

 12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

 21 Anmeldenummer: 88810105.2

 Int. Cl.4: **D 06 P 1/642**
D 06 P 3/54

 22 Anmeldetag: 22.02.88

 30 Priorität: 27.02.87 CH 752/87

 43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
 31.08.88 Patentblatt 88/35

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

 71 Anmelder: **CIBA-GEIGY AG**
Klybeckstrasse 141
CH-4002 Basel (CH)

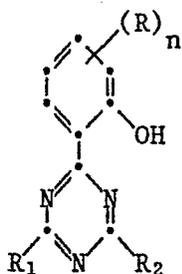
 72 Erfinder: **Reinert, Gerhard, Dr.**
Weiheweg 1/7
CH-4123 Allschwil (CH)

Burdeska, Kurt, Dr.
Laufenburgerstrasse 30
CH-4058 Basel (CH)

 54 Verfahren zur Verbesserung der fotochemischen Stabilität von Färbungen auf Polyesterfasermaterialien.

 57 Es wird ein Verfahren zur Verbesserung der fotochemischen Stabilität von Färbungen auf Polyesterfasermaterialien mit UV-Absorbemern der Formel
 n 0, 1 oder 2
 bedeuten, beschrieben.

(1)



behandelt, worin
 R nieder Alkyl, nieder Alkoxy, Halogen oder Hydroxy,
 R₁ und R₂ unabhängig voneinander Alkyl, durch Hydroxy,
 nieder Alkoxy, nieder Alkylthio, Amino oder Mono- oder
 Di-alkylamino substituiertes Alkyl, Phenyl, durch Chlor, nieder
 Alkyl oder nieder Alkoxy substituiertes Phenyl oder o-Hydroxy-
 phenyl und

EP 0 280 653 A1

Beschreibung

Verfahren zur Verbesserung der fotochemischen Stabilität von Färbungen auf Polyesterfasermaterialien

5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verbesserung der fotochemischen Stabilität von Färbungen auf Polyesterfasermaterialien.

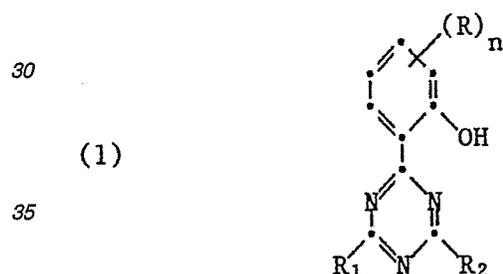
Gefärbtes Polyesterfasermaterial wird bei Belichtung und besonders bei gleichzeitiger Wärmeeinwirkung geschädigt. Man hat daher solche gefärbten Materialien gegen die Licht- und Wärmeeinwirkung mit UV-Absorbieren vom Benzophenon- oder Benzotriazoltyp geschützt ohne aber befriedigende Resultate zu erreichen, weil diese Verbindungen ihrer ungenügenden Sublimationsechtheit wegen, bei der Thermofixierung der Färbungen und bei Belichtung bei erhöhten Temperaturen zu Produktverluste und somit ungenügendem Schutz geführt haben.

Die fotochemische Stabilisierung von organischen Materialien, wie z.B. vollsynthetische Polymeren und natürlichen Polymeren vor allem reinen Additions- und reinen Kondensationspolymeren oder durch Additionspolymerisation vernetzten Kondensationspolymeren, z.B. Polyesterharzen ist aus der US-A-3 896 125 bekannt. Es handelt sich aber dabei um den Schutz dieser organischen Materialien durch Einverleibung der Schutzmittel in die organische polymere Masse, wobei o-Hydroxyphenyl-s-triazine eingesetzt werden.

Die der vorliegenden Erfindung zugrundeliegende Aufgabe war es, ein Verfahren zur Verbesserung der fotochemischen Stabilität von Färbungen auf Polyesterfasermaterialien zu finden, welches keinen Produktverlust aufweist und den gegenwärtigen Anforderungen genügt.

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, dass man anstelle der Einverleibung der schützenden Stoffe in die Fasermaterialien deren Aufbringung auf diesen verwendet.

25 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren zur Verbesserung der fotochemischen Stabilität von Färbungen auf Polyesterfasermaterialien mit UV-Absorbieren, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man das Fasermaterial mit einer Verbindung der Formel



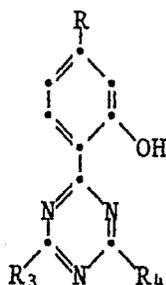
40 behandelt, worin
R nieder Alkyl, nieder Alkoxy, Halogen oder Hydroxy,
R₁ und R₂ unabhängig voneinander Alkyl, durch Hydroxy, nieder Alkoxy, Alkylthio, Amino oder Mono- oder Di-alkylamino substituiertes Alkyl, Phenyl, durch Chlor, nieder Alkyl oder nieder Alkoxy substituiertes Phenyl oder o-Hydroxyphenyl und
45 n 0, 1 oder 2
bedeuten.

