

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

**0 378 054
A2**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21)

Anmeldenummer: **89810990.5**

(51)

Int. Cl.⁵: **D06N 3/00**

(22)

Anmeldetag: **28.12.89**

(30)

Priorität: **05.01.89 CH 31/89**

(43)

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
18.07.90 Patentblatt 90/29

(84)

Benannte Vertragsstaaten:
CH DE ES FR GB IT LI SE

(71)

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

(72)

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

(54)

Verfahren zur fotochemischen Stabilisierung von ungefärbten und zu färbenden Lederimitaten.

(57)

Beschrieben wird ein Verfahren zur fotochemischen Stabilisierung von ungefärbten und zu färbenden Lederimitaten, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man das ungefärbte oder zu färbende Lederimitat in einer wässrigen Flotte behandelt, die ein Lichtschutzmittel enthält. Ebenfalls beschrieben ist ein Mittel zur Ausführung des Verfahrens.

EP 0 378 054 A2

Verfahren zur fotochemischen Stabilisierung von ungefärbten und zu färbenden Lederimitaten

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur fotochemischen Stabilisierung von ungefärbten und zu färbenden Lederimitaten, ein Mittel zur Ausführung des Verfahrens sowie die damit behandelten Lederimitate.

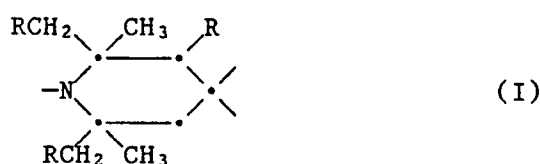
Hochwertige Syntheseleder auf der Basis von Polyurethan/Polyamid und Färbungen dieser Substrate werden unter Einwirkung von Licht und besonders bei gleichzeitiger Wärmestrahlung geschädigt. So ist die fotochemische Stabilität von Lederimitaten, die mit ausgewählten Farbstoffen gefärbt sind, für zahlreiche Anwendungen, beispielsweise bei der Automobilinnenausstattung nicht ausreichend.

Es mangelt daher nicht an Versuchen, Lederimitate und deren Färbungen gegen Licht- und Wärmeeinwirkung mit Hilfe von UV-Absorbern zu schützen. Bei diesen bekannten Verfahren werden die Lichtschutzmittel in organische Lösungen der Polymerkomponenten der synthetischen Leder eingearbeitet oder als Schutzschicht zusammen mit einem organischen Lösungsmittel auf das Lederimitat aufgetragen. In der JP 58/163 785 werden beispielsweise lichtstabile Kunstleder beschrieben, die mit einem UV-Absorber beschichtet werden, der in einem organischen Lösungsmittel gelöst ist.

Es wurde nun gefunden, dass ungefärbte und zu färbende Lederimitate auch aus wässrigen Flotten stabilisiert werden können.

Das erfindungsgemässe Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass man das ungefärbte oder zu färbende Lederimitat in einer wässrigen Flotte behandelt, das ein Lichtschutzmittel enthält.

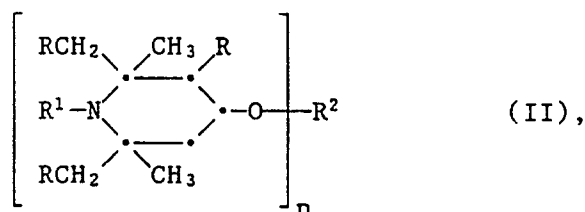
Als bevorzugtes Lichtschutzmittel wird erfindungsgemäss ein sterisch gehindertes Amin verwendet, das in seinem Molekül mindestens eine Gruppe der Formel I enthält,



worin R Wasserstoff oder Methyl ist.

Solche Lichtschutzmittel können niedermolekular ($MG < 700$) oder höhermolekular (Oligomere, Polymere) sein. Bevorzugt tragen diese Gruppen einen oder zwei polare Substituenten in 4-Stellung oder ein polares Spiro-Ringsystem ist an die 4-Stellung gebunden.

Von besonderem Interesse sind sterisch gehinderte Amine der Formel II



worin n eine Zahl von 1 bis 4, vorzugsweise 1 oder 2 bedeutet, R Wasserstoff oder Methyl bedeutet, R¹ Wasserstoff, Hydroxy, C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₈ Alkenyl, C₃-C₈ Alkynyl, C₇-C₁₂ Aralkyl, C₁-C₈ Alkanoyl, C₃-C₅ Alkenoyl, Glycidyl, -O-C₁-C₁₂-Alkyl, -O-C₁-C₈-Alkanoyl oder eine Gruppe -CH₂CH(OH)-Z, worin Z Wasserstoff, Methyl oder Phenyl ist, bedeutet, wobei R¹ vorzugsweise Wasserstoff, C₁-C₄ Alkyl, Allyl, Benzyl, Acetyl oder Acryloyl ist und R², wenn n 1 ist, Wasserstoff, gegebenenfalls durch ein oder mehrere Sauerstoffatome unterbrochenes C₁-C₁₈ Alkyl, Cyanethyl, Benzyl, Glycidyl, einen einwertigen Rest einer aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen, ungesättigten oder aromatischen Carbonsäure, Carbonsäure oder Phosphor enthaltenden Säure oder einen einwertigen Silylrest, vorzugsweise einen Rest einer aliphatischen Carbonsäure mit 2 bis 18 C-Atomen, einer cycloaliphatischen Carbonsäure mit 7 bis 15 C-Atomen, einer α,β-ungesättigten Carbonsäure mit 3 bis 5 C-Atomen oder einer aromatischen Carbonsäure mit 7 bis 15 C-Atomen bedeutet, wenn n 2 ist, C₁-C₁₂ Alkyl, C₄-C₁₂ Alkenyl, Xylylen, einen zweiwertigen Rest einer aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäure, Dicarbonsäure oder Phosphor enthaltenden Säure oder einen zweiwertigen Silylrest, vorzugsweise einen

Rest einer aliphatischen Dicarbonsäure mit 2 bis 36 C-Atomen, einer cycloaliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäure mit 8 - 14 C-Atomen oder einer aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Dicarbaminsäure mit 8 - 14 C-Atomen bedeutet, wenn n 3 ist, einen dreiwertigen Rest einer aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Tricarbonsäure, einer aromatischen Tricarbaminsäure oder einer Phosphor enthaltenden Säure oder einen dreiwertigen Silylrest bedeutet und wenn n 4 ist, einen vierwertigen Rest einer aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Tetracarbonsäure bedeutet.

Bedeutet etwaige Substituenten C₁-C₁₂ Alkyl, so stellen sie z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl, n-Hexyl, n-Octyl, 2-Ethyl-hexyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl oder n-Dodecyl dar.

In der Bedeutung von C₁-C₁₈ Alkyl kann R¹ oder R² z.B. die oben angeführten Gruppen und dazu noch beispielsweise n-Tridecyl, n-Tetradecyl, n-Hexadecyl oder n-Octadecyl darstellen.

Wenn R¹ C₃-C₈ Alkenyl bedeutet, so kann es sich z.B. um 1-Propenyl, Allyl, Methallyl, 2-Butenyl, 2-Pentenyl, 2-Hexenyl, 2-Octenyl, 4-tert.-Butyl-2-butenyl handeln.

R¹ ist als C₃-C₈ Alkynyl bevorzugt Propargyl.

Als C₇-C₁₂ Aralkyl ist R¹ insbesondere Phenethyl und vor allem Benzyl.

R¹ ist als C₁-C₈ Alkanoyl beispielsweise Formyl, Propionyl, Butyryl, Octanoyl, aber bevorzugt Acetyl und als C₃-C₅ Alkenoyl insbesondere Acryloyl.

Bedeutet R² einen einwertigen Rest einer Carbonsäure, so stellt es beispielsweise einen Essigsäure-, Capronsäure-, Stearinsäure-, Acrylsäure-, Methacrylsäure-, Benzoe- oder β -(3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäurerest dar.

Bedeutet R² einen zweiwertigen Rest einer Dicarbonsäure, so stellt es beispielsweise einen Malonsäure-, Bernsteinsäure-, Glutarsäure-, Adipinsäure-, Korksäure-, Sebacinsäure-, Maleinsäure-, Phthalsäure-, Dibutylmalonsäure-, Dibenzylmalonsäure-, Butyl-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl)-malonsäure- oder Bicycloheptendicarbonsäurerest dar.

Stellt R² einen dreiwertigen Rest einer Tricarbonsäure dar, so bedeutet es z.B. einen Trimellitsäure- oder einen Nitrilotriessigsäurerest.

Stellt R² einen vierwertigen Rest einer Tetracarbonsäure dar, so bedeutet es z.B. den vierwertigen Rest von Butan-1,2,3,4-tetracarbonsäure oder von Pyromellitsäure.

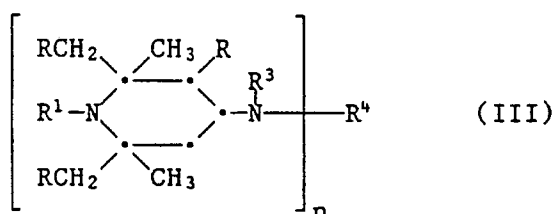
Bedeutet R² einen zweiwertigen Rest einer Dicarbaminsäure, so stellt es beispielsweise einen Hexamethylendicarbaminsäure- oder einen 2,4-Toluylendicarbaminsäurerest dar.

Beispiele für Polyalkylpiperidin-Verbindungen dieser Klasse sind folgende Verbindungen:

- 1) 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin
- 2) 1-Allyl-4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin
- 3) 1-Benzyl-4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin
- 4) 1-(4-tert.-Butyl-2-butenyl)-4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin
- 5) 4-Stearoyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin
- 6) 1-Ethyl-4-salicyloyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin
- 7) 4-Methacryloyloxy-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin
- 8) 1,2,2,6,6-Pentamethylpiperidin-4-yl- β -(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat
- 9) Di-(1-benzyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-maleinat
- 10) Di-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-succinat
- 11) Di-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-glutarat
- 12) Di-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-adipat
- 13) Di-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-sebacat
- 14) Di-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin-4-yl)-sebacat
- 15) Di-(1,2,3,6-tetramethyl-2,6-diethyl-piperidin-4-yl)-sebacat
- 16) Di-(1-allyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-phthalat
- 17) 1-Propargyl-4- β -cyanoethoxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin
- 18) 1-Acetyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl-acetat
- 19) Trimellithsäure-tri-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-ester
- 20) 1-Acryloyl-4-benzyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin
- 21) Diethylmalonsäure-di(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-ester
- 22) Dibutylmalonsäure-di-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin-4-yl)-ester
- 23) Butyl-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl)-malonsäure-di-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin-4-yl)-ester
- 24) Dibenzylmalonsäure-di-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin-4-yl)-ester
- 25) Dibenzylmalonsäure-di-(1,2,3,6-tetramethyl-2,6-diethyl-piperidin-4-yl)-ester
- 26) Hexan-1',6'-bis-(4-carbamoyloxy-1-n-butyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin)
- 27) Toluol-2',4'-bis-(4-carbamoyloxy-1-n-propyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin)
- 28) Dimethyl-bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-oxo)-silan

- 29) Phenyl-tris-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-oxy)-silan
 30) Tris-(1-propyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-phosphit
 31) Tris-(1-propyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)phosphat
 32) Phenyl-[bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin-4-yl)]-phosphonat
 33) 4-Hydroxy-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin
 34) 4-Hydroxy-N-hydroxyethyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin
 35) 4-Hydroxy-N-(2-hydroxypropyl)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin
 36) 1-Glycidyl-4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin

b) Verbindungen der Formel (III)



worin n die Zahl 1 oder 2 bedeutet, R und R^1 die unter a) angegebene Bedeutung haben, R^3 Wasserstoff, C_1 - C_{12} Alkyl, C_2 - C_5 Hydroxyalkyl, C_5 - C_7 Cycloalkyl, C_7 - C_8 Aralkyl, C_2 - C_{18} Alkanoyl, C_3 - C_5 Alkenoyl oder Benzoyl ist und R^4 wenn n 1 ist, Wasserstoff, C_1 - C_{18} Alkyl, C_3 - C_8 Alkenyl, C_5 - C_7 Cycloalkyl, mit einer Hydroxy-, Cyano-, Alkoxy-carbonyl- oder Carbamidgruppe substituiertes C_1 - C_4 Alkyl, Glycidyl, eine Gruppe der Formel $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{Z}$ oder der Formel $-\text{CONH}-\text{Z}$ ist, worin Z Wasserstoff, Methyl oder Phenyl bedeutet; wenn n 2 ist, C_2 - C_{12} Alkylen, C_6 - C_{12} Arylen, Xylylen, eine $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-$ Gruppe oder eine Gruppe $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{O}-\text{D}-\text{O}-$ bedeutet, worin D C_2 - C_{10} Alkylen, C_6 - C_{15} Arylen, C_6 - C_{12} Cycloalkylen ist, oder vorausgesetzt, dass R^3 nicht Alkanoyl, Alkenoyl oder Benzoyl bedeutet, R^4 auch einen zweiwertigen Rest einer aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäure oder Dicarbaminsäure oder auch die Gruppe $-\text{CO}-$ bedeuten kann, oder R^3 und R^4 zusammen, wenn n 1 ist, den zweiwertigen Rest einer aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen 1,2- oder 1,3-Dicarbonsäure bedeuten können.

