

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 310 083 B1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift: **13.01.93**

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>: **D06L 3/12, D06P 1/62,  
D06M 13/322, //D06P3/04**

(21) Anmeldenummer: **88116113.7**

(22) Anmeldetag: **29.09.88**

Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

(54) **Verfahren zum Löschen oder Unterdrücken der Fluoreszenz von optisch aufgehellten Substraten.**

(30) Priorität: **02.10.87 CH 3856/87**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**05.04.89 Patentblatt 89/14**

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die  
Patenterteilung:  
**13.01.93 Patentblatt 93/02**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**CH DE FR GB LI**

(56) Entgegenhaltungen:  
**WO-A-84/02365  
WO-A-86/03528  
GB-A- 2 174 731**

**JOURNAL OF POLYMER SCIENCE: POLYMER  
CHEMISTRY EDITION, Band 20, Nr. 9, 1982,  
Seiten 2429-2443, John Wiley & Sons, Inc.,  
New York, US; I.H. LEAVER: "The action of a  
benzotriazole light stabilizer in wool. II. The  
mechanism of photostabilization"**

**JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE,  
Band 33, Nr. 6, Mai 1987, Seiten 2087-2095,  
John Wiley & Sons, Inc., New York, US; C.M.**

**CARR et al.: "Photoprotective agents for  
wool. Synergism between UV absorbers and  
antioxidants"**

**CHEMICAL ABSTRACTS, Band 77, Nr. 6, 7.  
August 1972, Seite 98, Nr. 36262r, 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)**

(74) Vertreter: **Schwabe - Sandmair - Marx  
Stuntzstrasse 16  
W-8000 München 80(DE)**

**EP 0 310 083 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).

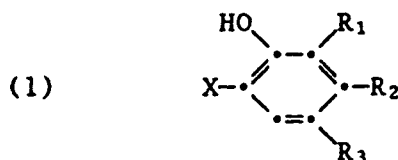
## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Löschen oder Unterdrücken der Fluoreszenz von mit optischen Aufhellern behandelten Substraten aus natürlichen oder synthetischen Polyamiden mit sulfonierten UV-Absorbern sowie das damit behandelte Material.

Verfahren zum Löschen der Fluoreszenz von mit optischen Aufhellern behandelten Substraten sind bereits bekannt. So ist z.B. aus der GB-A-2 174 731 ein Verfahren zur Löschung oder Verhinderung von Aufhelleffekten auf verschiedenen Substraten mit UV-Absorbern bekannt, bei welchem als UV-Absorber Derivate der Benzophenonreihe oder der nicht sulfonierten Benzotriazolreihe verwendet werden.

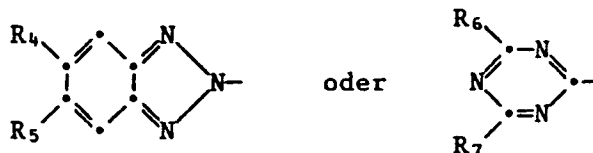
Es wurde nun gefunden, dass sulfonierte 2-Hydroxyphenyl-benzotriazole und 2-Hydroxyphenyl-s-triazine sich sehr gut eignen, um Fluoreszenzeffekte optisch aufgehellter Substrate zu löschen oder zu unterdrücken.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren zum Löschen oder Unterdrücken der Fluoreszenz von mit optischen Aufhellern behandelten Substraten aus natürlichen oder synthetischen Polyamiden mit UV-Absorbern, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man auf diese Substrate einen sulfonierten UV-Absorber der Formel



worin

- R<sub>1</sub> Wasserstoff, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>-Phenylalkyl oder Sulfo,  
 R<sub>2</sub> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Halogen, Hydroxy oder Sulfo,  
 R<sub>3</sub> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Phenyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl)-phenyl, C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>9</sub>-Alkoxycarbonyl, Halogen, Carboxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>-Phenylalkyl oder Sulfo und  
 X einen Rest der Formel