Als nieder Alkyl, Alkoxy oder Alkylthio kommt ein Rest mit 1 bis 4 C-Atomen, wie Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl, Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, Butoxy, Isobutoxy, sek.-Butoxy, tert.-Butoxy, Methylthio, Ethylthio, Propylthio, Isopropylthio, Butylthio, Isobutylthio, sek.-Butylthio und tert.-Butylthio in Betracht.

50 Bedeutet R₁ und/oder R₂ Alkyl, so kommt ein Alkylrest mit 1 bis 18 C-Atomen, wie Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, tert.-Butyl, Pentyl, Hexyl, Octyl, Decyl, Dodecyl, Tetradecyl, Hexadecyl und Octadecyl in Betracht. Bevorzugt sind Alkylreste mit 1 bis 4 C-Atomen. Ist einer dieser Alkylreste durch einen Mono- oder Dialkylaminorest substituiert, so handelt es sich um Aminoreste, die durch nieder Alkyl mono- oder disubstituiert sind, wie Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Dimethyl-, Diethyl-, Dipropyl- oder Dibutylaminoreste.
55 Von besonderem Interesse für das erfindungsgemässe Verfahren sind die Verbindungen der Formel

60

(2)



5

10

worin

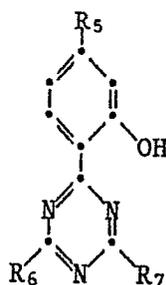
R die oben angegebene Bedeutung hat und

R₃ und R₄ unabhängig voneinander Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen, Phenyl oder durch nieder Alkyl oder nieder Alkoxy substituiertes Phenyl bedeuten.

15

Im erfindungsgemässen Verfahren werden bevorzugt Verbindungen der Formel

(3)



20

25

30

verwendet, worin

R₅ nieder Alkyl oder nieder Alkoxy undR₆ und R₇ unabhängig voneinander Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen oder Phenyl bedeuten.

Die auch als UV-Absorber bekannten Verbindungen der Formeln (1) bis (3), sind bekannt oder können in an sich bekannter Weise hergestellt werden, so z.B. durch Erhitzen eines Amidins und eines o-Hydroxybenzocarbonsäureesters, vorzugsweise im ungefähren molaren Mengenverhältnis von 2:1 in siedenden, organischen Lösungsmitteln [cf. US 3,896,125 und Helv. Chim. Acta 55, 1566-1595 (1972)].

35

Geeignete Verbindungen der Formeln (1), (2) und (3) sind z.B.

2-(2'-Hydroxy-5'-methylphenyl)-4,6-dimethyl-s-triazin: F. 131°C:

40

2-(2'-Hydroxy-3',5'-dimethylphenyl)-4,6-dimethyl-s-triazin: F. 177°C:

2-(2'-Hydroxy-4',5'-dimethylphenyl)-4,6-dimethyl-s-triazin: λ 349 μm: T 480%:

2-(2'-Hydroxy-4',5'-dimethylphenyl)-4,6-diethyl-s-triazin: F. 98°C:

2-(2'-Hydroxy-5'-chlorphenyl)-4,6-dimethyl-s-triazin: F. 160°C:

2-(2'-Hydroxyphenyl)-4,6-dimethyl-s-triazin: F. 133°C:

45

2-(2'-Hydroxy-5'-tert.-butylphenyl)-4,6-dimethyl-s-triazin: λ 352 μm: T 600%:

2-(2'-Hydroxyphenyl)-4,6-didecyl-s-triazin: F. 53°C:

2-(2'-Hydroxyphenyl)-4,6-dinonyl-s-triazin: F. 45°C:

2-(2'-Hydroxyphenyl)-4,6-diheptadecyl-s-triazin: λ 338 μm: T 800%:

2-(2'-Hydroxyphenyl)-4,6-dipropyl-s-triazin: 18 bis 20°C:

50

2-(2'-Hydroxyphenyl)-4,6-bis-β-methylmercaptoethyl-s-triazin: λ 341 μm: T 600%:

2-(2'-Hydroxyphenyl)-4,6-bis-β-dimethylaminoethyl-s-triazin: λ 340 μm: T 630%:

2-(2'-Hydroxyphenyl)-4,6-bis-(β-butylaminoethyl)-s-triazin:

λ 341 μm: T 660%:

2-(2'-Hydroxyphenyl)-4,6-di-tert.-butyl-s-triazin: λ 338 μm: T 680%:

55

2-(2'-Hydroxyphenyl)-4,6-dioctyl-s-triazin: F. 40°C:

2-(2'-Hydroxy-4'-methoxyphenyl)-4,6-diphenyl-s-triazin: F. 204-205°C.

2-(2'-Hydroxy-4'-ethoxyphenyl)-4,6-diphenyl-s-triazin: F. 201-202°C: und

2-(2'-Hydroxy-4'-isopropyl)-4,6-diphenyl-s-triazin: F. 181-182°C.

Die als UV-Absorber zu verwendenden Verbindungen der Formeln (1), (2) und (3) werden in einer Menge von 0,05 bis 7,5, vorzugsweise 0,20 bis 3 und besonders 0,5 bis 2% vom Gewicht des Fasermaterials eingesetzt.

