



⑫ **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

④⑤ Veröffentlichungstag der Patentschrift :
13.05.92 Patentblatt 92/20

⑤① Int. Cl.⁵ : **D06P 1/642, D06P 3/54**

②① Anmeldenummer : **88810105.2**

②② Anmeldetag : **22.02.88**

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

③① Priorität : **27.02.87 CH 752/87**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung :
31.08.88 Patentblatt 88/35

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung :
13.05.92 Patentblatt 92/20

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

⑤⑥ Entgegenhaltungen :
EP-A- 0 245 204

⑤⑥ Entgegenhaltungen :
CH-B- 388 250
FR-A- 1 379 138
CHEMICAL ABSTRACTS, Band 81, Nr. 14, Ok-
tober 1974; Seite 80, Zusammenfassung Nr.
79302d, Columbus, Ohio, US

⑦③ Patentinhaber : **CIBA-GEIGY AG**
Klybeckstrasse 141
CH-4002 Basel (CH)

⑦② Erfinder : **Reinert, Gerhard, Dr.**
Weiherweg 1/7
CH-4123 Allschwil (CH)
Erfinder : **Burdeska, Kurt, Dr.**
Laufenburgerstrasse 30
CH-4058 Basel (CH)

EP 0 280 653 B1

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

Beschreibung

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

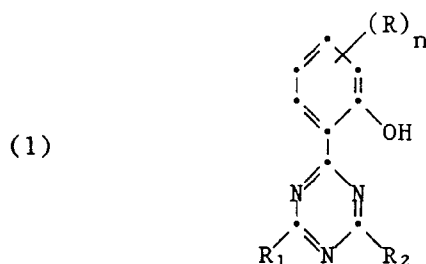
Gefärbtes Polyesterfasermaterial wird bei Belichtung und besonders bei gleichzeitiger Wärmeeinwirkung geschädigt. Man hat daher solche gefärbten Materialien gegen die Licht- und Wärmeeinwirkung mit UV-Absorbieren vom Benzophenon- oder Benzotriazoltyp geschützt ohne aber befriedigende Resultate zu erreichen, weil diese Verbindungen ihrer ungenügenden Sublimationsechtheit wegen, bei der Thermofixierung der Färbungen und bei Belichtung bei erhöhten Temperaturen zu Produktverlust 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 durch die kennzeichnenden Merkmale von Anspruch 1 gelöst.

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 vor dem Färben oder während des Färbens mit einer Verbindung der Formel



behandelt, worin

R Alkyl mit 1-4 C-Atomen, Alkoxy mit 1-4 C-Atomen, Malogen oder Hydroxy,

R₁ und R₂ unabhängig voneinander Alkyl mit 1-18 C-Atomen, durch Hydroxy, Alkoxy mit 1-4 C-Atomen, Alkylthio mit 1-4 C-Atomen, Amino oder Mono- oder Di-alkylamino mit 1-4 C-Atomen im Alkylteil substituiertes Alkyl mit 1-18 C-Atomen, Phenyl, durch Chlor, Alkyl mit 1-4 C-Atomen oder Alkoxy mit 1-4 C-Atomen substituiertes Phenyl oder o-Hydroxyphenyl und

n 0, 1 oder 2

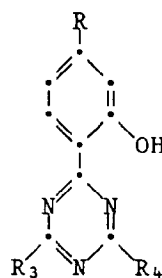
bedeuten.

Als Alkyl-, Alkoxy- oder Alkylthioester mit 1-4 C-Atomen kommen Reste, 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.

Bedeutet R₁ und/oder R₂ ein Alkylrest mit 1-18 C-Atomen, so kommen Reste, wie Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, tert.-Butyl, Pentyl, Hexyl, Octyl, Decyl, Dodecyl, Tetradecyl, Hexadecyl und Octadecyl in Betracht. Bevorzugt sind Alkylreste mit 1-4 C-Atomen. Ist einer dieser Alkylreste durch einen Mono- oder Di-alkylaminorest substituiert, so handelt es sich um Aminoreste, die durch Alkylreste, wie Methyl, Ethyl, Propyl oder Butyl mono- oder disubstituiert sind.

