy-4-(β -hydroxyethoxy)-benzophenon, 150 ml Toluol, 16,3 g 4-Methylbenzoesäure und 2 g p-Toluolsulfonsäure wird 24 Stunden am Wasserabscheider zum Sieden erhitzt. Anschließend dampft man unter vermindertem Druck zur Trockne und kristallisiert den Rückstand aus Isopropanol um, wobei man beim Abkühlen der Isopropanollösung 25 ml 5 %ige Sodalösung zusetzt. Man erhält nach nochmaliger Kristallisation aus Isopropanol und Waschen des Kristallisats mit Wasser 9,5 g der Verbindung der Formel I mit

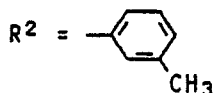


vom Schmp. 135 - 137 °C.

	C	H	O
ber.	73,39	5,36	21,25
gef.	73,1	5,6	21,3

Beispiel 5

Ein Gemisch aus 25,8 g 2-Hydroxy-4-(β -hydroxyethoxy)-benzophenon, 150 ml Toluol, 43,5 g 3-Methylbenzoesäure und 2 g p-Toluolsulfonsäure wird 16 Stunden am Wasserabscheider zum Sieden erhitzt. Anschließend dampft man unter vermindertem Druck zur Trockne und verrührt den Rückstand mit 150 ml 5 %iger Sodalösung und kristallisiert ihn aus Isopropanol unter Zusatz von Bleicherde um. Man erhält 16,2 g der Verbindung der Formel I mit

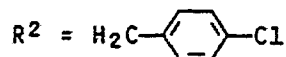


vom Schmp. 92 -93 °C.

	C	H	O
ber.	73,39	5,36	21,25
gef.	72,9	5,4	21,3

Beispiel 6

Ein Gemisch aus 4,6 g 2-Hydroxy-4-(β -hydroxyethoxy)-benzophenon, 50 ml Toluol, 8,53 g 4-Chlorphenyllessigsäure und 2 Tropfen konz. Schwefelsäure wird 4 Stunden am Wasserabscheider erhitzt. Anschließend dampft man unter vermindertem Druck zur Trockne und kristallisiert den Rückstand aus Isopropanol um. Das Kristallisat wird zusammen mit weiteren aus der Mutterlauge isoliertem Produkt nochmals aus Isopropanol unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert. Man erhält 2,3 g der Verbindung der Formel I mit

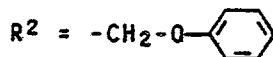


vom Schmp. 92 - 94 °C.

	C	H	O	Cl
ber.	67,44	4,66	19,43	8,63
gef.	67,1	4,8	19,8	8,4

Beispiel 7

Ein Gemisch aus 25,8 g 2-Hydroxy-4-(β -hydroxyethoxy)-benzophenon, 60 ml Toluol, 16,7 g Phenoxyessigsäure und 2 Tropfen konz. Schwefelsäure wird 5 Stunden am Wasserabscheider zum Sieden erhitzt. Nach Aufarbeitung analog Beispiel 4 erhält man 24,5 g der Verbindung der Formel I mit



vom Schmp. 108 - 109 °C.

	C	H	O
ber.	70,40	5,14	24,46
gef.	70,4	5,4	24,3

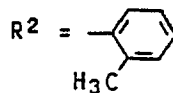
Beispiel 8

Ein Gemisch aus 27,6 g 2-Hydroxy-4-(β -hydroxyethoxy)-benzophenon, 60 ml Toluol, 27 g Methoxyessigsäure und 2 Tropfen konz. Schwefelsäure wird 6 Stunden am Wasserabscheider erhitzt. Man dampft unter vermindertem Druck zur Trockne, nimmt den Rückstand in Methylenchlorid auf und wäscht die Methylenchloridphase zweimal mit 5 %iger Sodalösung und mit Wasser. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wird die Methylenchloridphase unter vermindertem Druck entfernt. Man erhält die Verbindung der Formel I mit $R^2 = \text{CH}_2\text{OCH}_3$ in Form eines Öls, das ohne weitere Reinigung in den Färbeprozess eingesetzt wird.

	C	H	O
ber.	65,45	5,49	29,06
gef.	65,5	5,9	28,6

Beispiel 9

Ein Gemisch aus 25,8 g 2-Hydroxy-4-(β -hydroxyethoxy)-benzophenon, 60 ml Toluol, 14,9 g 2-Methylbenzoesäure und 3 Tropfen konz. Schwefelsäure wird 10 Stunden am Wasserabscheider zum Sieden erhitzt. Nach Aufarbeitung analog Beispiel 4 erhält man 22,8 g der Verbindung der Formel I mit

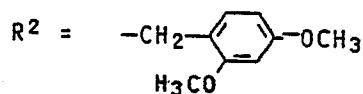


vom Schmp. 91 - 93 °C.

	C	H	O
ber.	73,39	5,36	21,25
gef.	73,1	5,5	21,3

Beispiel 10

Ein Gemisch aus 25,8 g 2-Hydroxy-4-(β -hydroxyethoxy)-benzophenon, 150 ml Toluol, 25,8 g 2,4-Homoveratrumsäure und 3 Tropfen konz. Schwefelsäure wird 12 Stunden am Wasserabscheider zum Sieden erhitzt. Anschließend dampft man unter vermindertem Druck zur Trockne, verrührt den Rückstand mit 150 ml 5 %iger Sodalösung und kristallisiert aus Ethanol unter Zusatz von Aktivkohle um. Man erhält man 20,1 g der Verbindung der Formel I mit

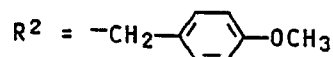


vom Schmp. 102 - 104 °C.