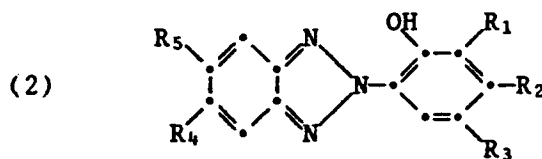
bedeuten, worin

- R<sub>4</sub> für Wasserstoff, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>2</sub>-C<sub>9</sub>-Alkoxycarbonyl, Carboxy oder Sulfo,  
 R<sub>5</sub> für Wasserstoff oder Halogen und  
 R<sub>6</sub> und R<sub>7</sub> unabhängig voneinander für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, Phenyl oder durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl und Hydroxy substituiertes Phenyl

stehen,  
 aufbringt und fixiert.

Als UV-Absorber der Formel (1) kommen bevorzugt in Betracht

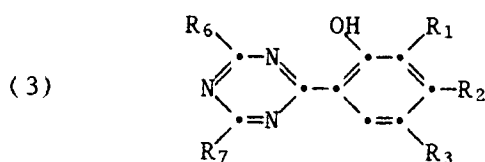
A) 2-Phenylbenzotriazole der Formel



worin

- R<sub>1</sub> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, Chlor, C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>-Phenylalkyl oder Sulfo,  
 R<sub>2</sub> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Chlor, Hydroxy oder Sulfo  
 R<sub>3</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Phenyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl)-phenyl, C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>9</sub>-Alkoxy-carbonyl, Chlor, Carboxyethyl oder C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>-Phenylalkyl oder Sulfo,  
 5 R<sub>4</sub> Wasserstoff, Chlor, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>2</sub>-C<sub>9</sub>-Alkoxy-carbonyl, Carboxy oder Sulfo und  
 R<sub>5</sub> Wasserstoff oder Chlor

bedeuten, wobei Carboxy- oder Sulfongruppen auch als Salze, z.B. Alkalimetall- Erdalkalimetall-, Ammonium- oder Aminsalze vorliegen können. Beispiele von Verbindungen der Formel (2) sind das Natriumsalz der 3-(2'-H-benzotriazol-2'-yl)-5-tert.-butyl-4-hydroxy-, 3-(2'-H-5'-chlorbenzotriazol-2'-yl)-5-tert.-butyl-4-hydroxy- und 3-(2'-H-benzotriazol-2'-yl)-5-sec.-butyl-4-hydroxy-benzolsulfonsäure, und  
 10 B) 2-Phenyl-s-triazine der Formel



20 worin

- R<sub>1</sub> Wasserstoff, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder Sulfo,  
 R<sub>2</sub> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy oder Hydroxy,  
 R<sub>3</sub> Wasserstoff, oder Sulfo und  
 25 R<sub>6</sub> und R<sub>7</sub> unabhängig voneinander C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, Phenyl oder durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl und Hydroxy substituiertes Phenyl bedeuten, wobei die Sulfongruppen in freier Form oder in Salzform, z.B. als Alkalimetall-, Erdalkalimetall-, Ammonium- oder Aminsalt vorliegen können. Beispiele von Verbindungen der Formel (3) sind das Natriumsalz der 3-(4',6'-diphenyl-s-triazin-2'-yl)-4-hydroxy-6-methoxy-, 3-(4',6'-diphenyl-s-triazin-2'-yl)-4-hydroxy-6-ethoxy- und 3-(4',6'-diphenyl-s-triazin-2'-yl)-4-hydroxy-6-propoxy-benzolsulfonsäure.

Die oben angegebenen Verbindungen der Formeln (1) bis (3) sind z.B. aus dem WO-A-84/02365 und WO-A-86/03528 bekannt und können nach bekannten Verfahren hergestellt werden.

Es können auch Mischungen von UV-Absorbern eingesetzt werden.