Von besonderem Interesse für das erfindungsgemäße Verfahren sind die Verbindungen der Formel

(2)



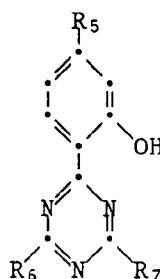
worin

R die oben angegebene Bedeutung hat und

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

Im erfindungsgemässen Verfahren werden bevorzugt Verbindungen der Formel

(3)



verwendet, worin

R₅ Alkyl mit 1-4 C-Atomen oder Alkoxy mit 1-4 C-Atomen undR₆ und R₇ unabhängig voneinander Alkyl mit 1-4 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)].

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

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

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 48 %:

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:

2-(2'-Hydroxy-5'-tert.-butylphenyl)-4,6-dimethyl-s-triazin:

λ 352 μm: T 60 %:

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 80 %:

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

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

λ 341 μm: T 60 %:

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

λ 340 μm: T 63 %:

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

λ 341 μm: T 66 %:

2-(2'-Hydroxyphenyl)-4,6-di-tert.-butyl-s-triazin: λ 338 μm:

T 68 %:

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

5 2-(2'-Hydroxy-4'-isopropyl)-4,6-diphenyl-s-triazin: F. 181-182°C.

(T = prozentuale Transmission einer Lösung von 1 mg Substanz in 100 ml Chloroform bei einer Schichtdicke von 1 cm:

vgl. DE-B-12 40 084 Spalte 4, Zeilen 2-4).

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

Als Polyesterfasermaterial, das in Gegenwart der genannten UV-Absorber gefärbt werden kann, sind z.B. Celluloseesterfasern, wie Cellulose-2¹/₂-acetatfasern und -triacetatfasern und besonders lineare Polyesterfasern zu erwähnen. Unter linearen Polyesterfasern sind dabei Synthefasern zu verstehen, die z.B. durch Kondensation von Terephthalsäure mit Ethylenglykol oder von Isophthalsäure oder Terephthalsäure mit
15 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.

Die Fasermaterialien können auch als Mischgewebe unter sich oder mit anderen Fasern, z.B. Mischungen
20 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.

Die zu verwendenden Dispersionsfarbstoffe, die in Wasser nur sehr wenig löslich sind und in der Farbflotte
25 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.

Polyester/Wolle-Mischfasermaterialien werden erfindungsgemäss vorzugsweise mit handelsüblichen
30 Mischungen von anionischen Farbstoffen und Dispersionsfarbstoffen gefärbt. Bei den anionischen Farbstoffen handelt es sich beispielsweise um Salze schwermetallhaltiger oder vorzugsweise metallfreier Mono-, Dis- oder Polyazofarbstoffe 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,
35 welche mit der Wolle eine kovalente Bindung eingehen, aufweisen.

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.
40

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
45 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.

50 Es können auch Mischungen der anionischen Farbstoffe eingesetzt werden.

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.

55 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), 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".

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, Methylidiphenyl, Cyclohexanon, Acetophenon, Alkylphenoxyethanol, Mono-, Di- oder Trichlorphenoxyethanol oder -propanol, Pentachlorphenoxyethanol, Alkylphenylbenzoate, oder insbesondere auf Basis von Diphenyl, Methylidiphenylether, 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.

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 Dispergiermittel enthalten.

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

Als Dispergiermittel 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 Natriumdioctylsulfossuccinat in Betracht.

Besonders günstig haben sich als anionische Dispergiermittel 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 Dispergiermitteln zum Einsatz kommen. Normalerweise liegen die anionischen Dispergiermittel in Form ihrer Alkalimetallsalze, Ammoniumsalze oder Aminalsalze vor. Diese Dispergiermittel 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, Alkalispender oder 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 Cellulosetriacetatfasern 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 Baumfärb-

apparate, Haspelkufen, Düsen- oder Trommelfärbemaschinen, Muff-Färbeapparate, Paddeln oder Jigger.

Cellulose-2 $\frac{1}{2}$ -acetatfasern färbt man vorzugsweise bei Temperaturen von 80-85°C.

Das erfindungsgemässe Färbeverfahren kann so durchgeführt werden, dass man das Färbegut entweder
5 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, die
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 wei-
10 teren 10 bis 20 Minuten auf 125 bis 130°C, und belässt die Färbeflotte 15 bis 90 Minuten, vorzugsweise 30 Minu-
ten, bei dieser Temperatur.