	C	H	O
ber.	68,8	5,54	25,66
gef.	68,4	5,7	25,7

Beispiel 11

Ein Gemisch aus 25,8 g 2-Hydroxy-4-(β -hydroxyethoxy)-benzophenon, 150 ml Toluol, 19,9 g 4-Methoxyphenylelessigsäure und 3 Tropfen konz. Schwefelsäure wird 6 Stunden am Wasserabscheider erhitzt. Nach Aufarbeitung analog Beispiel 10 erhält man 9,2 g der Verbindung der Formel I mit

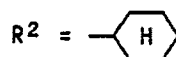


vom Schmp. 81 - 83 °C.

	C	H	O
ber.	70,99	5,46	23,62
gef.	70,9	5,7	23,6

Beispiel 12

Ein Gemisch aus 25,8 g 2-Hydroxy-4-(β -hydroxyethoxy)-benzophenon, 150 ml Toluol, 14,1 g Cyclohexancarbonsäure und 3 Tropfen konz. Schwefelsäure wird 6 Stunden am Wasserabscheider erhitzt. Nach Aufarbeitung analog Beispiel 4 erhält man nach zweimaliger Kristallisation aus Isopropanol/Wasser unter Zusatz von Bleicherde 7,5 g der Verbindung der Formel I mit

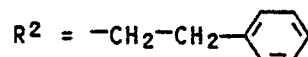


vom Schmp. 60 - 62 °C.

	C	H	O
ber.	71,72	6,57	21,71
gef.	71,9	6,8	21,6

Beispiel 13

Ein Gemisch aus 25,8 g 2-Hydroxy-4-(β -hydroxyethoxy)-benzophenon, 150 ml Toluol, 18 g Dihydrozimtsäure und 3 Tropfen konz. Schwefelsäure wird 6 Stunden am Wasserabscheider erhitzt. Nach Aufarbeitung analog Beispiel 10 erhält man 22,1 g der Verbindung der Formel I mit

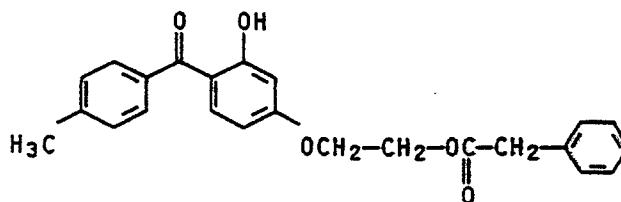


vom Schmp. 75 - 77 °C.

	C	H	O
ber.	73,83	5,68	20,49
gef.	73,5	5,8	20,4

Beispiel 14

Aus 13,6 g 2-Hydroxy-4-(β -hydroxyethoxy)-4'-methylbenzophenon und 7,5 g Phenyllessigsäure erhält man analog Beispiel 2 nach Umkristallisation aus Ethanol unter Zusatz von Aktivkohle 12,5 g der Verbindung der Formel

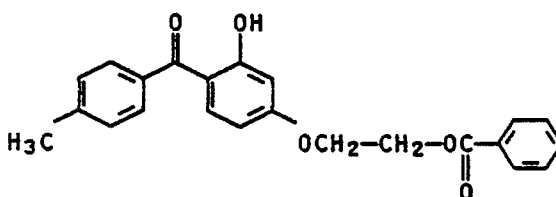


vom Schmp. 99 - 100°C

	C	H	O
ber.	73.83	5.68	20.49
gef.	73.9	5.8	20.1

Beispiel 15

Ein Gemisch aus 13,6 g 2-Hydroxy-4-(β -hydroxyethoxy)-4'-methyl-benzophenon, 7,7 g Benzoesäure, 60 ml Toluol und 2 Tropfen konz. Schwefelsäure wird 20 Stunden am Wasserabscheider zum Sieden erhitzt. Nach Zusatz von 5 ml 5 gew.%iger Sodalösung dampft man zur Trockne und kristallisiert den Rückstand zweimal aus Ethanol um. Man erhält 7,3 g der Verbindung der Formel

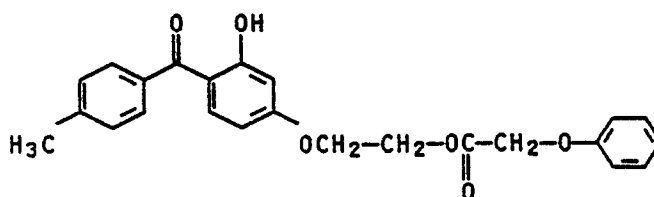


vom Schmp. 70 - 72°C

	C	H	O
ber.	73.59	5.10	21.31
gef.	73.0	5.4	21.2

Beispiel 16

Man verfährt unter Verwendung von 8,35 g Phenoxyessigsäure analog Beispiel 14 und erhält 13,9 g der Verbindung der Formel



vom Schmp. 95 - 96°C

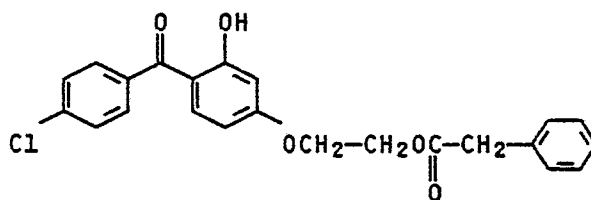
		C	H	O
5	ber.	70.93	5.46	23.62
	gef.	70.9	5.6	23.4

Beispiel 17

10

Aus 29,25 g 2-Hydroxy-4-(β -hydroxyethoxy)-4'-chlorbenzophenon und 15 g Phenyllessigsäure erhält man analog Beispiel 14 nach sukzessiver Umkristallisation aus wäßrigem Methanol (80 %) unter Zusatz von Aktivkohle und Cylohexan 17,9 g der Verbindung der Formel