35 Der UV-Absorber wird vorteilhaft aus einem wässrigen Medium auf das Substrat aufgebracht.

Erfindungsgemäss kann der UV-Absorber nach allen bekannten Methoden des Färbens oder Bedruckens, wie Behandlung im langen Bad bei Temperaturen von 20 bis 140 °C, Imprägnieren und Verweilen bei Raum- oder erhöhter Temperatur, beispielsweise zwischen 20 und 90 °C während 30 Minuten bis 48 Stunden je nach Temperatur, Foulardieren und Fixieren durch Einwirkung von Sattedampf, überhitztem Dampf, Heissluft, Behandlung mit Hochfrequenz- oder Kontakthitze, auf dem Substrat aufgebracht und fixiert werden. Auch kann der UV-Absorber im sogenannten Thermodruck eingesetzt werden. Weiterhin kann der UV-Absorber durch Vermittlung von organischen Hochpolymeren, beispielsweise in Form von wässrigen oder nicht wässrigen Anstrichfarben oder nach der Methode des Pigmentdruckes auf dem Substrat fixiert werden.

45 Die Wahl der Applikations- und Fixiermethode und die Menge des UV-Absorbers richten sich nach dem Substrat, den verwendeten Farbstoffen, den optischen Aufhellern und deren Echtheiten und den Eigenschaften der verwendeten UV-Absorber. Im allgemeinen werden gute Löscheffekte erhalten wenn der UV-Absorber in einer Menge von 0,1 bis 5 % von Warengewicht eingesetzt wird.

Wie schon erwähnt, wird der UV-Absorber erfindungsgemäss nach dem optischen Aufhellen, bzw. vor, während oder nach dem Färben oder Bedrucken eines mit einem optischen Aufheller behandelten Substrates eingesetzt. Dies ist z.B. der Fall bei Bekleidungsstücken, die nach dem Gebrauch gewaschen werden. Handelsübliche Waschmittel oder Seifen für den Haushalt enthalten heute meistens optische Aufheller, um die damit gewaschene Wäsche weisser erscheinen zu lassen. Werden nun mit einem solchen Waschmittel hellfarbig gefärbte bzw. bedruckte Textilien gewaschen, so ergibt sich nach dem Trocknen ein anderer Farbton als vorher. Dies wird besonders bei hellen Farbtönen wie blau, rosé, beige usw. beanstandet.

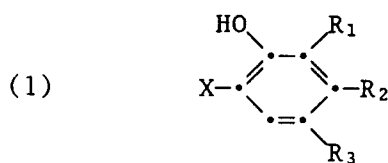
Je nach angewandten Verfahren werden die optischen Aufhellungseffekte örtlich oder auf der ganzen Fläche gelöscht oder unterdrückt. Diese optischen Aufhellungseffekte sind durch handelsübliche optische

Aufheller erzeugt, beispielsweise bekannte anionische oder kationische optische Aufheller sowie Dispersionsaufheller wie sie in Waschmitteln, eingesetzt werden. Als Beispiele von solchen Aufhellern seien Derivate der Bis-(triazinylamino)-stilbendisulfonsäure, Triazolyl-Derivate von Stilbensulfonsäuren, Bis-(stilben)-Verbindungen, Pyrazolin-, Cumarin-, Bis(benzimidazolyl)-, Bis(oxazolyl)-, Naphthalimid-, Cyanin-, Benzoxazolyl- und Oxacyanin-Derivate genannt.

Unter Substraten werden aus natürlichen oder synthetischen Polyamiden bestehende textile Materialien und unter letzteren z.B. Garne, Gewebe, Gewirke oder Vliese verstanden. Die textilen Materialien können auch aus Mischungen von Polyamiden mit anderen Fasern bestehen.