Stellen etwaige Substituenten C_1 - C_{12} - oder C_1 - C_{18} -Alkyl dar, so haben sie die bereits unter a) angegebene Bedeutung.

Bedeutet etwaige Substituenten C_5 - C_7 Cycloalkyl, so stellen sie insbesondere Cyclohexyl dar.

Als C_7 - C_8 Aralkyl ist R^3 insbesondere Phenylethyl oder vor allem Benzyl. Als C_2 - C_5 Hydroxyalkyl ist R^3 insbesondere 2-Hydroxyethyl oder 2-Hydroxypropyl.

R^3 ist als C_2 - C_{18} Alkanoyl beispielsweise Propionyl, Butyryl, Octanoyl, Dodecanoyl, Hexadecanoyl, Octadecanoyl, aber bevorzugt Acetyl und als C_3 - C_5 Alkenoyl insbesondere Acryloyl.

Bedeutet R^4 C_2 - C_8 Alkenyl, dann handelt es sich z.B. um Allyl, Methallyl, 2-Butenyl, 2-Pentenyl, 2-Hexenyl oder 2-Octenyl.

R^4 als mit einer Hydroxy-, Cyano-, Alkoxy-carbonyl- oder Carbamidgruppe substituiertes C_1 - C_4 -Alkyl kann z.B. 2-Hydroxyethyl, 2-Hydroxypropyl, 2-Cyanethyl, Methoxycarbonylmethyl, 2-Ethoxycarbonyl-ethyl, 2-Aminocarbonylpropyl oder 2-(Dimethylaminocarbonyl)-ethyl sein.

Stellen etwaige Substituenten C_2 - C_{12} Alkylen dar, so handelt es sich z.B. um Ethylen, Propylen, 2,2-Dimethylpropylen, Tetramethylen, Hexamethylen, Octamethylen, Decamethylen oder Dodecamethylen.

Bedeutet etwaige Substituenten C_6 - C_{15} -Arylen, so stellen sie z.B. *o*-, *m*- oder *p*-Phenyl, 1,4-Naphthyl oder 4,4'-Diphenyl dar.

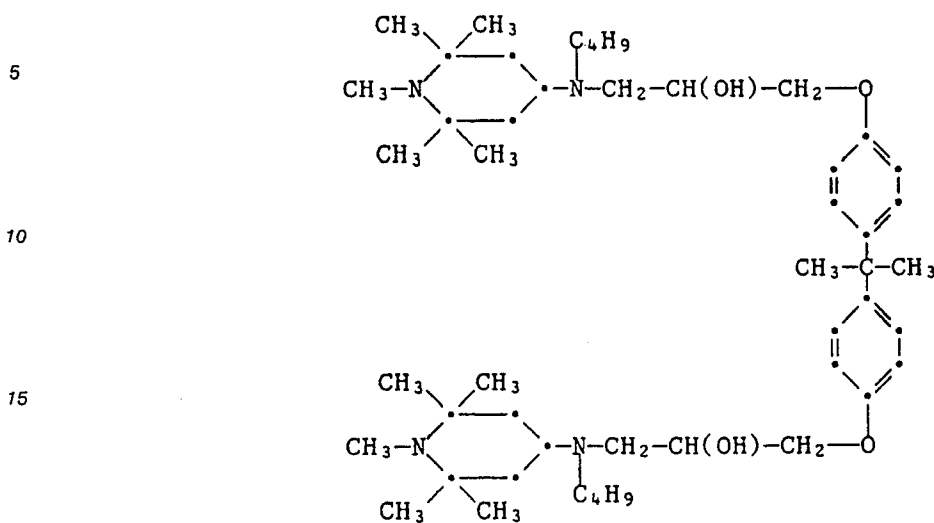
Als C_6 - C_{12} Cycloalkylen ist D insbesondere Cyclohexylen.

Beispiele für Polyalkylpiperidin-Verbindungen dieser Klasse sind folgende Verbindungen:

- 37) N,N' -Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-hexamethylen-1,6-diamin
 38) N,N' -Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-hexamethylen-1,6-diacetamid
 39) 1-Acetyl-4-(*N*-cyclohexylacetamido)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin
 40) 4-Benzoylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin
 41) N,N' -Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)- N,N' -dibutyl-adipamid
 42) N,N' -Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)- N,N' -dicyclohexyl-2-hydroxypropylen-1,3-diamin
 43) N,N' -Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-*p*-xylylen-diamin
 44) N,N' -Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-succindiamid
 45) N -(2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-4-yl)- β -aminodipropionsäure-di-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-

ester

46) Die Verbindung der Formel



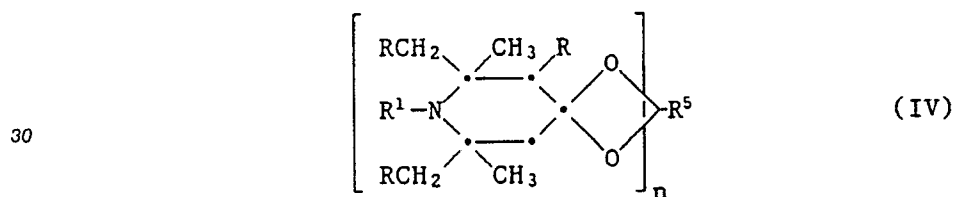
47) 4-(Bis-2-hydroxyethyl-amino)-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin

48) 4-(3-Methyl-4-hydroxy-5-tert.-butyl-benzoesäureamido)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin

49) 4-Methacrylamido-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin

c) Verbindungen der Formel (IV)

25



35

worin n die Zahl 1 oder 2 bedeutet, R und R¹ die unter a) angegebene Bedeutung haben und R⁵, wenn n 1 ist, C₂-C₈ Alkylen oder Hydroxyalkylen oder C₄-C₂₂ Acyloxyalkylen, wenn n 2 ist, die Gruppe (-CH₂)₂C-(CH₂)₂ bedeutet.

Bedeutet R⁵ C₂-C₈-Alkylen oder -Hydroxyalkylen, so stellt es beispielsweise Ethylen, 1-Methyl-ethylen, Propylen, 2-Ethyl-propylen oder 2-Ethyl-2-hydroxymethylpropylen dar.

Als C₄-C₂₂ Acyloxyalkylen bedeutet R⁵ z.B. 2-Ethyl-2-acetoxymethylpropylen.

40

Beispiele für Polyalkylpiperidin-Verbindungen dieser Klasse sind folgende Verbindungen:

50) 9-Aza-8,8,10,10-tetramethyl-1,5-dioxaspiro[5.5]undecan

51) 9-Aza-8,8,10,10-tetramethyl-3-ethyl-1,5-dioxaspiro[5.5]undecan

52) 8-Aza-2,7,7,8,9,9-hexamethyl-1,4-dioxaspiro[4.5]decan

53) 9-Aza-3-hydroxymethyl-3-ethyl-8,8,9,10,10-pentamethyl-1,5-dioxaspiro [5.5]undecan

45

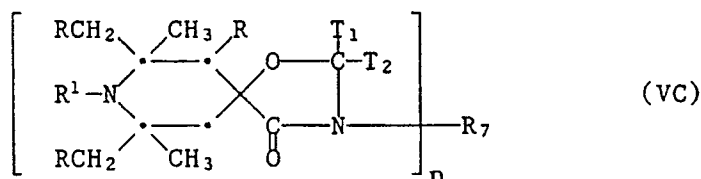
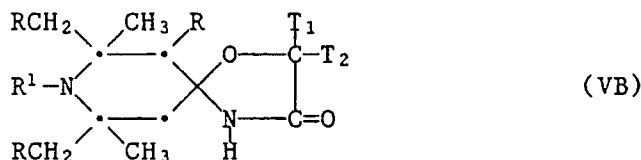
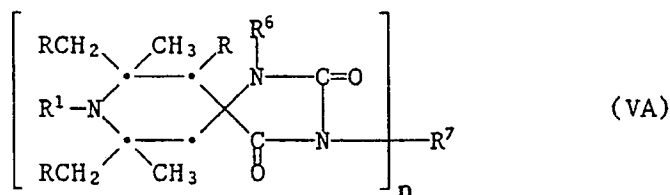
54) 9-Aza-3-ethyl-3-acetoxymethyl-9-acetyl-8,8,10,10-tetramethyl-1,5-dioxaspiro[5.5]undecan

55) 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-4-spiro-2'-(1',3'-dioxan)-5'-spiro-5''-(1'',3''-dioxan)-2''-spiro-4'''-(2''',2''',6''',6'''-tetramethylpiperidin).

d) Verbindungen der Formeln VA, VB und VC

50

55



worin n die Zahl 1 oder 2 bedeutet, R und R¹ die unter a) angegebene Bedeutung haben, R⁶ Wasserstoff, C₁-C₁₂ Alkyl, Allyl, Benzyl, Glycidyl oder C₂-C₆ Alkoxyalkyl ist und R⁷, wenn n 1 ist, Wasserstoff, C₁-C₁₂ Alkyl, C₃-C₅ Alkenyl, C₇-C₉ Aralkyl, C₅-C₇ Cycloalkyl, C₂-C₄ Hydroxyalkyl, C₂-C₆ Alkoxyalkyl, C₆-C₁₀ Aryl, Glycidyl oder eine Gruppe der Formel -(CH₂)_p-COO-Q oder der Formel -(CH₂)_p-O-CO-Q ist, worin p 1 oder 2 und Q C₁-C₄ Alkyl oder Phenyl sind, wenn n 2 ist, C₂-C₁₂ Alkylen, C₄-C₁₂-Alkenylen, C₆-C₁₂ Arylen, eine Gruppe -CH₂-CH(OH)-CH₂-O-D-O-CH₂-CH(OH)-CH₂-, worin D C₂-C₁₀ Alkylen, C₆-C₁₅ Arylen, C₆-C₁₂ Cycloalkylen ist, oder eine Gruppe -CH₂CH(OZ')CH₂-(OCH₂-CH(OZ')CH₂)₂- bedeutet, worin Z' Wasserstoff, C₁-C₁₈ Alkyl, Allyl, Benzyl, C₂-C₁₂ Alkanoyl oder Benzoyl ist, T₁ und T₂ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₁₈ Alkyl oder gegebenenfalls durch Halogen oder C₁-C₄ Alkyl substituiertes C₆-C₁₀ Aryl oder C₇-C₉ Aralkyl bedeuten oder T₁ und T₂ zusammen mit dem sie bindenden C-Atom einen C₅-C₁₂ Cycloalkanring bilden.