15



20

vom Schmp. 80 - 82°C

25

		C	H	O	Cl
	ber.	67.24	4.66	19.47	8.63
	gef.	67.0	4.8	19.3	9.0

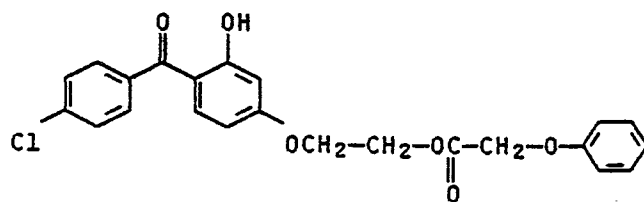
30

Beispiel 18

35

Aus 29,25 g 2-Hydroxy-4-(β -hydroxyethoxy)-4'-chlorbenzophenon und 16,7 g Phenoxyessigsäure erhält man analog Beispiel 14 nach zweimaligem Umkristallisieren aus Isopropanol unter Zusatz von Aktivkohle 21 g der Verbindung der Formel

40



45

vom Schmp. 94 - 96°C

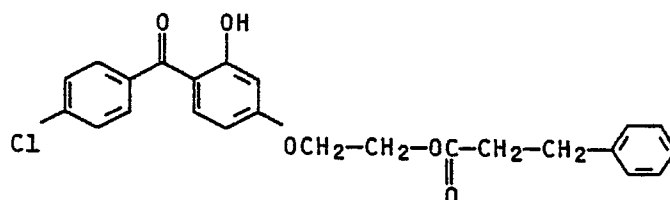
50

		C	H	O	Cl
	ber.	64.72	4.45	22.49	8.31
	gef.	64.5	4.5	22.4	8.7

55

Beispiel 19

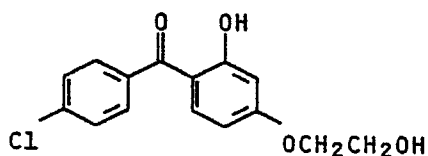
Aus 29,25 g 2-Hydroxy-4-(β -hydroxyethoxy)-4'-chlorbenzophenon und 18,0 g Dihydrozimtsäure erhält man analog Beispiel 14 nach sukzessiver Kristallisation aus Isopropanol unter Zusatz von Aktivkohle und Cyclohexan/Bleicherde 16,5 g der Verbindung der Formel



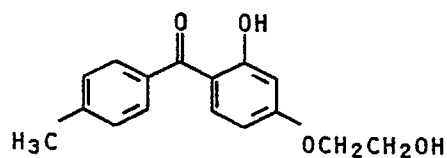
15 vom Schmp. 65 - 67°C

	C	H	O	Cl
ber.	67.85	4.98	18.83	8.34
gef.	67.3	5.0	18.5	8.6

Die Ausgangsverbindungen 2-Hydroxy-4-(β -hydroxyethoxy)-4'-chlor- und 2-Hydroxy-4-(β -hydroxyethoxy)-4'-methylbenzophenon werden durch übliche Umsetzung mit Ethylenoxid oder Ethylencarbonat aus dem entsprechenden 2,4-Dihydroxy-4'-chlor- und 2,4-Dihydroxy-4'-methylbenzophenon erhalten.



Schmp. 123 - 125°C

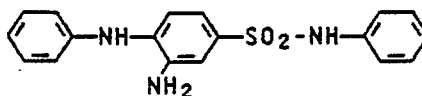


Schmp. 121 - 123°C

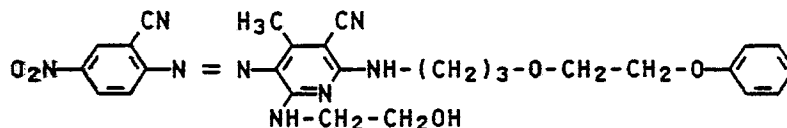
Anwendungsbeispiel 1

100 Teile eines Polyestergeräts werden in einem Färbbad, das 1500 Teile Wasser, 0,6 Teile einer Mischung der feinverteilten Farbstoffe

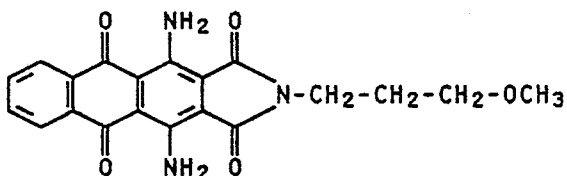
I (0,30 Teile)



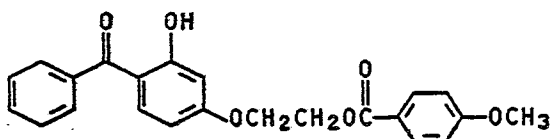
II (0,06 Teile)



III (0,24 Teile)



1,8 Teile eines durch Anlagerung von 50 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Spermlalkohol und anschließendes Sulfonieren erhaltenen Produktes als Färbhilfsmittel und 1,5 Teile der feinverteilten Benzophenonverbindung der Formel



enthält, behandelt.

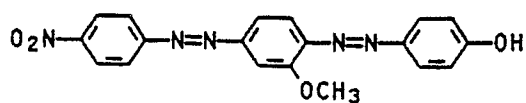
Man beginnt bei 60 °C, erhöht die Temperatur in 20 Minuten auf 130 °C und färbt noch weitere 90 Minuten bei dieser Temperatur in einem HT-Färbeapparat.

Es wird eine Braunfärbung erhalten, die bei einer Belichtung im Xenotest unter feucht-heißen Bedingungen (z.B. Temperatur 75 °C, relative Luftfeuchtigkeit 80 %) deutlich lichtechter ist als eine gleiche Färbung ohne den Zusatz der Benzophenonverbindung.