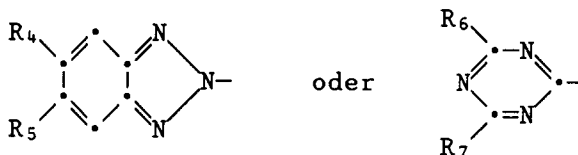
## Patentansprüche

- Verfahren zum Löschen oder Unterdrücken der Fluoreszenz von mit optischen Aufhellern behandelten Substraten aus natürlichen oder synthetischen Polyamiden mit UV-Absorbern, dadurch gekennzeichnet, dass man auf diese Substrate einen sulfonierten UV-Absorber der Formel



worin

- R<sub>1</sub> Wasserstoff, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>-Phenylalkyl oder Sulfo,  
 R<sub>2</sub> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Halogen, Hydroxy oder Sulfo,  
 R<sub>3</sub> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Phenyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl)-phenyl, C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>9</sub>-Alkoxycarbonyl, Halogen, Carboxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>-Phenylalkyl oder Sulfo und  
 X einen Rest der Formel

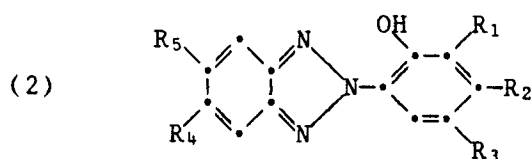


bedeuten, worin

- R<sub>4</sub> für Wasserstoff, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>2</sub>-C<sub>9</sub>-Alkoxycarbonyl, Carboxy oder Sulfo,  
 R<sub>5</sub> für Wasserstoff oder Halogen und  
 R<sub>6</sub> und R<sub>7</sub> unabhängig voneinander für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, Phenyl oder durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl und Hydroxy substituiertes Phenyl

stehen, aufbringt und fixiert.

- Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als UV-Absorber ein 2-Phenylbenzotriazol oder ein Salz davon der Formel

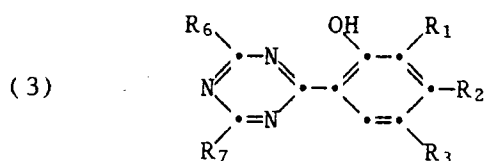


aufbringt, worin

R<sub>1</sub> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, Chlor, C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>-Phenylalkyl oder Sulfo,  
 R<sub>2</sub> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Chlor, Hydroxy oder Sulfo,  
 R<sub>3</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Phenyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl)-phenyl, C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>9</sub>-Alkoxy-carbonyl, Chlor, Carboxyethyl oder C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>-Phenylalkyl oder Sulfo,  
 5 R<sub>4</sub> Wasserstoff, Chlor, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>2</sub>-C<sub>9</sub>-Alkoxy-carbonyl, Carboxy oder Sulfo und  
 R<sub>5</sub> Wasserstoff oder Chlor  
 bedeuten.

10 3. Verfahren gemäss Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass man das Natriumsalz der 3-(2'-H-benzotriazol-2'-yl)-5-tert.-butyl-4-hydroxy-, 3-(2'-H-5'-chlor-benzotriazol-2'-yl)-5-tert.-butyl-4-hydroxy- oder 3-(2'-H-benzotriazol-2'-yl)-5-sec.-butyl-4-hydroxy-benzolsulfonsäure aufbringt.

15 4. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als UV-Absorber ein 2-Phenyl-s-triazin oder ein Salz davon der Formel



aufbringt, worin

25 R<sub>1</sub> Wasserstoff, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder Sulfo,  
 R<sub>2</sub> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy oder Hydroxy,  
 R<sub>3</sub> Wasserstoff, oder Sulfo und  
 R<sub>6</sub> und R<sub>7</sub> unabhängig voneinander C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, Phenyl oder durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl und Hydroxy substituiertes Phenyl bedeuten.

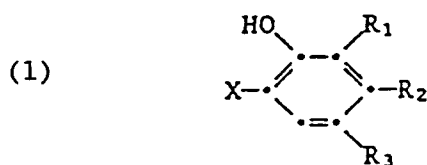
30 5. Verfahren gemäss Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass man das Natriumsalz der 3-(4',6'-diphenyl-s-triazin-2'-yl)-4-hydroxy-6-methoxy-, 6-ethoxy-oder -6-propoxy-benzolsulfonsäure aufbringt.