60

Als Polyesterfasermaterial, das in Gegenwart der genannten UV-Absorber gefärbt werden kann, sind z.B. Celluloseesterfasern, wie Cellulose-2 1/2-acetatfasern und -triacetatfasern und besonders lineare Polyesterfasern zu erwähnen. Unter linearen Polyesterfasern sind dabei Synthesefasern zu verstehen, die z.B. durch

65

Kondensation von Terephthalsäure mit Ethylenglykol oder von Isophthalsäure oder Terephthalsäure mit 1,4-Bis(hydroxymethyl)-cyclohexan erhalten werden, sowie Mischpolymere aus Terephthal- und Isophthalsäure und Ethylenglykol. Der in der Textilindustrie bisher fast ausschliesslich eingesetzte lineare Polyester besteht aus Terephthalsäure und Ethylenglykol.

5 Die Fasermaterialien können auch als Mischgewebe unter sich oder mit anderen Fasern, z.B. Mischungen aus Polyacrylnitril/Polyester, Polyamid/Polyester, Polyester/Baumwolle, Polyester/Viskose und Polyester/Wolle, verwendet werden.

Das zu färbende Textilmaterial kann sich in verschiedenen Aufmachungsformen befinden. Vorzugsweise kommt Stückware, wie Gewirke oder Gewebe in Betracht.

10 Die zu verwendenden Dispersionsfarbstoffe, die in Wasser nur sehr wenig löslich sind und in der Farbflotte zum grössten Teil in Form einer feinen Dispersion vorliegen, können den verschiedensten Farbstoffklassen angehören, beispielsweise den Acridon-, Azo-, Anthrachinon-, Cumarin-, Methin-, Perinon-, Naphthochinonimin-, Chinophthalon-, Styryl- oder Nitrofarbstoffen. Es können auch Mischungen von Dispersionsfarbstoffen erfindungsgemäss eingesetzt werden.

15 Polyester/Wolle-Mischfasermaterialien werden erfindungsgemäss vorzugsweise mit handelsüblichen Mischungen von anionischen Farbstoffen und Dispersionsfarbstoffen gefärbt. Bei den anionischen Farbstoffen handelt es sich beispielsweise um Salze schwermetallhaltiger oder vorzugsweise metallfreier Mono-, Dis- oder Polyzofarbstoffe einschliesslich der Formazanfarbstoffe sowie der Anthrachinon-, Xanthen-, Nitro-, Triphenylmethan-, Naphthochinonimin- und Phthalocyaninfarbstoffe. Der anionische Charakter dieser Farbstoffe kann durch Metallkomplexbildung allein und/oder vorzugsweise durch saure, salzbildende Substituenten, wie Carbonsäuregruppen, Schwefelsäure- und Phosphonsäureestergruppen, Phosphonsäuregruppen oder Sulfonsäuregruppen bedingt sein. Diese Farbstoffe können im Molekül auch sogenannte reaktive Gruppierungen, welche mit der Wolle eine kovalente Bindung eingehen, aufweisen.

20 Von Interesse sind insbesondere die 1:1- oder 1:2-Metallkomplexfarbstoffe. Die 1:1-Metallkomplexfarbstoffe weisen vorzugsweise eine oder zwei Sulfonsäuregruppen auf. Als Metall enthalten sie ein Schwermetallatom wie z.B. Kupfer, Nickel oder insbesondere Chrom.

Die 1:2-Metallkomplexfarbstoffe enthalten als Zentralatom ein Schwermetallatom wie z.B. ein Kobaltatom oder insbesondere ein Chromatom. Mit dem Zentralatom sind zwei komplexbildende Komponenten verbunden, von denen mindestens eine ein Farbstoffmolekül ist, vorzugsweise jedoch beide Farbstoffmoleküle sind. Dabei können die beiden an der Komplexbildung beteiligten Farbstoffmoleküle gleich oder voneinander verschieden sein. Die 1:2-Metallkomplexfarbstoffe können z.B. zwei Azomethinmoleküle, einen Disazofarbstoff und einen Monoazofarbstoff oder vorzugsweise zwei Monoazofarbstoffmoleküle enthalten. Die Azofarbstoffmoleküle können wasserlöslichmachende Gruppen aufweisen, wie z.B. Säureamid-, Alkylsulfonyl- oder die obengenannten sauren Gruppen. Bevorzugt sind 1:2-Kobalt- oder 1:2-Chromkomplexe von Monoazofarbstoffen, die Säureamid-, Alkylsulfonyl- oder insgesamt eine einzige Sulfonsäuregruppe aufweisen.

Es können auch Mischungen der anionischen Farbstoffe eingesetzt werden.

30 Fasermischungen aus Polyester und Baumwolle werden in der Regel mit Kombination von Dispersionsfarbstoffen und Küpenfarbstoffen, Schwefelfarbstoffen, Leukoküpenesterfarbstoffen, Direktfarbstoffen oder Reaktivfarbstoffen gefärbt, wobei der Polyesteranteil mit Dispersionsfarbstoffen vor-, gleichzeitig oder nachgefärbt wird.