Bedeutet etwaige Substituenten C₁-C₁₂ Alkyl, so stellen sie z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl, n-Hexyl, n-Octyl, 2-Ethyl-hexyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl oder n-Dodecyl dar.

Etwaige Substituenten in der Bedeutung von C₁-C₁₈ Alkyl können z.B. die oben angeführten Gruppen und dazu noch beispielsweise n-Tridecyl, n-Tetradecyl, n-Hexadecyl oder n-Octadecyl darstellen.

Bedeutet etwaige Substituenten C₂-C₆ Alkoxyalkyl, so stellen sie z.B. Methoxymethyl, Ethoxymethyl, Propoxymethyl, tert.-Butoxymethyl, Ethoxyethyl, Ethoxypropyl, n-Butoxyethyl, tert.-Butoxyethyl, Isopropoxyethyl oder Propoxypropyl dar.

Stellt R⁷ C₃-C₅ Alkenyl dar, so bedeutet es z.B. 1-Propenyl, Allyl, Methallyl, 2-Butenyl oder 2-Pentenyl.

Als C₇-C₉ Aralkyl sind R⁷, T₁ und T₂ insbesondere Phenethyl oder vor allem Benzyl. Bilden T₁ und T₂ zusammen mit dem C-Atom einen Cycloalkanring, so kann dies z.B. ein Cyclopentan-, Cyclohexan-, Cyclooctan- oder Cyclododecanring sein.

Bedeutet R⁷ C₂-C₄ Hydroxyalkyl, so stellt es z.B. 2-Hydroxyethyl, 2-Hydroxypropyl, 2-Hydroxybutyl oder 4-Hydroxybutyl dar.

Als C₆-C₁₀ Aryl bedeuten R⁷, T₁ und T₂ insbesondere Phenyl, α- oder β-Naphthyl, die gegebenenfalls mit Halogen oder C₁-C₄ Alkyl substituiert sind.

Stellt R⁷ C₂-C₁₂ Alkylen dar, so handelt es sich z.B. um Ethylen, Propylen, 2,2-Dimethylpropylen, Tetramethylen, Hexamethylen, Octamethylen, Decamethylen oder Dodecamethylen.

Als C₄-C₁₂ Alkenylen bedeutet R⁷ insbesondere 2-Butenylen, 2-Pentenylen oder 3-Hexenylen.

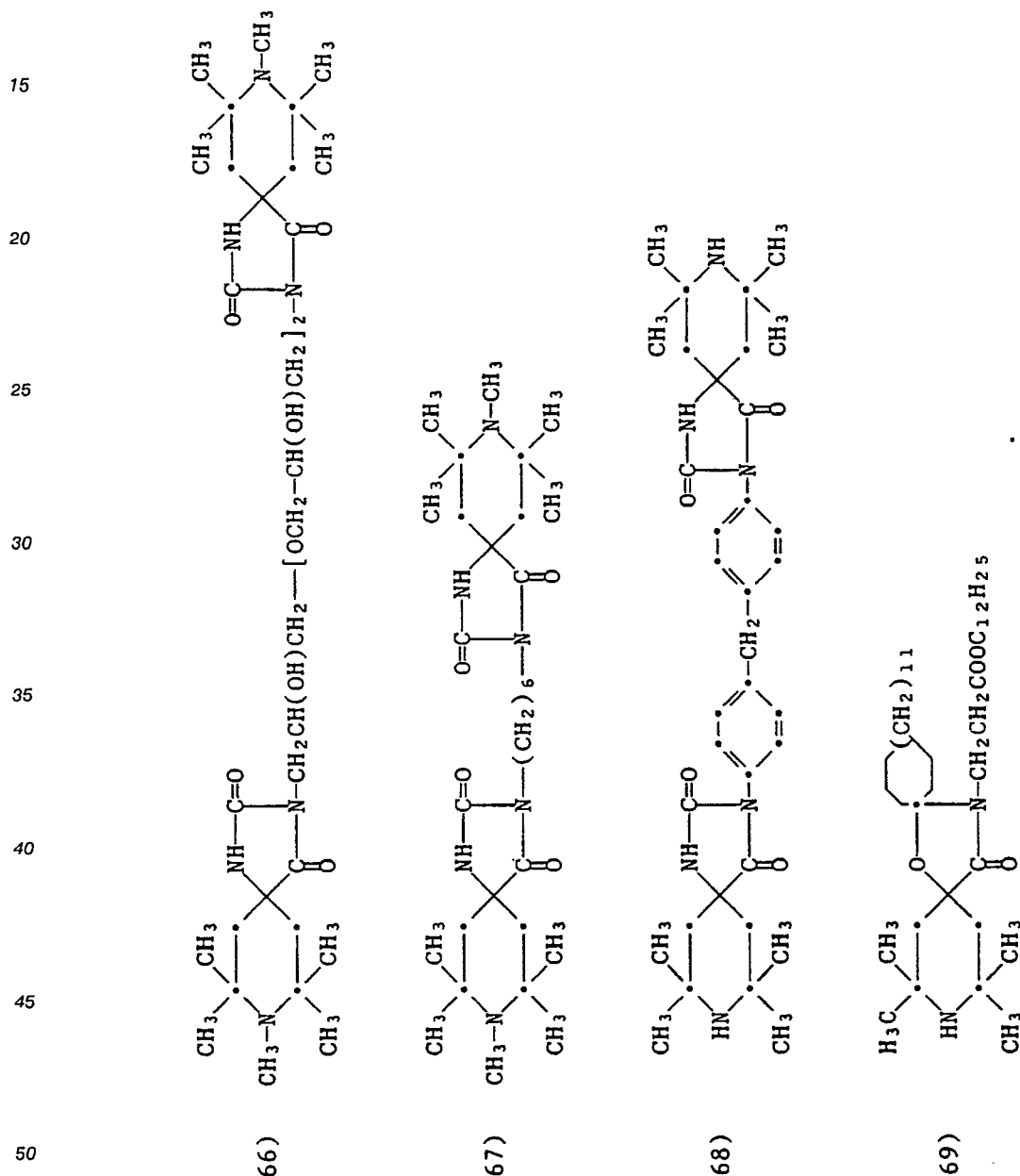
Bedeutet R⁷ C₆-C₁₂ Arylen, so stellt es beispielsweise o-, m- oder p-Phenylen, 1,4-Naphthylen oder 4,4'-Diphenylen dar.

Bedeutet Z' C₂-C₁₂ Alkanoyl, so stellt es beispielsweise Propionyl, Butyryl, Octanoyl, Dodecanoyl, aber bevorzugt Acetyl dar.

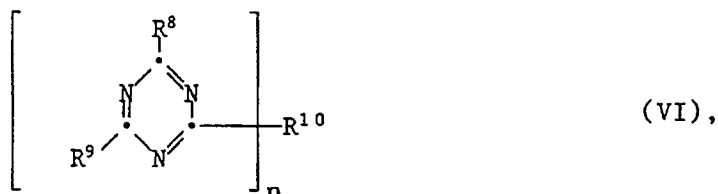
D hat als C₂-C₁₀ Alkylen, C₆-C₁₅ Arylen oder C₆-C₁₂ Cycloalkylen die unter b) angegebene Bedeutung. Beispiele für Polyalkylpiperidin-Verbindungen dieser Klasse sind folgende Verbindungen:

56) 3-Benzyl-1,3,8-triaza-7,7,9,9-tetramethylspiro[4.5]decan-2,4-dion

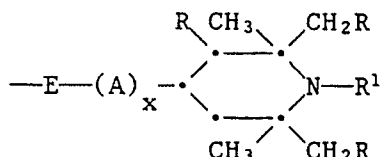
- 57) 3-n-Octyl-1,3,8-triaza-7,7,9,9-tetramethylspiro[4.5]decan-2,4-dion
 58) 3-Allyl-1,3,8-triaza-1,7,7,9,9-pentamethylspiro[4.5]decan-2,4-dion
 59) 3-Glycidyl-1,3,8-triaza-7,7,8,9,9-pentamethylspiro[4.5]decan-2,4-dion
 60) 1,3,7,7,8,9,9-Heptamethyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]decan-2,4-dion
 61) 2-isopropyl-7,7,9,9-tetramethyl-1-oxa-3,8-diaza-4-oxo-spiro-[4.5]decan
 62) 2,2-Dibutyl-7,7,9,9-tetramethyl-1-oxa-3,8-diaza-4-oxo-spiro-[4.5]decan
 63) 2,2,4,4-Tetramethyl-7-oxa-3,20-diaza-21-oxo-dispiro[5.1.11.2]-heneicosan
 64) 2-Butyl-7,7,9,9-tetramethyl-1-oxa-4,8-diaza-3-oxo-spiro-[4,5]decan
 65) 8-Acetyl-1,3,8-dodecyl-1,3,8-triaza-7,7,9,9-tetramethylspiro[4.5]decan-2,4-dion oder die Verbindungen der folgenden Formeln:



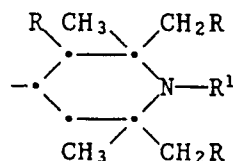
e) Verbindungen der Formel VI



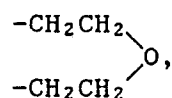
worin n die Zahl 1 oder 2 ist und R^8 eine Gruppe der Formel



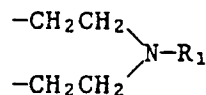
bedeutet, worin R und R^1 die unter a) angegebene Bedeutung haben, E -O-oder - NR^{11} - ist, A C_2 - C_6 -Alkylen oder $-(\text{CH}_2)_3\text{-O-}$ und x die Zahlen 0 oder 1 bedeuten, R^9 gleich R^8 oder eine der Gruppen - $\text{NR}^{11}\text{R}^{12}$, - OR^{13} , - $\text{NHCH}_2\text{OR}^{13}$ oder - $\text{N}(\text{CH}_2\text{OR}^{13})_2$ ist, R^{10} , wenn $n = 1$ ist, gleich R^8 oder R^9 , und wenn $n = 2$ ist, eine Gruppe -E-B-E- ist, worin B gegebenenfalls durch - $\text{N}(\text{R}^{11})$ - unterbrochenes C_2 - C_6 Alkylen bedeutet, R^{11} C_1 - C_{12} Alkyl, Cyclohexyl, Benzyl oder C_1 - C_4 Hydroxyalkyl oder eine Gruppe der Formel



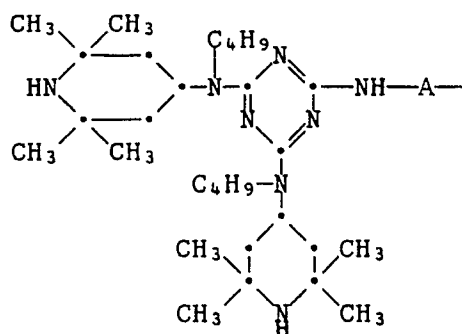
ist, R^{12} C_1 - C_{12} Alkyl, Cyclohexyl, Benzyl, C_1 - C_4 Hydroxyalkyl und R^{13} Wasserstoff, C_1 - C_{12} Alkyl oder Phenyl bedeuten oder R^{11} und R^{12} zusammen C_4 - C_5 -Alkylen oder -Oxaalkylen, beispielsweise



oder eine Gruppe der Formel



sind oder auch R^{11} und R^{12} jeweils eine Gruppe der Formel



bedeuten.