Die Fertigstellung der Färbungen erfolgt durch Abkühlen der Färbeflotte auf 50 bis 80°C, Spülen der Fär-
bungen mit Wasser und gegebenenfalls durch Reinigung auf übliche Weise im alkalischen Medium unter reduk-
tiven Bedingungen. Die Färbungen werden dann wiederum gespült und getrocknet. Bei einer allfälligen
Verwendung von Carriern werden die Färbungen zwecks Verbesserung der Lichteinheit, vorteilhafterweise
15 noch 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 Hydrosulfit bei einem pH-Wert von 6 bis 12,5 und dann mit Oxyda-
tionsmittel behandelt und schliesslich ausgewaschen.

Mit dem erfindungsgemässen Verfahren werden Polyesterfasermaterialien fotochemisch stabilisiert. d.h.
20 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 Nach-
behandlung des Fasermaterials erforderlich ist.

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

Beispiel 1:

30 5 g eines UV-Absorbers werden mit 5 g des Kondensationsproduktes aus Naphthalinsulfonsäure und For-
maldehyd 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 Teilchen-
grösse unter 2 μ m liegt. Die Dispersion wird von den Quarzkügelchen mittels eines feinen Maschensiebes
35 abgetrennt und mit Wasser auf 20% an Wirksubstanz eingestellt. Danach rührt man 0,3 % Carboxymethylcel-
lulose ein, um die Dispersion zu stabilisieren.

Beispiel 2:

40 Es werden 6 verschiedene UV-Absorber (= UVA) vergleichend geprüft. Dazu werden 39 Trikotmuster-
stücke 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 Grund-
zusammensetzung auf:

45 2 g/l Ammoniumsulfat
0,5 g/l eines Dispergiemittels
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.]

50 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.

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

55 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:

Tabelle I:

| UV-Absorber | Menge % | Lichtechtheiten 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 Lichtechtheitsbewertung 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 Heisslichtechtheitswert 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 (Konzentration des UV-Absorbers auf dem Substrat in % der Anfangskonzentration = 100 %) 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 % | Lichteichtheiten 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 Lichteichtheitsbewertung 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 Lichteichtheitsbewertung erbrachte folgende Zahlen:

Tabelle IV:

| UV-Absorber* | Menge % | Lichteichtheiten 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-Absorbern 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

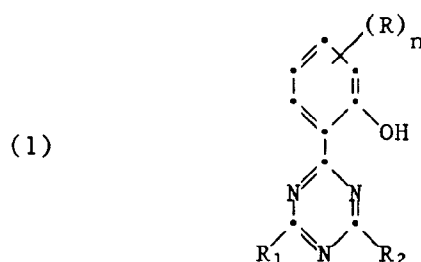
| UV-Absorber | Menge % | Heisslichtechtheiten | | | |
|-------------|------------|----------------------|------------|----------|----------|
| | | FAKRA 96h | FAKRA 192h | FORD 48h | FORD 96h |
| keiner | - | 3-4 | 3 | 3-4 | 3 |
| I* | 1,5 | 3-4 | 3-4 | 3-4 | 3 |
| | 4,5 | 4-5 | 4 | +4 | 3-4 |
| III* | 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 vor dem Färben oder während des Färbens mit einer Verbindung der Formel



behandelt, worin

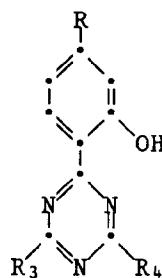
R Alkyl mit 1-4 C-Atomen, Alkoxy mit 1-4 C-Atomen, Halogen oder Hydroxy,

R₁ und R₂ unabhängig voneinander Alkyl mit 1-18 C-Atomen, durch Hydroxy, Alkoxy mit 1-4 C-Atomen, Alkylthio mit 1-4 C-Atomen, Amino oder Mono- oder Di-alkylamino mit 1-4 C-Atomen im Alkylteil substituiertes Alkyl mit 1-18 C-Atomen, Phenyl, durch Chlor, Alkyl mit 1-4 C-Atomen oder Alkoxy mit 1-4 C-Atomen 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

(2)



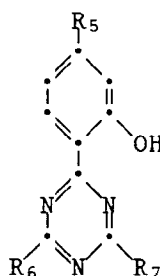
worin

R die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat und

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

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

(3)



worin

R₅ Alkyl mit 1-4 C-Atomen oder Alkoxy mit 1-4 C-Atomen und

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

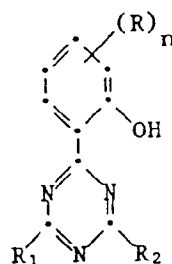
4. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man die einzusetzende Verbindung der Formel (1), (2) oder (3) in einer Menge von 0,5 bis 7,5 Gew.-% des Fasermaterials verwendet.