Bei den Küpenfarbstoffen handelt es sich um höher annellierte und heterocyclische Benzochinone oder Naphthochinone, um Schwefelfarbstoffe und insbesondere um anthrachinoide oder indigoide Farbstoffe. Beispiele von erfindungsgemäss verwendbaren Küpenfarbstoffen sind im Colour Index, 3rd Edition (1971), 45 Vol. 3, auf den Seiten 3649 bis 3837 unter der Bezeichnung "Sulphur Dyes" und "Vat Dyes" aufgeführt.

Als Direktfarbstoffe geeignet sind beispielsweise die in Colour Index 3rd Edition (1971), Vol. 2, auf den Seiten 2005 bis 2478 genannten "Direct Dyes".

Die Leukoküpenesterfarbstoffe sind z.B. aus Küpenfarbstoffen der Indigo-, Anthrachinon- oder Indanthren-Reihe durch Reduktion z.B. mit Eisenpulver und anschliessende Veresterung z.B. mit Chlorsulfonsäure erhältlich und sind im Colour Index, 3rd Edition (1971), Vol. 3, als "Solubilised Vat Dyes" bezeichnet.

Unter Reaktivfarbstoffen werden die üblichen Farbstoffe verstanden, welche mit der Cellulose eine chemische Bindung eingehen, z.B. die im Colour Index, 3rd Edition (1971), Vol. 3, auf den Seiten 3391 bis 3560 aufgeführten "Reactive Dyes".

55 Die Menge der der Flotte zuzusetzenden Farbstoffe richtet sich nach der gewünschten Farbstärke; im allgemeinen haben sich Mengen von 0,01 bis 10, vorzugsweise 0,02 bis 5 Gewichtsprozent, bezogen auf das eingesetzte Textilmaterial, bewährt.

Die erfindungsgemäss zu verwendenden Verbindungen können auch in Mischung mit bekannten Carriern auf Basis von z.B. Di- oder Tri-chlorbenzol, Methyl- oder Ethylbenzol, o-Phenylphenol, Benzylphenol, Diphenylether, Chlordiphenyl, Methyldiphenyl, Cyclohexanon, Acetophenon, Alkylphenoxyethanol, Mono-, Di- oder Trichlorphenoxyethanol oder -propanol, Pentachlorphenoxyethanol, Alkylphenylbenzoate, oder insbesondere auf Basis von Diphenyl, Methyldiphenylether, Dibenzylether, Methylbenzoat, Butylbenzoat und Phenylbenzoat eingesetzt werden.

Die Carriern werden vorzugsweise in einer Menge von 0,5 bis 2 g/l Flotte oder 5 bis 10 Gewichtsprozent, bezogen auf die zu verwendenden Verbindungen eingesetzt.

65 Die Farbbäder können je nach dem zu behandelnden Textilmaterial neben den Farbstoffen und den

erfindungsgemäss einzusetzenden Verbindungen Wollschutzmittel, Oligomereninhibitoren, Oxidationsmittel, Antischaummittel, Emulgatoren, Egalisiermittel, Retarder und vorzugsweise Dispergiemittel enthalten.

Die Dispergiemittel dienen vor allem zur Erzielung einer guten Feinverteilung der Dispersionsfarbstoffe. Es kommen beim Färben mit Dispersionsfarbstoffen allgemein gebräuchlichen Dispergatoren in Frage.

Als Dispergiemittel kommen vorzugsweise sulfatierte oder phosphatierte Anlagerungsprodukte von 15 bis 100 Mol Ethylenoxid oder vorzugsweise Propylenoxid an mehrwertige, 2 bis 6 Kohlenstoffatome aufweisende aliphatische Alkohole wie z.B. Ethylenglykol, Glycerin oder Pentaerythrit oder an mindestens zwei Aminogruppen oder eine Aminogruppe und eine Hydroxylgruppe aufweisende Amine mit 2 bis 9 Kohlenstoffatomen sowie Alkylsulfonate mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, Alkylbenzolsulfonate mit geradkettiger oder verzweigter Alkylkette mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, wie z.B. Nonyl- oder Dodecylbenzolsulfonat, 1,3,5,7-Tetramethyloctylbenzolsulfonat oder Octadecylbenzolsulfonat, sowie Alkyl-naphthalinsulfonate oder Sulfobernsteinsäureester, wie Natriumdioctylsulfosuccinat in Betracht.

Besonders günstig haben sich als anionische Dispergiemittel Ligninsulfonate, Polyphosphate und vorzugsweise Formaldehyd-Kondensationsprodukte aus aromatischen Sulfonsäuren, Formaldehyd und gegebenenfalls mono- oder bifunktionellen Phenolen wie z.B. aus Kresol, β -Naphtholsulfonsäure und Formaldehyd, aus Benzolsulfonsäure, Formaldehyd und Naphthalinsäure, aus Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd oder aus Naphthalinsulfonsäure, Dihydroxydiphenylsulfon und Formaldehyd erwiesen. Bevorzugt ist das Dinatriumsalz des Di-(6-sulfonaphthyl-2-)methans.

Es können auch Gemische von anionischen Dispergiemitteln zum Einsatz kommen. Normalerweise liegen die anionischen Dispergiemittel in Form ihrer Alkalimetallsalze, Ammoniumsalze oder Aminalsalze vor. Diese Dispergiemittel werden vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 5 g/l Flotte verwendet.