Bedeutet etwaige Substituenten C₁-C₁₂ Alkyl, so stellen sie beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl, n-Hexyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl oder n-Dodecyl dar.

5 Bedeutet etwaige Substituenten C₁-C₄ Hydroxyalkyl, so stellen sie z.B. 2-Hydroxyethyl, 2-Hydroxypropyl, 3-Hydroxypropyl, 2-Hydroxybutyl oder 4-Hydroxybutyl dar.

Bedeutet A C₂-C₆ Alkyl, so stellt es beispielsweise Ethylen, Propylen, 2,2-Dimethylpropylen, Tetramethylen oder Hexamethylen dar.

10 Stellen R¹¹ und R¹² zusammen C₄-C₅ Alkylen oder Oxaalkylen dar, so bedeutet dies z.B. Tetramethylen, Pentamethylen oder 3-Oxapentamethylen.

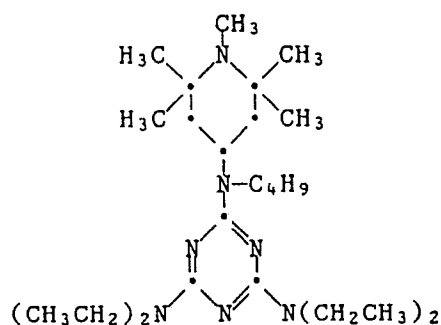
Beispiele für Polyalkylpiperidin-Verbindungen dieser Klasse sind die Verbindungen der folgenden Formeln:

15

20

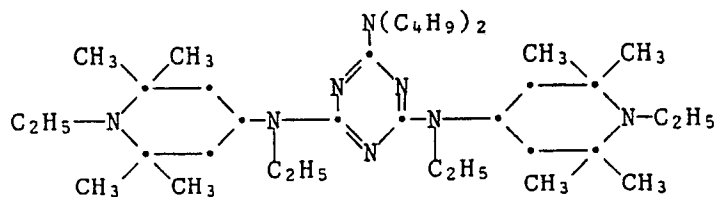
25

70)



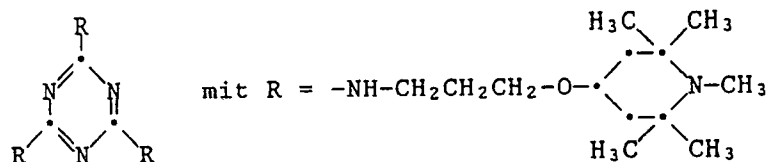
30

71)



35

72)

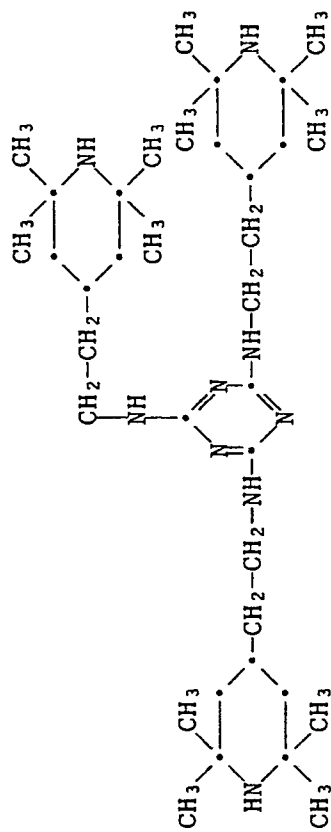


40

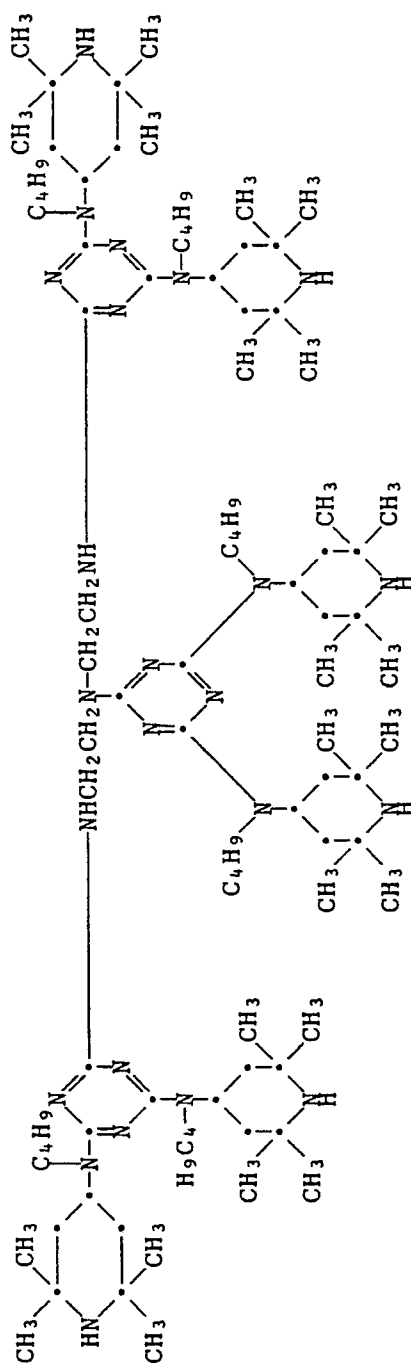
45

50

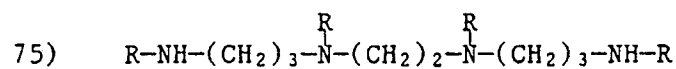
55



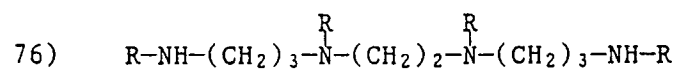
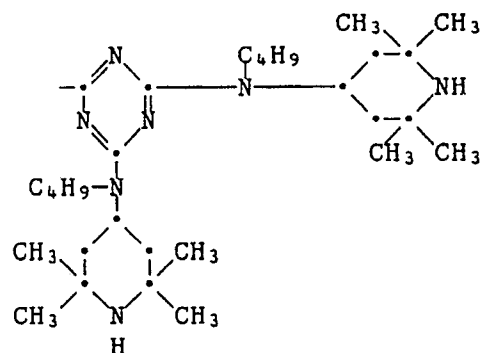
73)



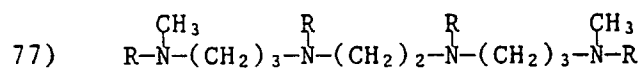
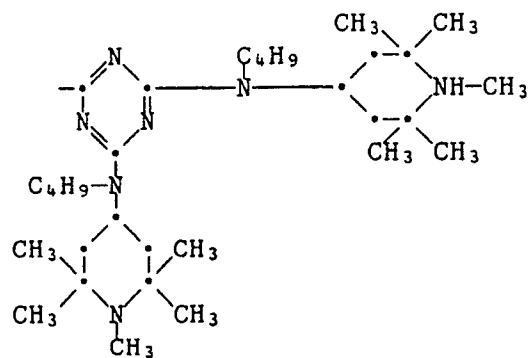
74)



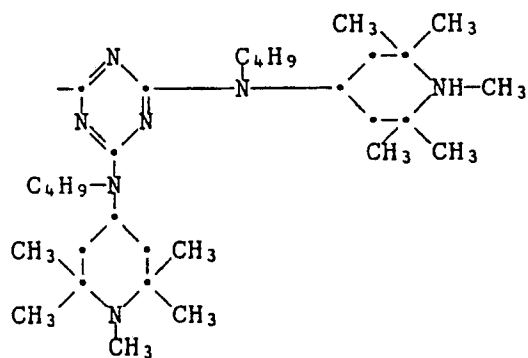
mit R =



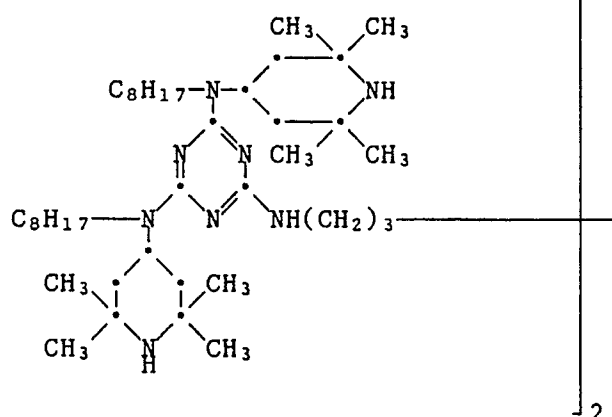
mit R =



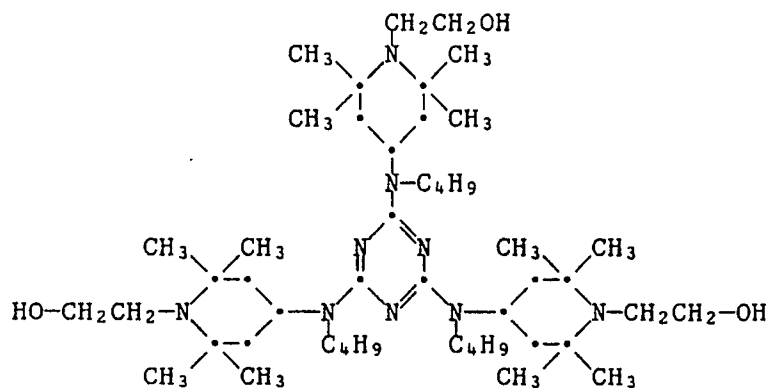
mit R =



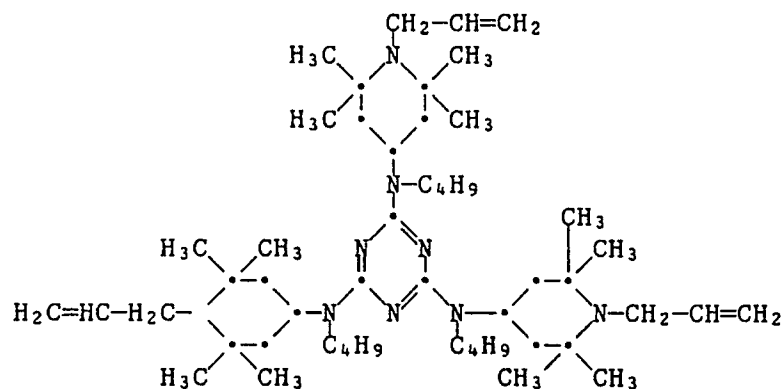
78)



79)



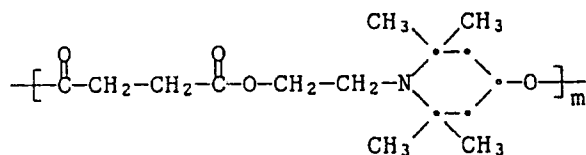
(80)



f) Oligomere oder polymere Verbindungen, deren wiederkehrende Struktureinheit einen 2,2,6,6-Tetraalkylpiperidinrest der Formel (I) enthält, insbesondere Polyester, Polyäther, Polyamide, Polyamine, Polyurethane, Polyharnstoffe, Polyaminotriazine, Poly(meth)acrylate, Poly(meth)acrylamide und deren Copolymeren, die solche Reste enthalten.

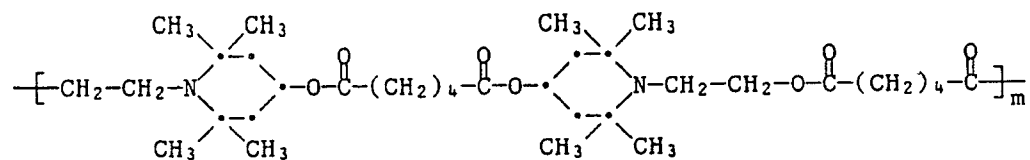
Beispiele für 2,2,6,6-Polyalkylpiperidin-Lichtschutzmittel dieser Klasse sind die Verbindungen der folgenden Formeln, wobei m eine Zahl von 2 bis etwa 200 bedeutet.