35 6. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der UV-Absorber vor, während oder nach dem Färben oder Bedrucken des Substrates aufgebracht wird.

7. Das nach dem Verfahren gemäss Anspruch 1 behandelte Material.

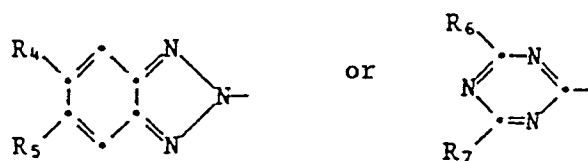
## Claims

40 1. A process for quenching or suppressing the fluorescence of natural or synthetic polyamide substrates treated with fluorescent whitening agents by means of UV absorbers, which process comprises applying to said substrates a sulfonated UV absorber of formula



in which

55 R<sub>1</sub> is hydrogen, halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>alkyl, C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub> cycloalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub> phenylalkyl or sulfo,  
 R<sub>2</sub> is hydrogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alkoxy, halogen, hydroxyl or sulfo,  
 R<sub>3</sub> is hydrogen, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alkoxy, phenyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> alkyl)phenyl, C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub> cycloalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>9</sub> alkoxy-carbonyl, halogen, carboxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub> phenylalkyl or sulfo, and  
 X is a radical of formula



in which

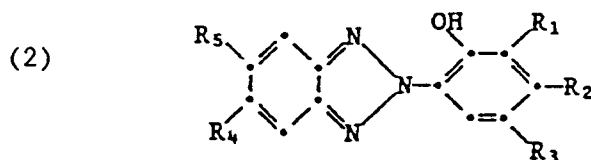
$R_4$  is hydrogen, halogen,  $C_1$ - $C_4$  alkyl,  $C_1$ - $C_4$  alkoxy,  $C_2$ - $C_9$  alkoxy carbonyl, carboxyl or sulfo,

$R_5$  is hydrogen or halogen and

$R_6$  and  $R_7$  are each independently of the other  $C_1$ - $C_4$  alkyl,  $C_1$ - $C_4$  alkoxy,  $C_5$ - $C_6$  cycloalkyl, phenyl or phenyl which is substituted by  $C_1$ - $C_4$  alkyl and hydroxyl,

and fixing said UV absorber thereon.

2. A process according to claim 1, which comprises applying a 2-phenylbenzenetriazole, or a salt thereof, of formula



as UV absorber, in which

$R_1$  is hydrogen,  $C_1$ - $C_{12}$  alkyl, chlorine,  $C_5$ - $C_6$  cycloalkyl,  $C_7$ - $C_9$  phenylalkyl or sulfo,

$R_2$  is hydrogen,  $C_1$ - $C_4$  alkyl,  $C_1$ - $C_4$  alkoxy, chlorine, hydroxyl or sulfo,

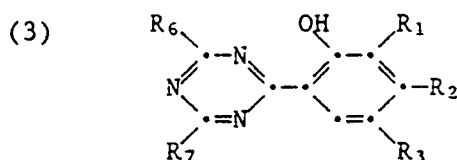
$R_3$  is  $C_1$ - $C_{12}$  alkyl,  $C_1$ - $C_4$  alkoxy, phenyl, ( $C_1$ - $C_8$  alkyl)phenyl,  $C_5$ - $C_6$  cycloalkyl,  $C_2$ - $C_9$  alkoxy carbonyl, chlorine, carboxyethyl or  $C_7$ - $C_9$  phenylalkyl or sulfo,

$R_4$  is hydrogen, chlorine,  $C_1$ - $C_4$  alkyl,  $C_1$ - $C_4$  alkoxy,  $C_2$ - $C_9$  alkoxy carbonyl, carboxyl or sulfo, and

$R_5$  is hydrogen or chlorine.

3. A process according to claim 2, which comprises applying the sodium salt of 3-(2'H-benzotriazol-2'-yl)-5-tert-butyl-4-hydroxybenzenesulfonic acid, 3-(2'H-5'-chlorobenzotriazol-2'-yl)-5-tert-butyl-4-hydroxybenzenesulfonic acid or 3-(2'H-benzotriazol-2'-yl)-5-sec-butyl-4-hydroxybenzenesulfonic acid.