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.

Claims

1. A process for improving the photochemical stability of dyeings on polyester fibre materials by means of UV absorbers, which comprises treating the fibre material before or during dying with a compound of the formula

(1)



in which

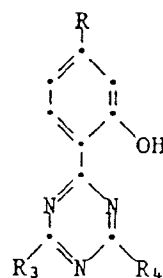
R is alkyl having 1-4 carbon atoms, alkoxy having 1-4 carbon atoms, halogen or hydroxyl,

R₁ and R₂ independently of one another are alkyl having 1-18 carbon atoms, alkyl having 1-18 carbon atoms which is substituted by hydroxyl, alkoxy having 1-4 carbon atoms, alkylthio having 1-4 carbon atoms, amino, monoalkylamino or dialkylamino having 1-4 carbon atoms in the alkyl moiety or are phenyl, phenyl which is substituted by chlorine, alkyl having 1-4 carbon atoms or alkoxy having 1-4 carbon atoms, or o-hydroxyphenyl, and

n is 0, 1 or 2.

2. A process according to claim 1, wherein a compound of the formula

(2)



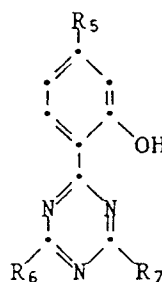
in which

R is as defined in claim 1 and

R₃ and R₄ independently of one another are alkyl having 1 to 4 carbon atoms, phenyl or phenyl which is substituted by alkyl having 1-4 carbon atoms or alkoxy having 1-4 carbon atoms, is used.

3. A process according to any one of claims 1 and 2, wherein a compound of the formula

(3)



in which

R₅ is alkyl having 1-4 carbon atoms or alkoxy having 1-4 carbon atoms and R₆ and R₇ independently of one another are alkyl having 1 to 4 carbon atoms or phenyl, is used.

4. A process according to any one of claims 1 to 3, wherein the compound to be employed of the formula (1), (2) or (3) is used in an amount of 0.5 to 7.5% by weight of the fibre material.

5. A process according to any one of claims 1 to 4, wherein the compound of the formula (1), (2) or (3) is added directly to the dyebath.

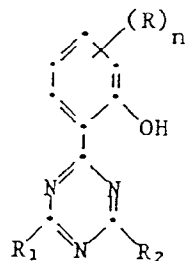
Revendications

1. Procédé d'amélioration de la stabilité photo-chimique des teintures sur des matières en fibres de polyester avec des absorbeurs UV, caractérisé en ce que la matière fibreuse est traitée avant ou pendant la teinture avec un composé de formule

5

10

15



(1)

où

R désigne un alkyle en C₁-C₄, alcoxy en C₁-C₄, halogène ou hydroxy,

R₁ et R₂, indépendamment l'un de l'autre, désignent un alkyle en C₁-C₁₈, un alkyle en C₁-C₁₈ substitué par hydroxy, alcoxy en C₁-C₄, alkylthio en C₁-C₄, amino, mono- ou di-alkylamino en C₁-C₄ dans la partie alkyle, phényle, phényle substitué par chlore, alkyle en C₁-C₄ ou alcoxy en C₁-C₄ ou o-hydroxyphényle, et

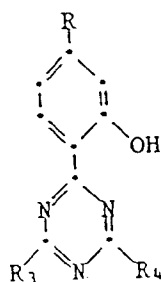
n désigne 0, 1 ou 2.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on utilise un composé de formule

25

30

35



(2)

où

R a la signification indiquée dans la revendication 1,

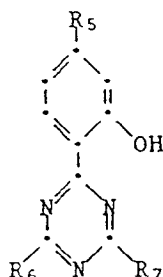
R₃ et R₄, indépendamment l'un de l'autre, désignent alkyle en C₁-C₄, phényle ou phényle substitué par alkyle en C₁-C₄ ou alcoxy en C₁-C₄.

40

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'on utilise un composé de formule

45

50



(3)

où

R₅ désigne alkyle en C₁-C₄ ou alcoxy en C₁-C₄, et

R₅ et R₇, indépendamment l'un de l'autre, désignent alkyle en C₁-C₄ ou phényle.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'on utilise les composés de formule (1), (2) ou (3) en une quantité de 0,5 à 7,5 % en poids de la matière fibreuse.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le composé de formule (1), (2) ou (3) est ajouté directement au bain de teinture.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55