81)



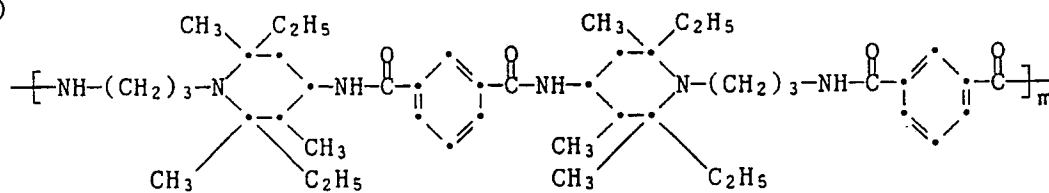
5

82)



10

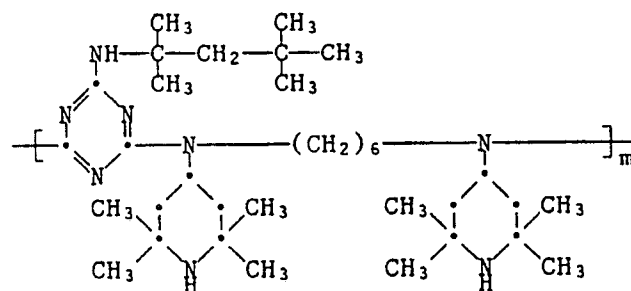
83)



15

20

84)



25

30

35

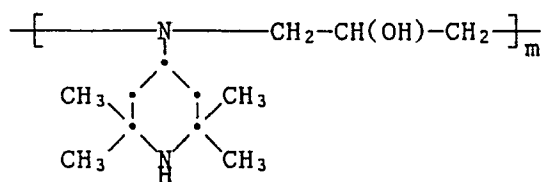
40

45

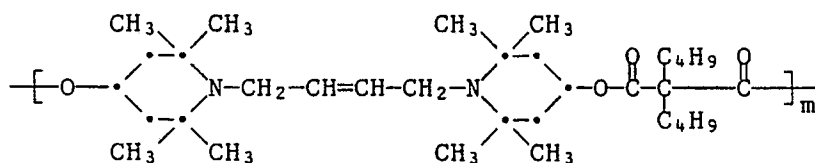
50

55

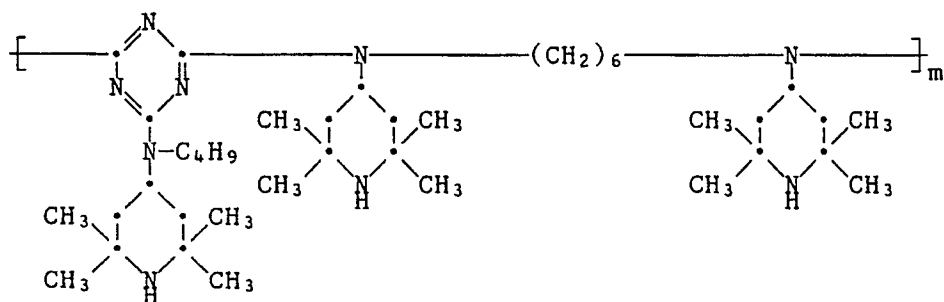
85)



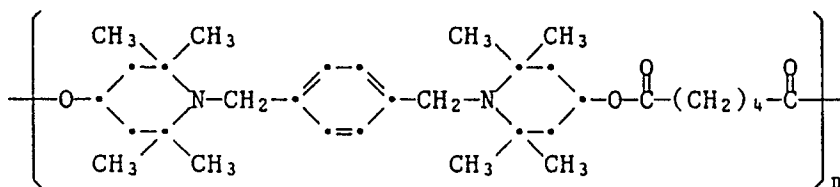
86)



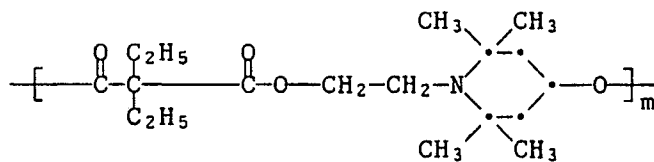
87)



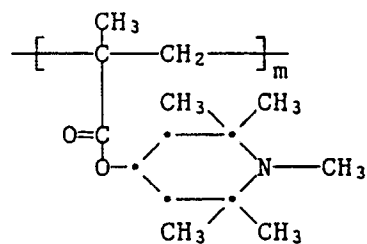
88)



89)



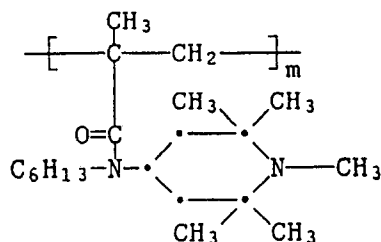
90)



91)

5

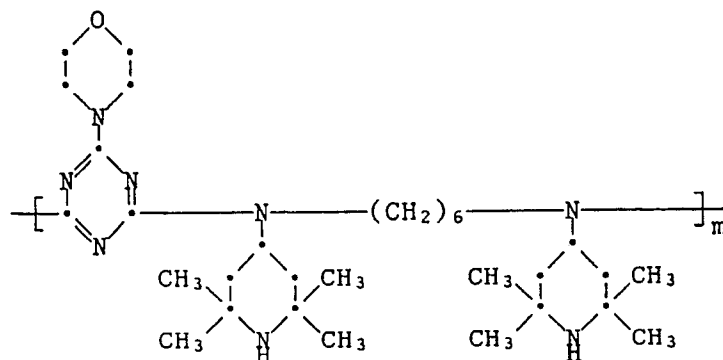
10



92)

15

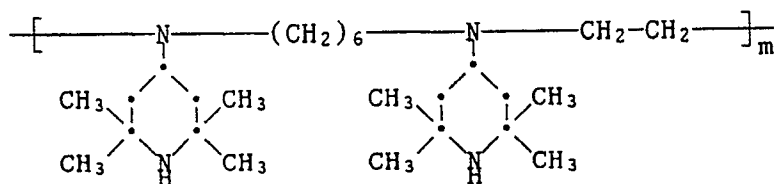
20



25

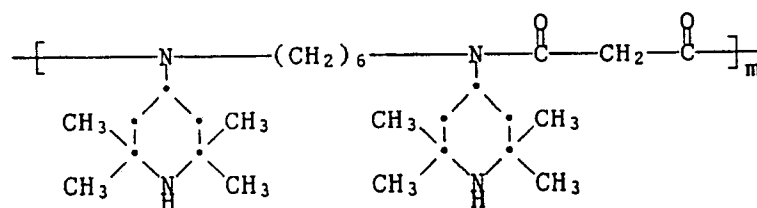
93)

30



94)

35



40

Die Verbindungen der Formel (II) sind bekannt, z.B. aus US-A-3 840 494 und können nach den dort beschriebenen Verfahren hergestellt werden. Sie können als solche oder in Form ihrer wasserlöslichen Salze eingesetzt werden. Als Salze kommen solche von organischen Säuren, wie Carbonsäuren mit 1 bis 12 C-Atomen, z.B. Ameisen-, Essig-, Propion-, Butter-, Valerian-, Capron- und Caprylsäure oder von anorganischen, mehrbasischen, Sauerstoff enthaltenden Säuren, wie z.B. Schwefelsäure und Orthophosphonsäure. Bevorzugt sind die Salze mit der Ameisen- oder Essigsäure. Salze von Verbindungen der Formel (II) worin R₁ Wasserstoff oder C₁-C₁₂-Alkyl bedeutet sind von besonderem Interesse.

45

Bei den oligomeren Verbindungen sind solche mit einem niederen Molekulargewicht (< 700) bevorzugt.

50

Die Lichtschutzmittel werden zweckmässig als Emulsionen oder fein verteilte Dispersionen eingesetzt, die durch Mahlen in Gegenwart von nichtionogenen oder anionischen Dispergiernmitteln erhalten werden.

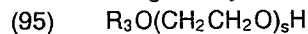
Als nichtionogene Dispergatoren kommen Alkohol- oder Alkylphenolalkylenoxidumsetzungsprodukte, z.B. Alkylenoxidumsetzungsprodukte von aliphatischen Alkoholen mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, die bis zu 80 Mol Ethylenoxid und/oder Propylenoxid angelagert enthalten, in Betracht. Die Alkohole können vorzugsweise 4 bis 18 Kohlenstoffatome enthalten, sie können gesättigt, verzweigt oder geradkettig sein und können allein oder im Gemisch eingesetzt werden. Alkohole mit verzweigten Ketten sind bevorzugt.

55

Es können natürliche Alkohole, wie z.B. Myristylalkohol, Cetylalkohol, Stearylalkohol, Oleylalkohol, Arachidylalkohol oder Behenylalkohol oder synthetische Alkohole, wie insbesondere Butanol, 2-Ethylhexanol, Amylalkohol, n-Hexanol, ferner Triethylhexanol, Trimethylnonylalkohol oder die Alfole (Handelsname -

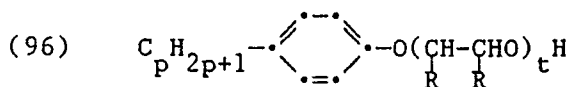
Continental Oil Company) verwendet werden. Bei den Alfolen handelt es sich um lineare primäre Alkohole. Die Nummer hinter dem Namen gibt die durchschnittliche Kohlenstoffzahl des Alkohols an; so ist z.B. Alfol (1218) ein Gemisch aus Decyl-, Dodecyl-, Tetradecyl-, Hexadecyl- und Octadecylalkohol. Weitere Vertreter sind Alfol (810), (1014), (12), (16), (18), (2022).

Bevorzugte Ethylenoxid-Alkohol-Umsetzungsprodukte können z.B. durch die Formel



dargestellt werden, worin R_3 ein gesättigter oder ungesättigter Kohlenwasserstoffrest, vorzugsweise ein Alkyl- oder Alkenylrest mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen und s eine ganze Zahl von 1 bis 80, vorzugsweise von 1 bis 30 ist.

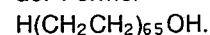
Als nichtionogene Dispergatoren kommen ferner Umsetzungsprodukte aus Ethylenoxid und/oder 1,2-Propylenoxid und Alkylphenolen mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, wobei das Phenol ein oder mehrere Alkylsubstituenten enthalten kann, in Betracht. Vorzugsweise entsprechen diese Verbindungen der Formel



worin R Wasserstoff oder höchstens einer der beiden Reste R Methyl, p eine Zahl von 4 bis 12, vorzugsweise 8 bis 9, und t eine Zahl von 1 bis 60, insbesondere von 1 bis 20 und vorzugsweise 1 bis 6 ist.

Gegebenenfalls können diese Alkohol-Alkylphenol-Ethylenoxid/1,2-Propylenoxid-Addukte noch kleinere Anteile von Blockpolymeren aus den genannten Alkylenoxiden enthalten.