Die Färbebäder können je nach dem zu verwendenden Farbstoff und Substrat zusätzlich zu den bereits genannten Hilfsmitteln auch übliche Zusätze, zweckmässig Elektrolyte wie Salze, z.B. Natriumsulfat, Ammoniumsulfat, Natrium- oder Ammoniumphosphate oder -polyphosphate, Metallchloride oder -nitrate wie Natriumchlorid, Calciumchlorid, Magnesiumchlorid bzw. Calciumnitrate, Ammoniumacetat oder Natriumacetat und/oder Säuren, z.B. Mineralsäuren wie Schwefelsäure oder Phosphorsäure, oder organische Säuren, zweckmässig niederaliphatische Carbonsäuren wie Ameisen-, Essig- oder Oxalsäure sowie auch Alkalien oder Alkalispender, Komplexbildner, enthalten.

Die Säuren dienen vor allem der Einstellung des pH-Wertes der erfindungsgemäss verwendeten Flotten, der in der Regel 4 bis 6,5, vorzugsweise 4,5 bis 6, beträgt.

Die Färbungen erfolgen mit Vorteil aus wässriger Flotte nach dem Ausziehverfahren. Das Flottenverhältnis kann dementsprechend innerhalb eines weiten Bereichs gewählt werden, z.B. 1:4 bis 1:100, vorzugsweise 1:6 bis 1:50. Die Temperatur, bei der gefärbt wird, beträgt mindestens 50°C und in der Regel ist sie nicht höher als 140°C. Vorzugsweise liegt sie im Bereich von 80 bis 135°C.

Lineare Polyesterfasern und Cellulose-triacetatfasern färbt man vorzugsweise nach dem sogenannten Hochtemperaturverfahren in geschlossenen und zweckmässigerweise auch druckbeständigen Apparaturen bei Temperaturen von über 100°C, bevorzugt zwischen 110 und 135°C, und gegebenenfalls unter Druck. Als geschlossene Gefässe eignen sich beispielsweise Zirkulationsapparaturen wie Kreuzspul- oder Baumfärbeparate, Haspelkufen, Düsen- oder Trommelfärbemaschinen, Muff-Färbeparate, Paddeln oder Jigger.

Cellulose-2¹/₂-acetatfasern färbt man vorzugsweise bei Temperaturen von 80-85°C.

Das erfindungsgemässe Färbverfahren kann so durchgeführt werden, dass man das Färbegut entweder zuerst mit den Verbindungen kurz behandelt und anschliessend färbt oder vorzugsweise gleichzeitig mit den Verbindungen und dem Farbstoff behandelt.

Vorzugsweise lässt man das Färbegut während 5 Minuten bei 50 bis 80°C im Bad, das den Farbstoff, Öl Verbindung und gegebenenfalls weitere Zusätze enthält und auf einen pH-Wert von 4,5 bis 5,5 eingestellt ist vorlaufen, steigert die Temperatur innerhalb von 10 bis 20 Minuten auf 100 bis 110°C und innerhalb von weiteren 10 bis 20 Minuten auf 125 bis 130°C, und belässt die Färbeflotte 15 bis 90 Minuten, vorzugsweise 30 Minuten, bei dieser Temperatur.

Die Fertigstellung der Färbungen erfolgt durch Abkühlen der Färbeflotte auf 50 bis 80°C, spülen der Färbungen mit Wasser und gegebenenfalls durch Reinigung auf übliche Weise im alkalischen Medium unter reduktiven Bedingungen. Die Färbungen werden dann wiederum gespült und getrocknet. Bei einer allfälligen Verwendung von Carriern werden die Färbungen zwecks Verbesserung der Lichtecktheit, vorteilhafterweise nach einer Hitzebehandlung, z.B. Thermosolisieren, unterworfen, die vorzugsweise bei 160 bis 180°C und während 30 bis 90 Sekunden durchgeführt wird. Bei Verwendung von Küpenfarbstoffen für den Celluloseanteil wird die Ware auf übliche Weise zuerst mit Hydrosulfid bei einem pH-Wert von 6 bis 12,5 und dann mit Oxidationsmittel behandelt und schliesslich ausgewaschen.

Mit dem erfindungsgemässen Verfahren werden Polyesterfasermaterialien fotochemisch stabilisiert. d.h. gegen Belichtung, insbesondere Heissbelichtung, mit sichtbarem und UV-Licht geschützt.

Ein besonders hervorragender Vorteil des erfindungsgemässen Verfahrens ist, dass im Vergleich zu bisher bekannten Verfahren zur fotochemischen Stabilisierung von Polyesterfasermaterialien keine Vor- oder Nachbehandlung des Fasermaterials erforderlich ist.

In den folgenden Herstellungsvorschriften und Beispielen beziehen sich die Prozentsätze, wenn nichts anderes angegeben ist, auf das Gewicht. Die Mengen beziehen sich bei den Farbstoffen und bei den UV-Absorbieren auf Reinsubstanz. Allfällige fünfstellige Colour-Index-Nummern (C.I.) beziehen sich auf die 3. Auflage des Colour-Index.