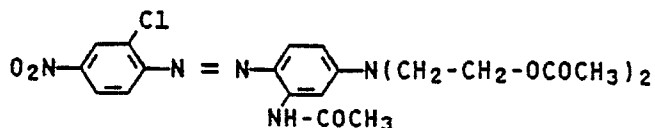
Anwendungsbeispiel 2

100 Teile eines Gewirkes aus Polyester werden in einem Färbebad, das 2500 Teile Wasser, 1,2 Teile einer Mischung der feinverteilten Farbstoffe

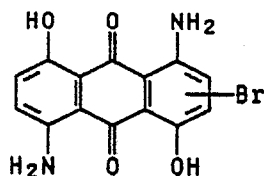
I (0,18 Teile)



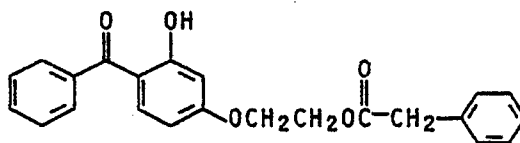
II (0,60 Teile)



III (0,42 Teile)



5 Teile eines Carriers auf Basis Salicylsäuremethylester und 2 Teile der feinverteilten Benzophenonverbindung der Formel

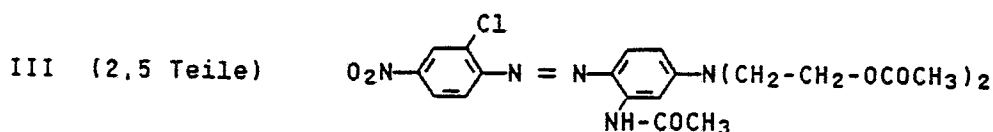
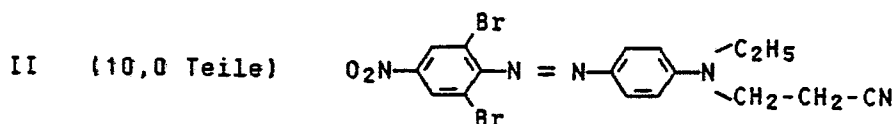
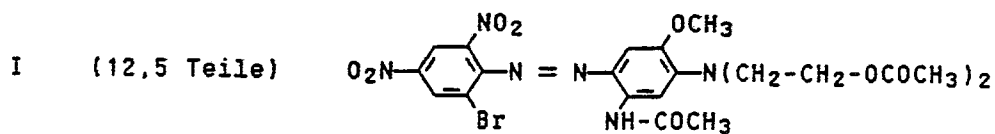


enthält, behandelt.

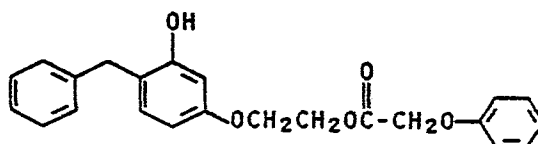
Man färbt während 90 Minuten bei Siedetemperatur und erhält eine rotbraune Färbung, die bei einem Belichtungstest im Fadeometer deutlich bessere Ergebnisse liefert als eine gleiche Färbung ohne den Zusatz der Benzophenonverbindung.

Anwendungsbeispiel 3

Ein Polyestergewebe wird auf einem Dreiwalzenfoulard mit einer Färbeflotte getränkt, die in 1000 Teilen 25 Teile einer Mischung der feinverteilten Farbstoffe



20 Teile einer 20 %igen wäßrigen Lösung des Copolymeren aus Acrylsäure und Acrylamid, 25 Teile der feinverteilten Benzophenonverbindung



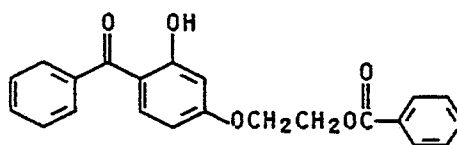
und 930 Teile Wasser enthält.

Nach dem Imprägnieren unter 60 % Flottenaufnahme wird das Gewebe bei 120 °C zwischengetrocknet und während 60 Sekunden bei 200 °C thermosoliert.

Man erhält eine Graufärbung, die in der Lichtechtheit deutlich besser ist als eine gleiche Färbung ohne den Zusatz der Benzophenonverbindung.

Anwendungsbeispiel 4

Man führt eine Färbung aus analog Beispiel 2 unter Verwendung der Benzophenonverbindung der Formel

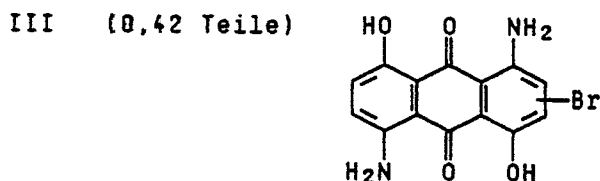
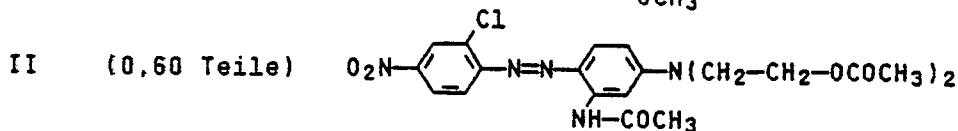
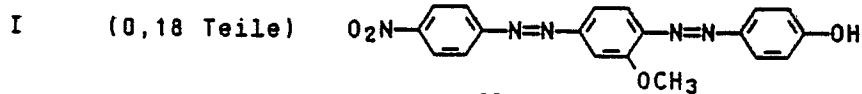


durch.

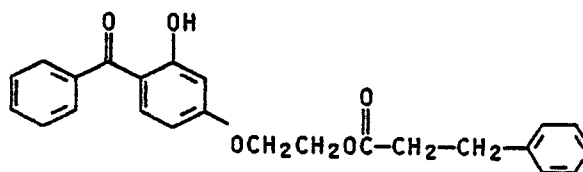
Man erhält eine rotbraune Färbung, die bei einem Belichtungstest im Fadeometer deutlich bessere Ergebnisse liefert als eine gleiche Färbung ohne den Zusatz der Benzophenonverbindung.