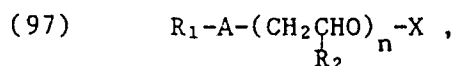
Weitere Umsetzungsprodukte, die als nichtionogene Dispergatoren in Betracht kommen, sind Polyoxyethylenderivate der Fettsäureester der Ether des Sorbitans mit 4 Mol Polyethylenglykol, z.B. das Laurat, Palmitat, Stearat, Tristearat, Oleat und Trioleat der genannten Ether wie die Tween-Marken der Atlas Chemicals Division. Bevorzugt ist das Tristearat des Ethers des Sorbitans mit 4 Mol des Polyethylenglykols der Formel



Als anionische Dispergatoren sind veresterte Alkylenoxidaddukte, wie z.B. saure Estergruppen von anorganischen oder organischen Säuren enthaltende Anlagerungsprodukte von Alkylenoxiden, besonders Ethylenoxid und/oder Propylenoxid, an aliphatische, insgesamt mindestens 8 Kohlenstoffatome aufweisende organische Hydroxyl-, Carboxyl- gegebenenfalls auch Amino- oder Amidverbindungen bzw. Mischungen dieser Verbindungen. Diese sauren Ester können als freie Säuren oder als Salze z.B. Alkalimetall-, Erdalkalimetall-, Ammonium- oder Aminsäure vorliegen.

Die Herstellung dieser anionischen Dispergatoren erfolgt nach bekannten Methoden, indem man an die genannten organischen Verbindungen mindestens 1 Mol vorzugsweise mehr als 1 Mol z.B. 2 bis 60 Mol Ethylenoxid oder alternierend in beliebiger Reihenfolge Ethylenoxid und Propylenoxid anlagert und anschliessend die Anlagerungsprodukte verethert bzw. verestert und gegebenenfalls die Ether bzw. die Ester in ihre Salze überführt. Als Ausgangsstoffe kommen z.B. höhere Fettalkohole, d.h. Alkanole oder Alkenole mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, alicyclische Alkohole, Phenylphenole, Alkylphenole mit einem oder mehreren Alkylsubstituenten, der bzw. die zusammen mindestens 10 Kohlenstoffatome aufweisen oder Fettsäuren mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen in Betracht.

Besonders geeignete anionische Dispergatoren entsprechen der Formel



worin R_1 ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen oder ein cycloaliphatischer, aromatischer oder aliphatisch-aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 10 bis 22 Kohlenstoffatomen, R_2 Wasserstoff oder Methyl, A -O- oder -C(=O)-, X der Säurerest einer anorganischen, Sauerstoff enthaltenden Säure, der Säurerest einer mehrbasischen Carbonsäure oder ein Carboxylalkylrest und n eine Zahl von 1 bis 50 ist.

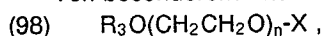
Der Rest R_1 -A- in den Verbindungen der Formel (97) leitet sich z.B. von höheren Alkoholen wie Decyl-, Lauryl-, Tridecyl-, Myristyl-, Cetyl-, Stearyl-, Oleyl-, Arachidyl- oder Behenylalkohol ab; ferner von alicyclischen Alkoholen, wie Hydroabietylalkohol; von Fettsäuren, wie Capryl-, Caprin-, Laurin-, Myristin-, Palmitin-,

Stearin-, Arachin-, Behen-, Kokosfett- (C_8-C_{18}), Decen-, Dodecen-, Tetradecen-, Hexadecen-, Oel-, Lino-, Linolen-, Eikosen-, Dokosen- oder Clupanodonsäure; von Alkylphenolen, wie Butyl-, Hexyl-, n-Octyl-, n-Nonyl-, p-tert. Octyl-, p-tert. Nonyl-, Decyl-, Dodecyl-, Tetradecyl- oder Hexadecylphenol oder von Arylphenolen, wie den o- oder p-Phenylphenolen. Bevorzugt sind Reste mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen, insbesondere solche, die sich von den Alkylphenolen ableiten.

Der Säurerest X ist in der Regel der Säurerest einer mehrbasischen, insbesondere niedermolekularen Mono- oder Dicarbonsäure wie z.B. von Maleinsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure oder Sulfobernsteinsäure, oder ist ein Carboxyalkylrest, insbesondere ein Carboxymethylrest (abgeleitet insbesondere von Chloressigsäure) und ist über eine Ether- oder Esterbrücke mit dem Rest $R_1-A-(CH_2CHR_1O)_m$ verbunden. Insbesondere leitet sich X jedoch von anorganischen mehrbasischen Säuren ab, wie Orthophosphorsäure und Schwefelsäure. Der Säurerest X liegt vorzugsweise in Salzform, d.h. z.B. als Alkalimetall-, Ammonium- oder Aminsatz, vor.

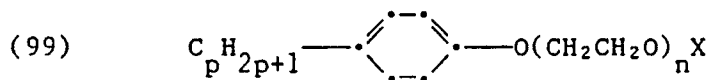
Beispiele für solche Salze sind Natrium-, Kalzium, Ammonium-, Trimethylamin-, Ethanolamin-, Diethanolamin- oder Triethanolaminsalze. Bei den Alkylenoxeinheiten $\{CH_2CHR_2O\}$ der Formel (97) handelt es sich in der Regel um Ethylenoxid und 1,2-Propylenoxeinheiten, letztere befinden sich vorzugsweise im Gemisch mit Ethylenoxeinheiten in den Verbindungen der Formel (97).

Von besonderem Interesse sind nun die anionischen Verbindungen der Formel

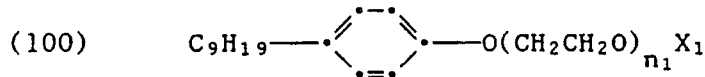


worin R_3 ein gesättigter oder ungesättigter Kohlenwasserstoffrest mit 8 bis 22 Kohlenwasserstoffatomen, o-Phenylphenol oder Alkylphenyl mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen im Alkylteil ist, und X und n die angegebenen Bedeutungen haben.

Von den Verbindungen, die sich von Alkylphenyl-Ethylenoxidaddukten ableiten, sind ferner solche der Formeln



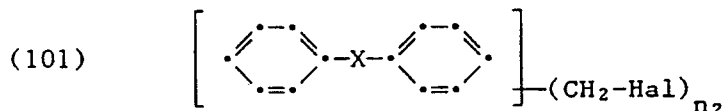
und



worin p eine Zahl von 4 bis 12, n eine ganze Zahl von 1 bis 20, n_2 eine ganze Zahl von 1 bis 10, X_1 ein Schwefelsäure oder Phosphorsäurerest, der gegebenenfalls in Salzform vorliegt und X die angegebene Bedeutung hat, besonders bevorzugt.

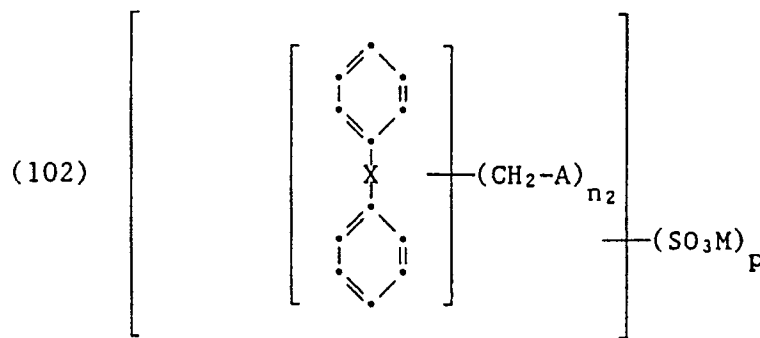
Als weitere Dispergatoren kommen z.B. die bekannten Ligninsulfonate, Kondensationsprodukte von Naphthalinsulfonsäure und/oder Naphthol- oder Naphthylaminsulfonsäuren mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte von Phenolsulfonsäuren und/oder Phenolen mit Formaldehyd und Harnstoff in Betracht.

Als Dispergiermittel besonders geeignet sind auch sulfonierte Kondensationsprodukte, welche durch Umsetzung einer mindestens zwei ersetzbare kernständige Wasserstoffatome aufweisenden aromatischen Verbindung in beliebiger Reihenfolge mit einer Verbindung der Formel



worin X die direkte Bindung oder Sauerstoff, Hal Chlor oder Brom und n_2 1 bis 4 bedeuten und Sulfonierung erhalten worden sind.

Diese sulfonierten Kondensationsprodukte entsprechen vorzugsweise der Formel



in der X die direkte Bindung oder Sauerstoff, A den Rest einer aromatischen Verbindung, welcher mittels eines Ringkohlenstoffatoms an die Methylengruppe gebunden ist, M Wasserstoff oder ein Kation z.B. Alkalimetall, Erdalkalimetall, Ammoniumgruppe und n und p je eine Zahl von 1 bis 4 bedeuten. Dabei stehen n_2 und p vorzugsweise für 1 oder 2, oder sie können auch je eine beliebige gebrochene Zahl von 1 bis 4 bedeuten z.B. 1,4, 1,8, 2,1 oder 3,2.

Bevorzugte Ausgangsstoffe der Formel (101) sind Chlormethyldiphenyl und Chlormethyldiphenylether. Bei diesen Verbindungen handelt es sich meistens um Isomerengemische mit 1 bis 3 Chlormethylgruppen, wobei sich z.B. die Chlormethylgruppen vorzugsweise in o- und p-Stellung der beiden Benzolringe befinden. Demnach liegen auch die entsprechenden sulfonierten Kondensationsprodukte in der Regel als Gemische vor, insbesondere von mono- bis trisubstituierten Diphenyl- oder Diphenyletherprodukten. Je nach den Ausgangsmaterialien und den gewählten Reaktionsbedingungen bei der Herstellung der Kondensationsprodukte ändert sich das Verhältnis der Isomeren zueinander. Sofern n gleich 1 ist, werden p-Isomere in Anteilen von z.B. 30 bis 90 % und o-Isomere in Anteilen von z.B. 70 bis 10 % erhalten. Sofern n gleich 2 ist, erhält man z.B. p,p'-, o,o'- oder o,p'-Verbindungen.

Diese sulfonierten Kondensationsprodukte und deren Herstellung sind in der DE-OS 23 53 691 beschrieben. Weitere Einzelheiten können aus dieser Offenlegungsschrift entnommen werden.

Als Beispiele für die eingesetzten Emulgatoren seien ethoxylierte Wachs- oder Fettalkohole, die gegebenenfalls ganz oder teilweise mit Fettsäuren verestert sind, Polyalkohole oder vorzugsweise alkoxylierte Polyalkohole (z.B. Glykol, Diglykol, Alkylen- oder Dialkylenglykole, Sorbitan, Sorbit, Mannit, Xylit, Penterythrit, Diglycerin, Glycerin und Glycerylsorbit), die ganz oder teilweise mit Fettsäuren verestert sind, gegebenenfalls mit Fettsäuren veresterte ethoxylierte Zuckerderivate (z.B. Saccharose- oder Glucosederivate), Phosphorsäureester (Mono-, Di- und Triester und deren Gemische) von gegebenenfalls ethoxylierten Wachs- oder Fettalkoholen und Fettsäuremono- oder -dialkanolamide genannt. Als Ausgangsstoffe der erfindungsgemäss verwendeten Emulgatoren kommen als Wachs- oder Fettalkohole z.B. Stearyl-, Oleyl-, Cetyl-, Lanolin-, Wollfett- oder Wollwachsalkohol und als Fettsäuren z.B. Myristin-, Palmitin-, Stearin-, Isostearin-, Oel-, Linol-, Linolen- oder Lanolinsäure in Betracht. Ferner kommen auch Naturstoffe (z.B. Zoosterine oder Phytosterine), kationische Emulgatoren und hydrotope Lösungsvermittler (z.B. Polyalkohol-Polyglykol-Ether polyethoxylierter Fettsäuren) sowie Addukte aus Fett- oder Wachsalkoholen und etwa 10 bis 30 Mol Ethylen- und gegebenenfalls Propylenoxyd in Frage.

Die Applikation des dispergierten bzw. emulgierten Lichtschutzmittels kann vor, während oder nach dem Färben, nach einem Ausziehverfahren bei Flottenverhältnissen von 1:5 bis 1:200, vorzugsweise 1:10 bis 1:50 z.B. in einem Zirkulationsapparat oder Haspelkufe, erfolgen.