Beispiel 1:

5 g eines UV-Absorbers werden mit 5 g des Kondensationsproduktes aus Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd als Dispergator, das in 7,5 ml Wasser gelöst ist, mit 20 g Quarzkügelchen (Durchmesser ca. 1 mm) versetzt und mit einem Rührer mit ca. 1600 Umdrehungen pro Minute so lange gemahlen, bis die Teilchengrösse unter 2µm liegt. Die Dispersion wird von den Quarzkügelchen mittels eines feinen Maschensiebels abgetrennt und mit Wasser auf 20% an Wirksubstanz eingestellt. Danach rührt man 0,3 % Carboxymethylcellulose ein, um die Dispersion zu stabilisieren.

10 Beispiel 2:

Es werden 6 verschiedene UV-Absorber (= UVA) vergleichend geprüft. Dazu werden 39 Trikotmusterstücke à 10 g aus Diolen® vorbereitet, wobei je Behandlung stets 3 Muster gemeinsam gefärbt werden. Pro UVA werden 2 verschiedene Konzentrationen angefertigt, 3 Muster werden ohne UVA gefärbt. Die Färbungen werden in üblicher Weise in Druckbomben in einem HT-Apparat angefertigt. Die flotten weisen folgende Grundzusammensetzung auf:

2 g/l Ammoniumsulfat
0,5 g/l eines Dispergiermittels
0,2 % C.I. Dispers Orange 53

[Die Flotten werden stets mit Ameisensäure auf pH 5 eingestellt; die Berechnung des Farbstoffes erfolgt auf das Warengewicht.]

Für 3 Trikotstücke enthält diese Flotte keine weiteren Zusätze, alle weiteren Flotten werden zusätzlich mit 1,65 und 5,0% der UVA I-VI (stets 20%ige Mahlungen) beschickt.

UVA I: 2-(2'-Hydroxy-3'-tert.butyl-5'-methyl-phenyl)-5-chlorbenzotriazol.

UVA II: 2,2'-Dihydroxy-4,4'-dimethoxybenzophenon.

25 UVA III: 2-(2'-Hydroxy-4'-methoxy-phenyl)-4,6-diphenyl-s-triazin.

UVA IV: 2-(2'-Hydroxy-4'-ethoxy-phenyl)-4,6-diphenyl-s-triazin.

UVA V: 2-(2'-Hydroxy-4'-iso-propoxy-phenyl)-4,6-diphenyl-s-triazin.

UVA VI: 2-(2'-Hydroxy-4'-n-propoxy-phenyl)-4,6-diphenyl-s-triazin.

Das Färben wird in Druckbomben bei einem Flottenverhältnis von 1:10 vorgenommen, indem man zunächst die Trikotstücke bei 50°C während 5 Minuten behandelt, sodann die Temperatur zuerst in 10 Minuten auf 100°C und dann in weiteren 10 Minuten auf 130°C erhöht. Es wird 30 Minuten lang bei dieser Temperatur gefärbt, danach auf 50°C abgekühlt, in warmem Wasser gespült, zentrifugiert und in einem Umluftofen bei 80°C getrocknet. Schliesslich werden die 13 Serien von je 3 Stücken von je 10 g in 3 Serien unterteilt. Während die Serie 1 unbehandelt bleibt, werden die Serie 2 60 Sekunden lang bei 180°C und die Serie 3 60 Sekunden lang bei 200°C in einem Heissluft-Thermofixiergerät (z.B. das von W. Mathis, Niederhasli, Schweiz) behandelt.

Alle 39 Muster werden anschliessend auf ihre Heisslichtechtheit nach Ford EU BO 50-2 (Prüfvorschrift FLT EU BO 50-2; Prüfgerät Xenotest 1200, Gleichlauf; Prüfdauer 48 Stunden; Schwarztafeltemperatur 75°C; Feuchtigkeit 80%) geprüft. Man erhält folgende Resultate:

40

45

50

55

60

65

Tabelle I:

UV-Absorber	Menge %	Lichtechnheiten nach FORD		
		-	180°C 60"	200°C 60"
keiner	-	1 - 2	1 - 2	1 - 2
I	1,65	3 - 4	3 - 4	2 - 3
	5,0	- 4	3 - 4	3
II	1,65	3 - 4	3 - 4	3
	5,0	4	3 - 4	3 +
III	1,65	3 - 4 +	3 - 4 +	3 - 4 +
	5,0	4	4	4
IV	1,65	- 3 - 4	- 3 - 4	- 3 - 4
	5,0	+ 3 - 4	- 4	- 4
V	1,65	3 - 4	3 - 4	3 - 4
	5,0	4	4	4
VI	1,65	3 - 4	+ 3 - 4	- 4
	5,0	- 4	+ 4	+ 4

Die Lichtechnheitsbewertung zeigt deutlich, dass bei den beiden bekannten UV-Absorbern I und II eine deutliche Verringerung der Werte erfolgt, wenn bei 200°C thermofixiert wird. Bei den erfindungsgemäss verwendbaren UV-Absorbern bleibt der Heisslichtechnheitswert weitgehend gleich.