Anwendungsbeispiel 5

100 Teile eines Gewirkes aus Polyester werden in einem Färbebad, das 2500 Teile Wasser, 1,2 Teile einer Mischung der feinverteilten Farbstoffe



5 Teile eines Carriers auf Basis Salicylsäuremethylester und 2 Teile der feinverteilten Benzophenonverbindung der Formel

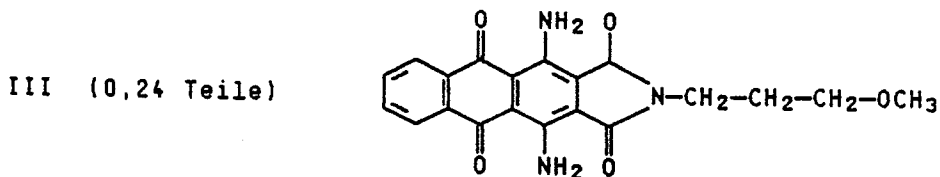
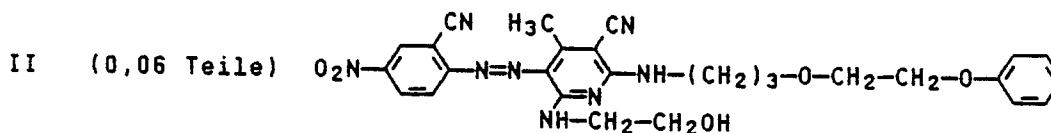
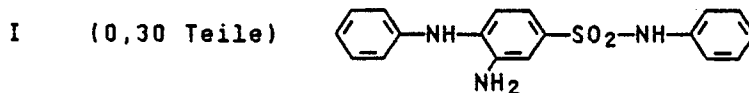


enthält, behandelt.

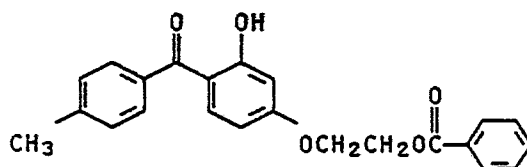
Man färbt während 90 Minuten bei Siedetemperatur und erhält eine rotbraune Färbung, die bei einem Belichtungstest im Fadeometer deutlich bessere Ergebnisse liefert als eine gleiche Färbung ohne den Zusatz der Benzophenonverbindung.

Anwendungsbeispiel 6

100 Teile eines Polyestergarns werden in einem Färbebad, das 1500 Teile Wasser, 0,6 Teile einer Mischung der feinverteilten Farbstoffe



1,8 Teile eines durch Anlagerung von 50 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Spermiölalkohol und anschließendes Sulfonieren erhaltenen Produktes als Färbehilfsmittel und 1,5 Teile der feinverteilten Benzophenonverbindung der Formel



enthält, behandelt.

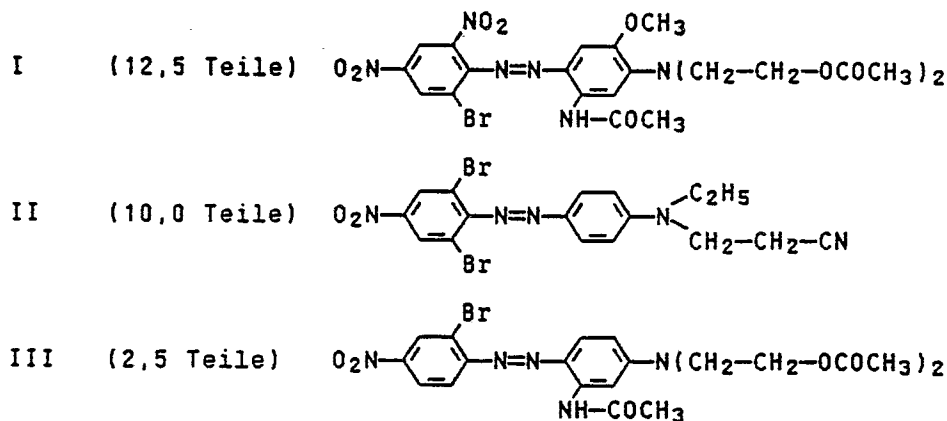
Man beginnt bei 60°C, erhöht die Temperatur in 20 Minuten auf 130°C und färbt noch weitere 90 Minuten bei dieser Temperatur in einem Hochtemperatur-Färbeapparat.

Es wird eine Braunfärbung erhalten, die bei einer Belichtung im Xenotest unter feucht-heißen Bedingungen (Temperatur 75°C, relative Luftfeuchtigkeit 80 %) deutlich lichtechter ist als eine gleiche Färbung ohne den Zusatz der Benzophenonverbindung.

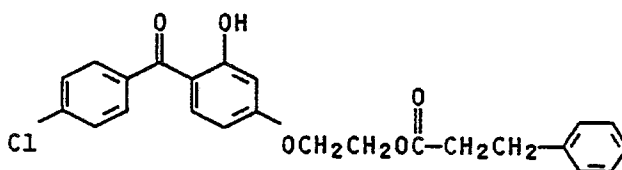
Die in diesem Beispiel eingesetzte, erfindungsgemäße Benzophenonverbindung zieht zu über 90 % auf die Polyesterfaser auf und zeigt nur einen geringen Sublimationsverlust (30 Sek, 190°C) von 5 - 6 %. Sie verhält sich in diesen Eigenschaften deutlich günstiger als das bekannte 2,2'-Dihydroxy-4,4'-dimethoxybenzophenon, dessen Aufziehgrad bei etwa 75 % und dessen Sublimationsverlust (30 Sek, 190°C) bei 20 - 25 % unter gleichen Färbebedingungen liegt.

Anwendungsbeispiel 7

Ein Polyestergewebe wird auf einem Dreiwalzenfoulard mit einer Färbeflotte getränkt, die in 1000 Teilen 25 Teile einer Mischung der feinverteilten Farbstoffe



20 Teile einer 20 %igen wäßrigen Lösung des Copolymeren aus Acrylsäure und Acrylamid, 25 Teile der feinverteilten Benzophenonverbindung



und 930 Teile Wasser enthält.