Es ist auch möglich, das Lederimitat in einer Nachbehandlung zu stabilisieren, indem man das Lichtschutzmittel unmittelbar nach dem Färbeprozess dem erschöpften Färbebad in der Färbeflotte zugibt.

Die Lichtschutzmittel können aber auch kontinuierlich mittels Niedrigauftragssysteme oder Heissapplikationssysteme appliziert werden.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Mittel zur Ausführung des erfindungsgemässen Verfahrens, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass es

- a) 5 bis 90 Gew.% eines Lichtschutzmittels
- b) 0 bis 50 Gew.% eines Dispergators
- c) 0 bis 50 Gew.% eines Emulgators und ad 100 % Wasser und/oder ein organisches Lösungsmittel

enthält, wobei immer eine der Komponenten b) oder c) in der Zusammensetzung enthalten ist.

Zweckmässigerweise enthält die erfindungsgemässe Zusammensetzung

- a) 50 bis 70 Gew.% eines Lichtschutzmittels
- b) 0 bis 25 Gew.% eines Dispergators

c) 0 bis 40 Gew.% eines Emulgators und
 d) ad 100 % Wasser und/oder ein organisches Lösungsmittel wobei immer eine der Komponenten b) oder c) in der Zusammensetzung enthalten ist.

Die Zusammensetzung kann noch weitere Zusätze wie Stabilisatoren, UV-Absorber, Verdünnungsmittel oder Emulsionsträger enthalten.

Unter Lederimitaten, die fotochemisch stabilisiert werden, werden synthetische Vliese aus superfeinen Fasern verstanden, wie sie beispielsweise in Textiltechnik 37(2), Seite 118, (1987) beschrieben sind.

Es können auch Lederimitate verwendet werden, die vor der Behandlung mit dem Lichtschutzmittel optisch aufgehellt sind.

Lederimitate, in deren Vliese Russpigmente enthalten sind, kommen ebenfalls zum Einsatz.

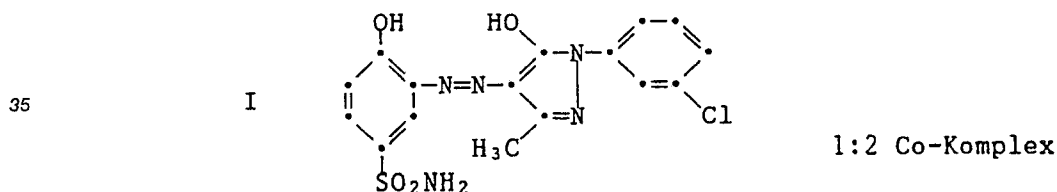
Das erfindungsgemässe Verfahren eignet sich besonders zur fotochemischen Stabilisierung von Lederimitaten, die in grossem Masse Licht, vor allem Licht und Hitze ausgesetzt sind und z.B. in der Automobilinnenausstattung Verwendung finden.

Die Färbung erfolgt in üblicher Weise z.B. mit Metallkomplexfarbstoffen oder auch mit Anthrachinonfarbstoffen oder Azofarbstoffen. Als Metallkomplexfarbstoffe werden die bekannten Typen, insbesondere die 1:2-Chrom- oder 1:2-Kobaltkomplexe von Mono- oder Disazo- oder -azomethinfarbstoffen eingesetzt, die in der Literatur in grosser Zahl beschrieben sind. Neben diesen kommen natürlich auch Farbstoffe aus anderen Farbstoffklassen in Frage, wie z.B. Dispersion- oder auch Küpenfarbstoffe.

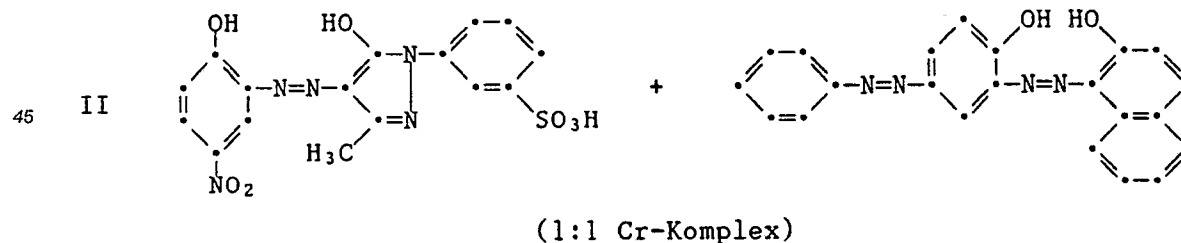
Die folgenden Beispiele veranschaulichen die Erfindung. Teile bedeuten Gewichtsteile und Prozente Gewichtsprozente. Die Prozente betreffend die Zusätze der einzelnen Behandlung- bzw. Färbebäder beziehen sich, wenn nicht anders vermerkt, auf das Material des Lederimitates. Die Temperaturen sind in Grad Celsius angegeben.

Beispiel 1:

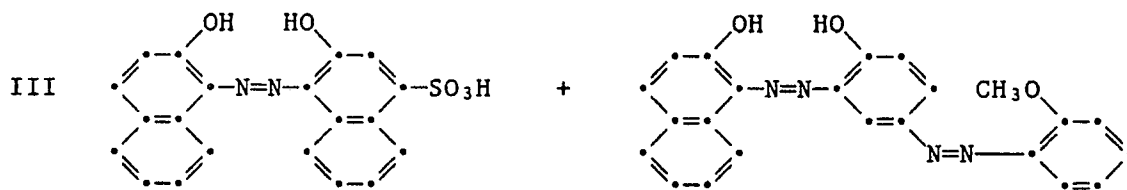
2 10 g-Stücke eines Polyamid/Polyurethan-Vlieses (60:40, z.B. ®Amaretta) werden gemeinsam bei einem Flottenverhältnis von 1:20 in einem Bad gefärbt, das 0,25 g/l Mong-Natriumphosphat, 1,75 g/l Di-Natriumphosphat (= pH-Wert 7,25) sowie die folgenden Farbstoffe enthält:



0,22 % des Farbstoffes der Formel



0,15 % des Farbstoffes der Formel



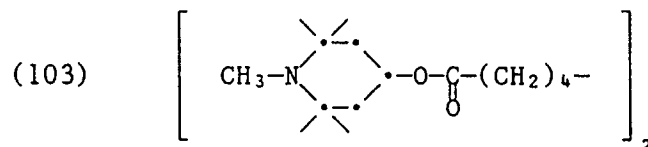
1:2 Cr-Komplex

Man färbt in einem HT-Färbeapparat, indem man bei 50° eingeht, mit einer Aufheizrate von 2°/min auf 110° aufheizt und 30 Minuten bei dieser Temperatur behandelt. Das Vlies Nr. 1 wird kalt gespült und getrocknet (Färbung 1). Das Vlies Nr. 2 wird in einer Flotte (Flottenverhältnis 1:20) nachbehandelt, die folgenden Zusätze enthält:

1 g/l Soda

1,5 % der Formulierung mit folgender Zusammensetzung:

65 Teile der Verbindung der Formel



20 Teile eines geradkettigen C₁₀-C₁₃-Alkylbenzols

15 Teile eines Anlagerungsproduktes aus Nonylphenol und 9,5 Teilen Ethylenoxid

Die formulierte Verbindung (103) wird in die Behandlungsflotte einemulgiert. Die Behandlung erfolgt während 30 Minuten bei einer Temperatur von 70°. Anschliessend wird gespült und getrocknet (Färbung 2).

Die beiden beige gefärbten Vliese werden nach DIN 75.202 auf ihre Heisslichtechtheiten geprüft mit folgenden Ergebnissen:

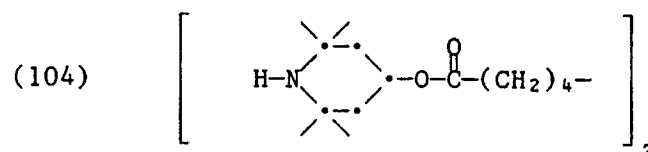
	Lichtechtheit nach DIN 75.202
FAERBUNG 1	- 4
FAERBUNG 2	- 6

Beispiel 2:

Man verfährt wie in Beispiel 1 beschrieben. Die Nachbehandlung der Färbung Nr. 2 wird jedoch bei 70° und 30 Minuten in einer Flotte (Flottenverhältnis 1:20) vorgenommen, die folgenden Zusätze enthält:

1 g/l Soda

1,0 % der Verbindung



als 30 %ige Sandmahlung

0,5 g/l des Adduktes aus 1 Mol phosphatiertem Nonylphenol und 10 Mol Ethylenoxid.

Die Verbindung (104) wird vor Gebrauch mittels Quarzkügelchen auf eine Teilchengröße unter 2 µm gemahlen. Als Dispergator dient das Natrium-Salz des Kondensationsproduktes der Ditolylethersulfonsäure mit Formaldehyd, das im Verhältnis 2:1 (Produkt : Dispergator) eingesetzt wird.

Die auf ihre Heisslichtechtheit geprüften Färbungen ergeben folgendes Ergebnis:

	Lichtechtheit nach DIN 75.202
FAERBUNG 1	- 4
FAERBUNG 2	6

Beispiel 3:

Man verfährt wie in Beispiel 1 beschrieben, wobei aber 3 Muster zu je 10 g mit folgenden Farbstoffen gefärbt werden:

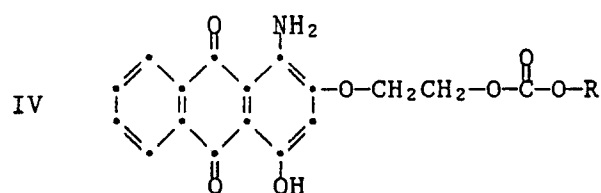
1,75 % des Farbstoffes der Formel I

0,15 % des Farbstoffes der Formel II

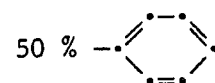
0,10 % des Farbstoffes der Formel III

5,4 % des Farbstoffes mit der C.I constitution No. 12 770

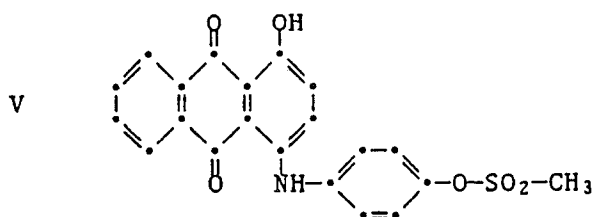
0,67 % des Farbstoffes der Formel



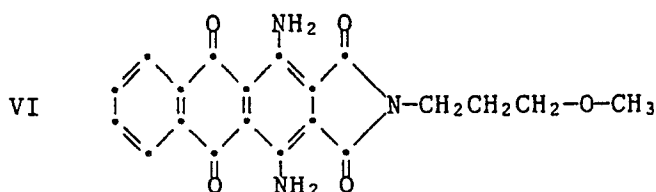
R = 50 % -CH₂CH₃



0,16 % des Farbstoffes der Formel



0,16 % des Farbstoffes der Formel



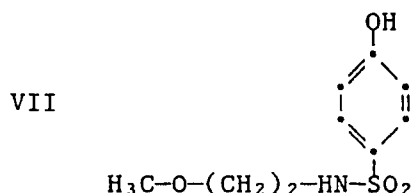
Das Muster 1 wird nicht nachbehandelt. Muster 2 wird mit der Verbindung (103) und Muster 3 mit der Verbindung (104) nachbehandelt. Es werden folgende Heisslichtechtheiten erhalten:

	Lichteinheit nach DIN 75.202
FAERBUNG 1	3 - 4
FAERBUNG 2	6 - 7 +
FAERBUNG 3	6 - 7

Beispiel 4:

Es werden jeweils 2 Muster (Serie 1 und 2) von je 10 g der Polyamid/Polyurethan-Vliese rohweiss, grau und dunkelgrau (©Amaretta, Firma Kuraray/Japan) bereitet (die Graupigmentierung der Vliese wird vorgenommen, um bei zahlreichen gedeckten Farbnuancen Farbstoff einzusparen). Alle Muster werden getrennt bei einem Flottenverhältnis von 1:20 in einem Bad gefärbt, das 1 % Ammoniumsulfat (pH 6,5) sowie folgende Farbstoffe enthält:

1,6 % des Farbstoffes der Formel



0,6 % des Farbstoffes der Formel I.