Beispiel 3:

Man geht wie in Beispiel 2 beschrieben vor mit der Ausnahme, dass kein Farbstoff eingesetzt wird. Die Thermofixierungen werden unter denselben Bedingungen vorgenommen. Die auf der Faser befindlichen UV-Absorbermengen werden durch Remissionsmessungen auf den Trikotstücken bestimmt; als charakteristische Konzentrationsgrösse werden die K/S-Werte angegeben.

Tabelle II:

UV-Absorber	Menge %	K/S - WERTE (in %)		
		-	180°C 60"	200°C 60"
I*	1,65	25,1 (100 %)	19,0 (75 %)	11,3 (45 %)
	5,0	57,1 (100 %)	43,2 (75,7 %)	28,7 (50,3 %)
II**	1,65	26,1 (100 %)	21,5 (82,4 %)	18,0 (68,9 %)
	5,0	46,6 (100 %)	31,9 (68,5 %)	25,0 (53,6 %)
III	1,65	25,3 (100 %)	23,0 (90,9 %)	23,4 (92,5 %)
	5,0	48,5 (100 %)	39,6 (81,7 %)	29,9 (61,6 %)
IV	1,65	27,3 (100 %)	27,6 (100 %)	24,9 (91 %)
	5,0	43,2 (100 %)	41,0 (95 %)	40,9 (95 %)
V	1,65	22,6 (100 %)	21,8 (96 %)	20,7 (92 %)
	5,0	74,6 (100 %)	74,1 (99 %)	52,0 (70 %)
VI	1,65	23,6 (100 %)	24,7 (100 %)	26,0 (100 %)
	5,0	71,8 (100 %)	71,0 (99 %)	72,0 (100 %)

* geringes / ** mässiges Vergilben durch das Produkt

Die K/S-Werte ergeben eindeutig, dass der Verlust an UV-Absorber durch Sublimation beim Thermofixieren bei den Produkten I und II eindeutig höher liegt als bei den Produkten III - VI.

Beispiel 4:

Auf 5 Serien von Trikotstücken aus [®]Diolen von jeweils 3 Stücken von je 10 g werden Beigefärbungen mit der Farbstoffkombination (berechnet in Gew.-% auf das Färbematerial)

0,12 %	C.I. Dispers	Yellow 23	}
0,11 %	C.I. Dispers	Red 302	
0,05 %	C.I. Dispers	Violet 57	
0,02 %	C.I. Dispers	Blue 60	

unter Zusatz von 0,00 1,65 und 5,0% der UV-Absorber I und III angefertigt. Der Ansatz der Färbebäder und das Vorgehen erfolgt wie in Beispiel 1 angegeben. Die fertigen Färbungen werden ebenfalls wie in Beispiel 1 angegeben thermofixiert und auf die Heisslichtechtheiten getestet. Es werden folgende Resultate erhalten.

Tabelle III:

UV-Absorber*	Menge %	Lichtechtheiten nach FORD		
		-	180°C 60"	200°C 60"
keiner	-	- 2-3 RH	2-3 RH +	2-3 RH +
I	1,65	3 RH +	3 RH +	3 RH +
	5,0	3-4 RH	3-4 RH	3-4 RH
III	1,65	4	4	4
	5,0	4	4	4

* stets 20 % an Wirksubstanz

Die Werte der Lichtechtheitsbewertung zeigen für den UV-Absorber III eindeutig die besseren Bewertungen.

Beispiel 5:

Auf 5 Serien von Trikotstücken aus [®]Diolen von jeweils 3 Stücken aus je 10 g werden Bordeauxrot-Färbungen wie in Beispiel 4 beschrieben gefärbt, thermofixiert und getestet. Der Farbstoffansatz besteht aus (berechnet in Gew.-%):

0,05 %	C.I. Dispers	Violet 57	}
0,05 %	C.I. Dispers	Blue 60	
1,00 %	C.I. Dispers	Violet 95	
0,40 %	C.I. Dispers	Orange 149	

Die Lichtechtheitsbewertung erbrachte folgende Zahlen:

Tabelle IV:

UV-Absorber*	Menge %	Lichtechtheiten nach FORD		
		-	180°C 60"	200°C 60"
keiner	-	3-4	3-4 GH	3-4 GH
I	1,65	3-4 GH +	3-4 GH	-4
	5,0	-4	-4	4
III	1,65	4	4 +	4
	5,0	4-5	4-5	4-5

* stets 20 % an Wirksubstanz

Auch für diese Färbungen zeigt der UV-Absorber III die besseren Ergebnisse.