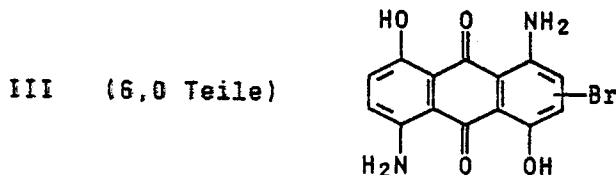
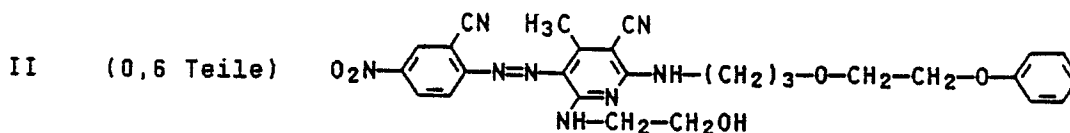
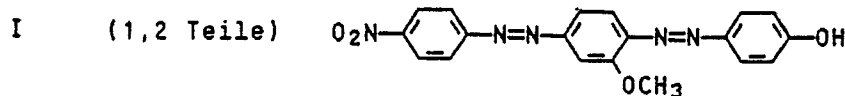
Nach dem Imprägnieren unter 60 % Flottenaufnahme wird das Gewebe bei 120°C zwischengetrocknet und während 60 Sekunden bei 200°C thermosoliert.

Man erhält eine Graufärbung, die in der Lichtechtheit deutlich besser ist als eine gleiche Färbung ohne den Zusatz der Benzophenonverbindung.

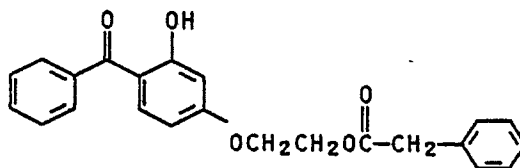
Die in diesem Beispiel eingesetzte, erfindungsgemäße Benzophenonverbindung zieht zu 87 - 88 % auf die Polyesterharze auf und zeigt nur einen geringen Sublimationsverlust (30 Sek, 190°C) von unter 5 %. Sie verhält sich in diesen Eigenschaften deutlich günstiger als das bekannte 2,2'-Dihydroxy-4,4'-dimethoxybenzophenon, dessen Aufziehgrad bei etwa 75 % und dessen Sublimationsverlust (30 Sek, 190°C) bei 20 - 25 % unter gleichen Färbebedingungen liegt.

Anwendungsbeispiel 8

100 Teile eines Gewirkes aus Polyester werden in einem Färbebad, das 2500 Teile Wasser, 1,2 Teile einer Mischung der feinverteilten Farbstoffe



5 Teile eines Carriers auf Basis Salicylsäuremethylester und 2 Teile der feinverteilten Benzophenonverbindung der Formel



enthält, behandelt.

Man färbt während 90 Minuten bei Siedetemperatur und erhält eine schwarze Färbung, die bei einem Belichtungstest im Fadeometer deutlich bessere Ergebnisse liefert als eine gleiche Färbung ohne den Zusatz der Benzophenonverbindung.

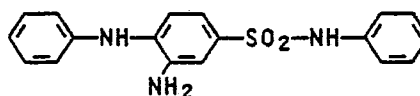
Die in diesem Beispiel eingesetzte, erfindungsgemäße Benzophenonverbindung zieht zu etwa 87 % auf die Polyesterfaser auf und zeigt nur einen geringen Sublimationsverlust (30 Sek, 190°C) von 4 - 5 %. Sie verhält sich in diesen Eigenschaften deutlich günstiger als das bekannte 2,2'-Dihydroxy-4,4'-dimethoxybenzophenon, dessen Aufziehgrad bei etwa 75 % und dessen Sublimationsverlust (30 Sek, 190°C) bei 20 - 25 % unter gleichen Färbebedingungen liegt.

Anwendungsbeispiel 9

100 Teile eines Polyestergerms werden in einem Färbebad, das 1500 Teile Wasser, 0,6 Teile einer Mischung der feinverteilten Farbstoffe

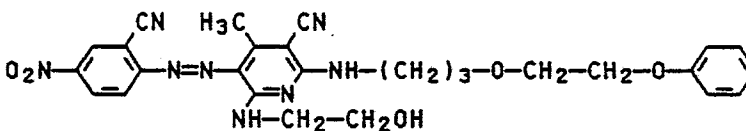
5

I (0,8 Teile)



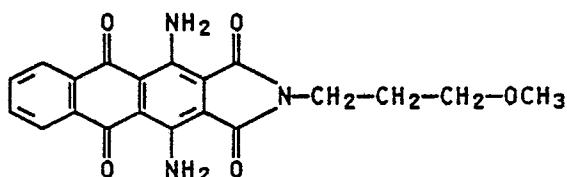
10

II (0,05 Teile)



15

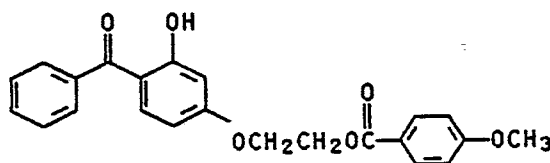
III (1,0 Teile)



20

1,8 Teile eines durch Anlagerung von 50 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Spermiolalkohol und anschließendes Sulfonieren erhaltenen Produktes als Färbehilfsmittel und 1,5 Teile der feinverteilten Benzophenonverbindung der Formel

25



30

enthält, behandelt.

Man beginnt bei 60°C, erhöht die Temperatur in 20 Minuten auf 130°C und färbt noch weitere 90 Minuten bei dieser Temperatur in einem HT-Färbeapparat.