4. A process according to claim 1, which comprises applying a 2-phenyl-s-triazine, or a salt thereof, of formula



as UV absorber, in which

$R_1$  is hydrogen, halogen,  $C_1$ - $C_4$  alkyl or sulfo,

$R_2$  is hydrogen,  $C_1$ - $C_4$  alkyl,  $C_1$ - $C_4$  alkoxy or hydroxyl,

$R_3$  is hydrogen or sulfo, and

$R_6$  and  $R_7$  are each independently of the other  $C_1$ - $C_4$  alkyl,  $C_1$ - $C_4$  alkoxy,  $C_5$ - $C_6$  cycloalkyl, phenyl or phenyl which is substituted by  $C_1$ - $C_4$  alkyl or hydroxyl.

5. A process according to claim 4, which comprises applying the sodium salt of 3-(4',6'-diphenyl-s-triazin-2'-yl)-4-hydroxy-6-methoxybenzenesulfonic acid, 3-(4',6'-diphenyl-s-triazin-2'-yl)-4-hydroxy-6-ethoxybenzenesulfonic acid or 3-(4',6'-diphenyl-s-triazin-2'-yl)-4-hydroxy-6-propoxybenzenesulfonic acid.

6. A process according to claim 1, wherein the UV absorber is applied to the substrate before, during or after dyeing or printing said substrate.
7. The material treated by the process according to claim 1.

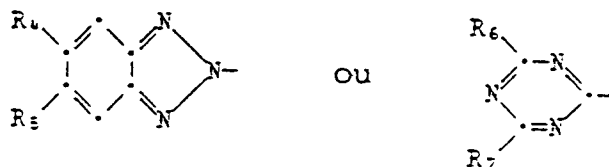
## Revendications

1. Procédé pour éteindre ou affaiblir, au moyen de composés absorbant les rayons UV, la fluorescence de substrats en polyamide naturel ou synthétique, traités par des agents d'azurage optique, caractérisé en ce que l'on applique et fixe, sur ces substrats, un composé sulfoné absorbant les rayons UV, répondant à la formule :



dans laquelle :

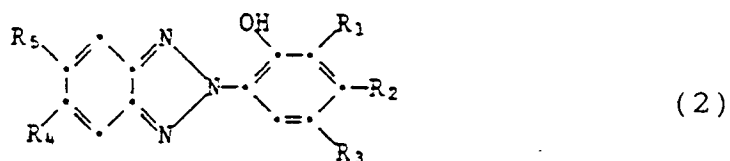
- R<sub>1</sub> représente un atome d'hydrogène ou d'halogène, ou un groupe alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>12</sub>, cycloalkyle en C<sub>5</sub> à C<sub>6</sub>, phénylalkyle en C<sub>7</sub> à C<sub>9</sub> ou sulfo,
- R<sub>2</sub> représente un atome d'hydrogène ou d'halogène, ou un groupe alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub>, alcoxy en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub>, hydroxy ou sulfo,
- R<sub>3</sub> représente un atome d'hydrogène ou d'halogène, ou un groupe alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>12</sub>, alcoxy en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub>, phényle, alkyl(C<sub>1</sub> à C<sub>8</sub>)phényle, cycloalkyle en C<sub>5</sub> à C<sub>6</sub>, alcoxycarbonyle en C<sub>2</sub> à C<sub>9</sub>, carboxyalkyle(C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub>), phénylalkyle en C<sub>7</sub> à C<sub>9</sub> ou sulfo, et
- X représente un reste de formule :



formules dans lesquelles :