Beispiel 6:

Auf 7 Stränge à je 10 g eines Terylene[®]-Stapelgarns werden Grau-Färbungen mit und ohne UV-Absorbem hergestellt. Es wird wie in Beispiel 2 beschrieben gefärbt, wobei folgender Farbstoffansatz verwendet wird:

1,0 % C.I. Dispers Yellow 42
 0,3 % C.I. Dispers Blue 60
 0,15 % C.I. Dispers Violet 57
 0,40 % C.I. Dispers Red 302

Als UV-Absorber kommen die Produkte I, III und VI zur Anwendung (vgl. Tabelle V). Die Bestimmung der Heisslichtechtheiten erfolgte nach Ford Eu Bo 50-2 (48 h und 96 h) und DIN 75.202, Entwurf (Fakra; 96 h und 192 h). Es werden folgende Ergebnisse erzielt:

Tabelle V

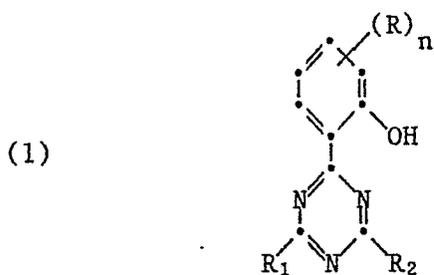
UV-Absorber	Menge %	Heisslichtechtheiten			
		FAKRA 96h	FAKRA 192h	FORD 48h	FORD 96h
keiner	-	3-4	3	3-4	3
I*	1,5	3-4	3-4	3-4	3
	4,5	4-5	4	+4	3-4
III*	1,5	4-5	+4	4	3-4
	4,5	4-5	+4	+4	4
VI*	1,5	-4-5	-4	4	3-4
	4,5	+4	+4	4	-4

* als 20%ige Dispersionen

Aus den Resultaten der Lichtechtheitsbewertung ist erkennbar, dass die UV-Absorber III und VI bei den Langzeittests die bessere Bewertung als der UV-Absorber I ergeben.

Patentansprüche

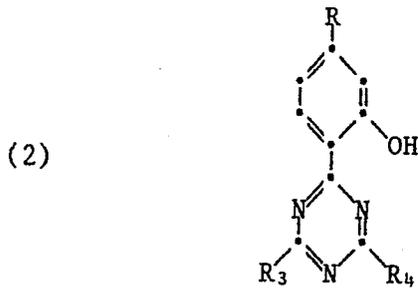
1. Verfahren zur Verbesserung der fotochemischen Stabilität von Färbungen auf Polyesterfasermaterialien mit UV-Absorbern, dadurch gekennzeichnet, dass man das Fasermaterial mit einer Verbindung der Formel



behandelt, worin
 R nieder Alkyl, nieder Alkoxy, Halogen oder Hydroxy,
 R₁ und R₂ unabhängig voneinander Alkyl, durch Hydroxy, nieder Alkoxy, nieder Alkylthio, Amino oder Mono- oder Di-alkylamino substituiertes Alkyl, Phenyl, durch Chlor, nieder Alkyl oder nieder Alkoxy substituiertes Phenyl oder o-Hydroxyphenyl und
 n 0, 1 oder 2

bedeuten.

2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel

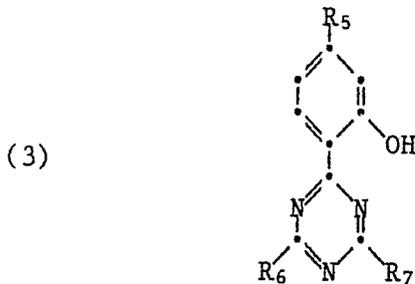


worin

R die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat und

R₃ und R₄ unabhängig voneinander Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen, Phenyl oder durch nieder Alkyl oder nieder Alkoxy substituiertes Phenyl bedeuten, verwendet.

3. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel



worin

R₅ nieder Alkyl oder nieder Alkoxy und

R₆ und R₇ unabhängig voneinander Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen oder Phenyl bedeuten, verwendet.

4. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man die einzusetzende Verbindung der Formel (1), (2) oder (3) in einer Menge von 0,5 bis 7,5 Gew.-% des Fasermaterials verwendet.

5. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man die Verbindung der Formel (1), (2) oder (3) direkt dem Färbebad zusetzt.

6. Das nach dem Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 5 behandelte Polyesterfasermaterial.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
X	FR-A-1 379 138 (CIBA) * Seiten 6,7; Zusammenfassung, Punkte A,B,C; Seite 2, rechte Spalte, Zeilen 10-20,40-56; Seite 3, rechte Spalte, Zeilen 30-36,40-50 *	1,2,4,6	D 06 P 1/642 D 06 P 3/54
Y	* Seite 3, rechte Spalte, Zeilen 37-39; Beispiel 8 *	5	
Y	--- CH-B- 388 250 (GEIGY) * Ansprüche I,II; Beispiel 1; Seite 2, Zeilen 85-111; Seite 3, Zeilen 9-52 *	1-4,6	
P,X	--- EP-A-0 245 204 (CIBA-GEIGY) * Anspruch 14; Seite 17, letzte Zeile - Seite 18, Zeile 14 *	1-5	
A	--- CHEMICAL ABSTRACTS, Band 81, Nr. 14, Oktober 1974; Seite 80, Zusammenfassung Nr. 79302d, Columbus, Ohio, US; & JP-A-73 43 590 (NIPPON KAYAKU CO., LTD) 19-12-1973 * Zusammenfassung *	1,6	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
			D 06 P D 06 M
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlussdatum der Recherche 21-04-1988	Prüfer DEKEIREL M. J.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet		E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie		D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	
A : technologischer Hintergrund		L : aus andern Gründen angeführtes Dokument	
O : nichtschriftliche Offenbarung		
P : Zwischenliteratur		& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	