Es wird eine Grünfärbung erhalten, die bei einer Belichtung im Xenotest unter feucht-heißen Bedingungen (Temperatur 75°C, relative Luftfeuchtigkeit 80 %) deutlich lichter ist als eine gleiche Färbung ohne Zusatz der Benzophenonverbindung.

40

45

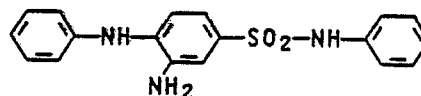
50

55

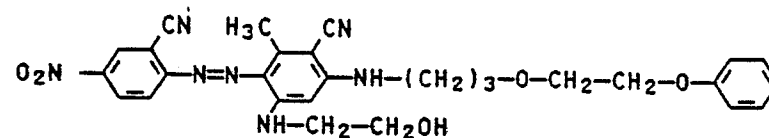
Anwendungsbeispiel 10

100 Teile eines Polyestergarns werden in einem Färbbad, das 1500 Teile Wasser, 0,6 Teile einer Mischung der feinverteilten Farbstoffe

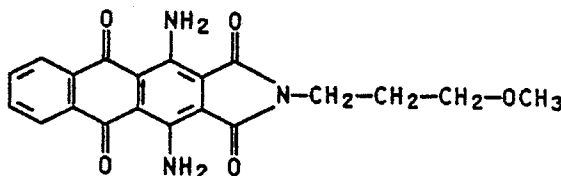
I (0,6 Teile)



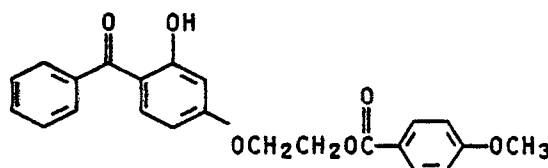
II (0,36 Teile)



III (0,8 Teile)



1,8 Teile eines durch Anlagerung von 50 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Spermlalkohol und anschließendes Sulfonieren erhaltenen Produktes als Färbhilfsmittel und 1,5 Teile der feinverteilten Benzophenonverbindung der Formel



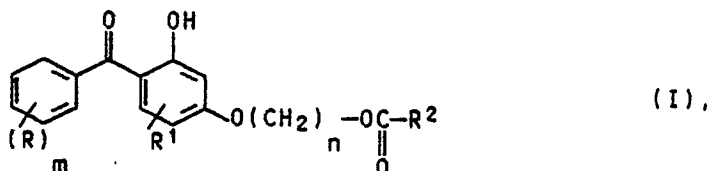
enthält, behandelt.

Man beginnt bei 60°C, erhöht die Temperatur in 20 Minuten auf 130°C und färbt noch weitere 90 Minuten bei dieser Temperatur in einem Hochtemperatur-Färbeapparat.

Es wird eine Violettfärbung erhalten, die bei einer Belichtung im Xenotest unter feucht-heißen Bedingungen (Temperatur 75°C, relative Luftfeuchtigkeit 80 %) deutlich lichter ist als eine gleiche Färbung ohne den Zusatz der Benzophenonverbindung.

Ansprüche

1. Verfahren zum Färben von textilem Polyestermaterial mit Dispersionsfarbstoffen unter gleichzeitiger Verwendung von Benzophenonderivaten zur Verbesserung der Lichtechtheit, dadurch gekennzeichnet, daß man den Färbädern ein Benzophenonderivat der Formel I

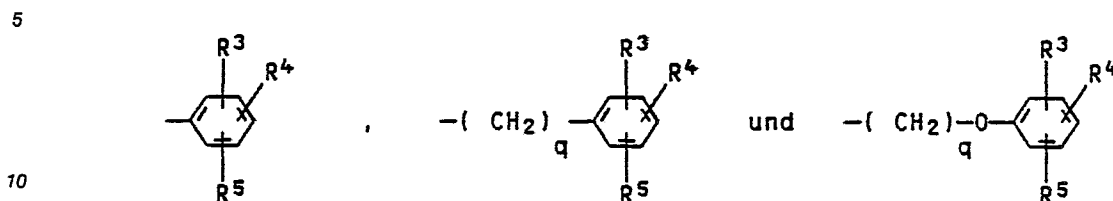


in der für

R ein Wasserstoffatom, ein Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen, Cyan, Fluor, Chlor, Brom oder Trifluormethyl, R¹ ein Wasserstoffatom oder ein Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen und für m die Zahl 1 oder 2, für

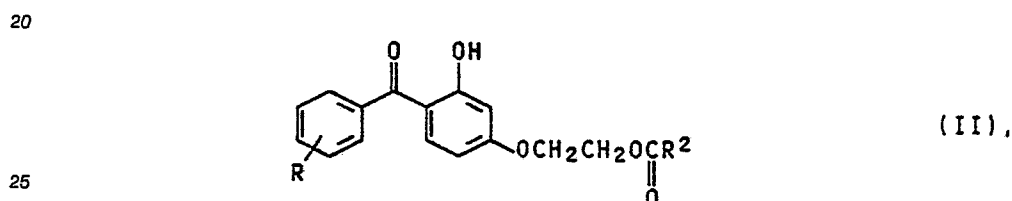
n die Zahl 2, 3 oder 4 und für

R² ein gegebenenfalls durch Hydroxy oder C₁-bis C₄-Alkoxy substituierter Alkylrest mit 1 bis 12 C-Atomen, ein Cycloalkylrest mit 3 bis 6 C-Atomen im Ring, ein Rest aus der Gruppe der Formeln