Man färbt entsprechend Beispiel 1. Die Muster der Serie 1 werden gespült und getrocknet, die der Serie 2 dagegen, entsprechend Beispiel 1, nachbehandelt und fertiggestellt.

Beide Behandlungsserien werden nach SN-ISO 105-B02 (=Xenonlicht) und DIN 75.202 (=Fakra) auf ihre Lichteinheiten geprüft. Es werden folgende Resultate erhalten:

Färbung auf	FARBE	*LICHTTECHTHEITEN		
		Xenon	Fakra 1x	Fakra 2x
Serie 1 (ohne Nachbehandlung)				
Vlies rohweiss	"ziegel"	4	-2 H	1-2 H
Vlies grau	"nugat"	6-7	3-4 GT	3 GT
Vlies dunkelgrau	dunkelbraun	6-7	4	3-4 T
Serie 2 (mit Nachbehandlung)				
Vlies rohweiss	"ziegel"	6	3-4 GH	-3 GH
Vlies grau	"nugat"	7	4	3-4 T
Vlies dunkelgrau	dunkelbraun	7	4-5	4

*Bemerkung: Xenon: gegen Blaumassstab

Fakra: gegen Graumassstab

Fakra 1x = 1 Prüfzyklus, Fakra 2x = 2 Prüfzyklen

Es ist ersichtlich, dass die Applikation von Verbindung (103) den Färbungen deutlich bessere Lichteinheiten verleiht.

Beispiel 5:

Es werden 5 Muster von je 10 g eines Polyamid/Polyurethan-Vlieses (z.B. ®Amaretta) bereitet und entsprechend Beispiel 1 mit folgenden Farbstoffen gefärbt:

5,0 % des Farbstoffes der Formel VII
 0,6 % des Farbstoffes der Formel I
 1,8 % des Farbstoffes der Formel III } bordeaux

Die Färbungen werden gespült und getrocknet.

Die Färbung Nr. 1 bleibt unverändert, während die anderen getrennt, bei 80°, 30 Minuten in Flotten folgender Zusammensetzung nachbehandelt werden:

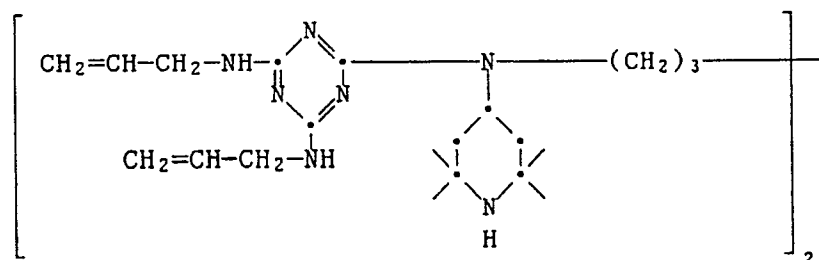
0,5 g/l Soda

0,5 g/l des Adduktes aus 1 Mol phosphatiertem Nonylphenol und 10 Mol Ethylenoxid sowie jeweils 1 % der Verbindung der Formel (103) bis (106).

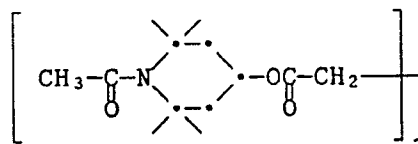
Verbindung der Formel (103): siehe Beispiel 1

Verbindung der Formel (104): siehe Beispiel 2

Verbindung der Formel (105):



Verbindung der Formel (106):



Die Verbindungen der Formel (105) und (106) werden eingesetzt als 30 %-ige Mahlung mit dem Kondensationsprodukt aus sulfoniertem Naphthalin und Formaldehyd.

Die Muster 1-5 werden nach SN-ISO 105-B02 und DIN 75.202 auf ihre Lichtechtheiten geprüft mit folgenden Ergebnissen:

Färbung/Behandlung	LICHTECHTHEIT nach	
	Xenon	Fakra
nur Färbung	4-5	-2
+ Behandlung mit der Verbindung der Formel (103)	6	3
+ Behandlung mit der Verbindung der Formel (104)	6	3
+ Behandlung mit der Verbindung der Formel (105)	5-6	-3
+ Behandlung mit der Verbindung der Formel (106)	5-6	-3

Beispiel 6:

Man färbt zwei Polyamid/Polyurethan-Vliese von je 10 g entsprechend Beispiel 1 mit dem Unterschied, dass man Färbung 1 am Ende des Färbeprozesses auf Raumtemperatur abkühlt, spült und trocknet, während die Färbeflotte der Färbung 2 lediglich auf 80° abgekühlt und 1 % der Verbindung der Formel (104) als 30%ige Mahlung hinzugegeben wird. Nach einer Behandlungszeit von 30 Minuten ist auch diese Färbung fertiggestellt.

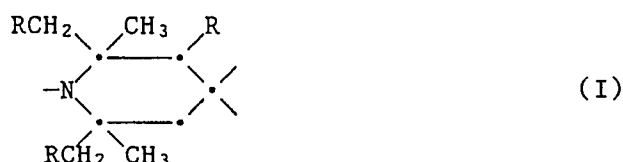
Die Prüfung der Lichtechtheiten nach DIN 75.202 ergibt eine deutliche Verbesserung der Lichtechtheit des mit der Verbindung der Formel (104) zusätzlich behandelten Musters.

10 Ansprüche

1. Verfahren zur fotochemischen Stabilisierung von ungefärbten und zu färbenden Lederimitaten, dadurch gekennzeichnet, dass man das Lederimitat in einer wässrigen Flotte mit einem Lichtschutzmittel behandelt.

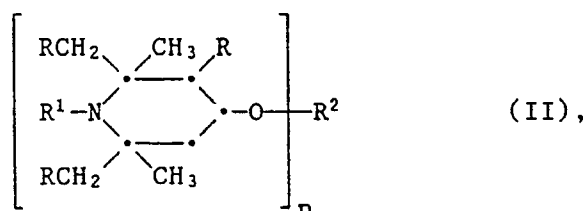
2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Lichtschutzmittel eine Verbindung aus der Klasse der sterisch gehinderten Amine einsetzt.

3. Verfahren gemäss Anspruch 2, worin als Lichtschutzmittel ein sterisch gehindertes Amin verwendet wird, das in seinem Molekül mindestens eine Gruppe der Formel 1 enthält,



worin R Wasserstoff oder Methyl ist.

4. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 2 oder 3, worin als Lichtschutzmittel ein sterisch gehindertes Amin der Formel II



oder dessen wasserlösliche Salze verwendet werden, worin n eine Zahl von 1 bis 4, vorzugsweise 1 oder 2 bedeutet, R Wasserstoff oder Methyl bedeutet, R¹ Wasserstoff, Hydroxy, C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₈ Alkenyl, C₃-C₈ Alkynyl, C₇-C₁₂ Aralkyl, C₁-C₈ Alkanoyl, C₃-C₅ Alkenoyl, Glycidyl, -O-C₁-C₁₂-Alkyl, -O-C₁-C₈-Alkanoyl oder eine Gruppe -CH₂CH(OH)-Z, worin Z Wasserstoff, Methyl oder Phenyl ist, bedeutet, wobei R¹ vorzugsweise Wasserstoff, C₁-C₄ Alkyl, Allyl, Benzyl, Acetyl oder Acryloyl ist und R², wenn n 1 ist, Wasserstoff, gegebenenfalls durch ein oder mehrere Sauerstoffatome unterbrochenes C₁-C₁₈ Alkyl, Cyanoethyl, Benzyl, Glycidyl, einen einwertigen Rest einer aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen, ungesättigten oder aromatischen Carbonsäure, Carbaminsäure oder Phosphor enthaltenden Säure oder einen einwertigen Silylrest, vorzugsweise einen Rest einer aliphatischen Carbonsäure mit 2 bis 18 C-Atomen, einer cycloaliphatischen Carbonsäure mit 7 bis 15 C-Atomen, einer α,β-ungesättigten Carbonsäure mit 3 bis 5 C-Atomen oder einer aromatischen Carbonsäure mit 7 bis 15 C-Atomen bedeutet, wenn n 2 ist, C₁-C₁₂ Alkylen, C₄-C₁₂ Alkenylen, Xylylen, einen zweiwertigen Rest einer aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäure, Dicarbaminsäure oder Phosphor enthaltenden Säure oder einen zweiwertigen Silylrest, vorzugsweise einen Rest einer aliphatischen Dicarbonsäure mit 2 bis 36 C-Atomen, einer cycloaliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäure mit 8 - 14 C-Atomen oder einer aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Dicarbaminsäure mit 8 - 14 C-Atomen bedeutet, wenn n 3 ist, einen dreiwertigen Rest einer aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Tricarbonsäure, einer aromatischen Tricarbaminsäure oder einer Phosphor enthaltenden Säure oder einen dreiwertigen Silylrest bedeutet und wenn n 4 ist, einen vierwertigen Rest einer aliphatischen, cycloaliphatischen oder

aromatischen Tetracarbonsäure bedeutet.

5 5. Verfahren gemäss Anspruch 4, worin als sterisch gehinderte Amine Verbindungen der in Anspruch 4 definierten Formel verwendet werden, worin n die Zahl 1 oder 2, R Wasserstoff, R¹ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl und R², wenn n 1 ist einen einwertigen Rest einer aliphatischen Carbonsäure mit 8 bis 10 C-Atomen und wenn n 2 ist einen zweiwertigen Rest mit einer aliphatischen Dicarbonsäure mit 6 bis 10 C-Atomen, bedeuten.

6. Verfahren gemäss Anspruch 4, worin ein Gemisch von Verbindungen der in Anspruch 4 definierten Formel mit n gleich 1 und 2 verwendet wird.

10 7. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6, worin die Lichtschutzmittel in Form deren Salze mit organischen und anorganischen, Sauerstoff enthaltenden Säuren verwendet werden.

8. Verfahren gemäss Anspruch 7, worin Salze von Verbindungen der Formel (II) von Anspruch 4, worin R¹ Wasserstoff oder C₁-C₁₂-Alkyl bedeutet, verwendet werden.

9. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man das Lederimitat vor, während oder nach dem Färben mit einem Lichtschutzmittel behandelt.

15 10. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die fotochemische Stabilisierung nach dem Färbeprozess erfolgt.

11. Verfahren gemäss Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die fotochemische Stabilisierung in der erschöpften Färbeflotte erfolgt.

20 12. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Behandlung diskontinuierlich nach einem Ausziehverfahren vorgenommen wird.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass man als Lederimitate Vliese aus einer Polyamid/Polyurethan-Mischung einsetzt.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass in den Vliesen Russpigmente enthalten sind.

25 15. Mittel zur photochemischen Stabilisierung von Lederimitaten gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es

a) 5 bis 90 Gew.% eines Lichtschutzmittels

b) 0 bis 50 Gew.% eines Dispergators

c) 0 bis 50 Gew. % eines Emulgators und

30 d) ad 100 % Wasser und/oder ein organisches Lösungsmittel enthält.

16. Die nach dem Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 14 behandelten Lederimitate.

35

40

45

50

55