- R<sub>4</sub> représente un atome d'hydrogène ou d'halogène, ou un groupe alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub>, alcoxy en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub>, alcoxycarbonyle en C<sub>2</sub> à C<sub>9</sub>, carboxy ou sulfo,
- R<sub>5</sub> représente un atome d'hydrogène ou d'halogène, et
- R<sub>6</sub> et R<sub>7</sub> représentent chacun, indépendamment l'un de l'autre, un groupe alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub>, alcoxy en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub>, cycloalkyle en C<sub>5</sub> à C<sub>6</sub>, phényle ou phényle substitué par un groupe alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub> et un groupe hydroxy.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on applique, en tant que composé absorbant les rayons UV, un 2-phénylbenzotriazole répondant à la formule :

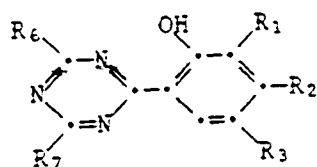


dans laquelle

$R_1$  représente un atome d'hydrogène ou de chlore, ou un groupe alkyle en  $C_1$  à  $C_{12}$ , cycloalkyle en  $C_5$  à  $C_6$ , phénylalkyle en  $C_7$  à  $C_9$  ou sulfo,  
 $R_2$  représente un atome d'hydrogène ou de chlore, ou un groupe alkyle en  $C_1$  à  $C_4$ , alcoxy en  $C_1$  à  $C_4$ , hydroxy ou sulfo,  
 $R_3$  représente un atome de chlore ou un groupe alkyle en  $C_1$  à  $C_{12}$ , alcoxy en  $C_1$  à  $C_4$ , phényle, alkyl( $C_1$  à  $C_8$ )phényle, cycloalkyle en  $C_5$  à  $C_6$ , alcoxycarbonyle en  $C_2$  à  $C_9$ , carboxyéthyle, phénylalkyle en  $C_7$  à  $C_9$  ou sulfo,  
 $R_4$  représente un atome d'hydrogène ou de chlore, ou un groupe alkyle en  $C_1$  à  $C_4$ , alcoxy en  $C_1$  à  $C_4$ , alcoxycarbonyle en  $C_2$  à  $C_9$ , carboxy ou sulfo, et  
 $R_5$  représente un atome d'hydrogène ou de chlore, ou un sel d'un tel 2-phénylbenzotriazole.

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'on applique le sel de sodium de l'acide 3-(2'H-benzotriazol-2'-yl)-5-tert.-butyl-4-hydroxybenzènesulfonique, de l'acide 3-(2'H-5'-chlorobenzotriazol-2'-yl)-5-tert.-butyl-4-hydroxybenzènesulfonique ou de l'acide 3-(2'H-benzotriazol-2'-yl)-5-sec.-butyl-4-hydroxybenzènesulfonique.

4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on applique, en tant que composé absorbant les rayons UV, une 2-phényl-s-triazine répondant à la formule :



( 3 )

dans laquelle :

$R_1$  représente un atome d'hydrogène ou d'halogène, ou un groupe alkyle en  $C_1$  à  $C_4$  ou sulfo,  
 $R_2$  représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en  $C_1$  à  $C_4$ , alcoxy en  $C_1$  à  $C_4$  ou hydroxy,  
 $R_3$  représente un atome d'hydrogène ou un groupe sulfo, et  
 $R_6$  et  $R_7$  représentent chacun, indépendamment l'un de l'autre, un groupe alkyle en  $C_1$  à  $C_4$ , alcoxy en  $C_1$  à  $C_4$ , cycloalkyle en  $C_5$  à  $C_6$ , phényle ou phényle substitué par un groupe alkyle en  $C_1$  à  $C_4$  et un groupe hydroxy,  
 ou un sel d'une telle 2-phényl-s-triazine.

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'on applique le sel de sodium de l'acide 3-(4',6'-diphényl-s-triazin-2'-yl)-4-hydroxy-6-méthoxy-, -6-éthoxy- ou -6-propoxybenzènesulfonique.

6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on applique le composé absorbant les rayons UV avant, pendant ou après la teinture ou l'impression du substrat.

7. Le produit traité par le procédé selon la revendication 1.