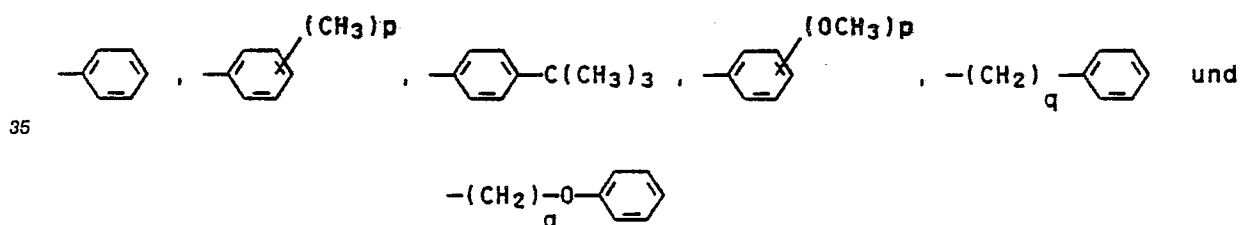


wobei R³, R⁴ und R⁵ Wasserstoffatome, Alkyl- oder Alkoxyreste mit 1 bis 4 C-Atomen oder einer oder zwei der Reste R³ bis R⁵ Fluor, Chlor, Brom, Cyan oder Trifluormethyl, einer der Reste R³ bis R⁵ Phenyl oder Phenoxy und q die Zahl 1, 2, 3 oder 4 bedeuten, oder für R² ein gegebenenfalls substituierter 5- oder 6-gliedriger und gesättigter heterocyclischer Ring stehen, zusetzt.

2. Verfahren zum Färben von textilem Polyestermaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man den Färbebädern ein Benzophenonderivat der Formel II



in der R ein Wasserstoffatom, Methyl, Fluor, Chlor oder Brom und R² einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen, einen Cyclohexylrest oder einen Rest aus der Gruppe

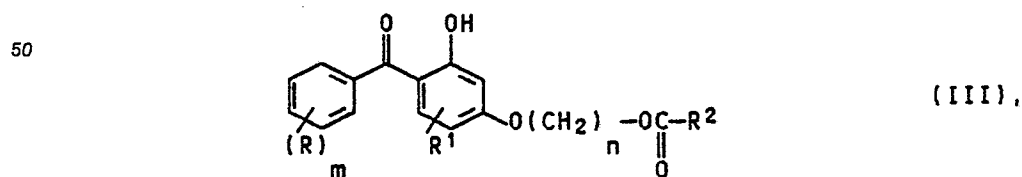


wobei p und q für die Zahlen 1 oder 2 stehen, bedeuten, zusetzt.

3. Verwendung von Benzophenonderivaten gemäß der im Anspruch 1 definierten Formel I beim Färben von textilem Polyestermaterial mit Dispersionsfarbstoffen zur Verbesserung der Lichtechtheit in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.%, bezogen auf das Textilgut.

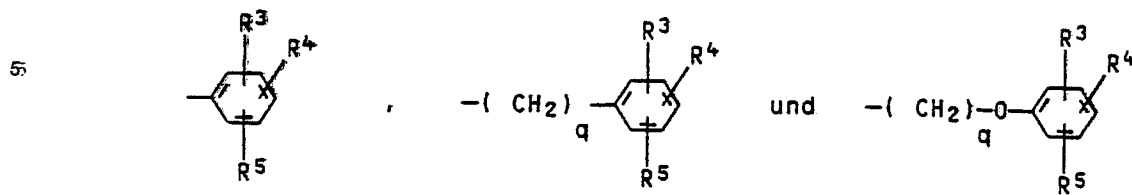
4. Verwendung von Benzophenonderivaten der in Anspruch 2 definierten Formel II zum Färben von textilem Polyestermaterial mit Dispersionsfarbstoffen nach Anspruch 3.

5. Benzophenonderivate der Formel III



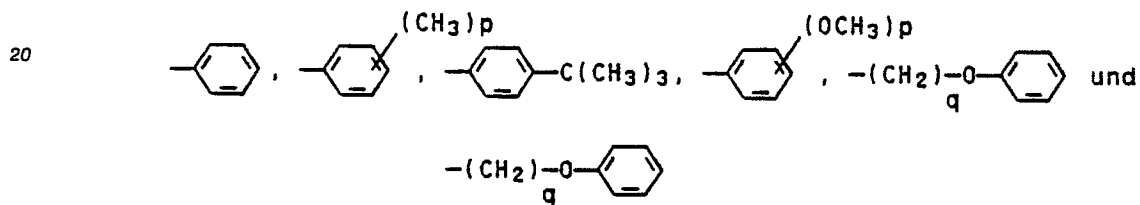
in der für R ein Wasserstoffatom, ein Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen, Cyan, Fluor, Chlor, Brom oder Trifluormethyl, R¹ ein Wasserstoffatom oder ein Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen und für m die Zahl 1 oder 2, für n die Zahl 2, 3 oder 4 und für R² ein durch Hydroxy oder C₁-bis C₄-Alkoxy substituierter Alkylrest mit 1

bis 4 C-Atomen, ein Rest aus der Gruppe



wobei R^3 , R^4 und R^5 Wasserstoffatome, Alkyl- oder Alkoxyreste mit 1 bis 4 C-Atomen oder eine oder zwei der Reste R^2 bis R^5 Fluor, Chlor, Brom, Cyan oder Trifluormethyl und q die Zahl 1, 2, 3 oder 4 bedeuten, mit der Einschränkung, daß wenigstens einer der Reste R^3 bis R^5 von Wasserstoff verschieden sein muß, oder für R^2 ein gegebenenfalls substituierter 5- oder 6-gliedriger, ungesättigter heterocyclischer Ring stehen.

15 6. Benzophenonderivate der Formel III nach Anspruch 5, in denen R ein Wasserstoffatom, Methyl, ein Fluor-, Chlor- oder Bromatom und m die Zahl 1, R^1 ein Wasserstoffatom und R^2 einen Rest aus der Gruppe



wobei p und q für die Zahlen 1 oder 2 stehen, bedeuten mit der Ausnahme, daß R^2 nicht Phenyl sein kann, wenn R für ein Wasserstoffatom steht.

30

35

40

45

50

55