

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 413 146 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **90113514.5**

51 Int. Cl.⁵: **D06P 1/642, D06P 3/24,
D06M 15/41**

22 Anmeldetag: **14.07.90**

30 Priorität: **29.07.89 DE 3925259**

71 Anmelder: **BAYER AG**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
20.02.91 Patentblatt 91/08

D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT CH DE FR LI

72 Erfinder: **Schuffenhauer, Erhard D.I.**

Friedrich-Bayer Strasse 13

D-5090 Leverkusen 1(DE)

Erfinder: **Ehlert, Hans-Albert D.I.**

Walter-Flex Strasse 24

D-5090 Leverkusen 1(DE)

Erfinder: **Fasanella, Vincenzo Antonio**

Turnplatz 5

D-5653 Leichlingen 1(DE)

54 **Trockenpräparation von Lichtecheits-Verbesserungsmitteln.**

57 Pulvrige Präparationen, enthaltend

A) einen phenolischen Komplexbildner,

B) ein komplexierbares Kupfer-II-Salz und

C) ein Dispergiermittel eignen sich hervorragend zur photochemischen Stabilisierung von gefärbten Polyamidfasern.

EP 0 413 146 A1

TROCKENPRÄPARATION VON LICHTTECHTHEITSVERBESSERUNGSMITTELN

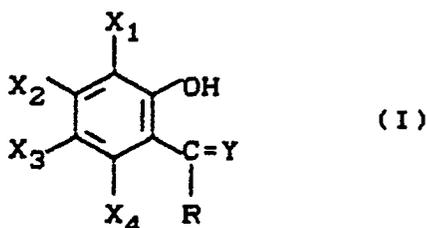
Gegenstand der Erfindung sind Trockenpräparationen von Mitteln zur Verbesserung der Lichtechtheit von gefärbten Textilmaterialien, insbesondere Polyamidfasermaterialien.

Die Präparationen sind dadurch gekennzeichnet, daß sie

- 5 A) einen phenolischen Komplexbildner,
 B) ein komplexierbares Kupfer-II-Salz und
 C) ein Dispergiermittel enthalten.

Geeignete Komplexbildner A sind solche der Formel (I)

10



15

worin - unabhängig voneinander -

20 Y = N-W, = N-Ar, = N-N-CH-Ar, = N-OH, = N-Ar-N = CH-Ar, -N-AK-N = CH-Ar oder Sauerstoff,

R H, OH, W oder OW und

X₁-X₄ H, W, OH, Halogen, CN, NH₂, NVW, SO₃H, COOH, COOW, CONVW oder CONH₂ bedeuten und zwei benachbarte Reste

X₁-X₄ auch gemeinsam die restlichen Glieder eines ankondensierten Benzolringes bilden können, wobei

25 AK für C₂-C₄-Alkylen,

Ar für Aryl bzw Arylen,

W für C₁-C₁₈-Alkyl oder Cyclohexyl und

V für W oder H stehen,

wobei auch die entsprechenden Alkali- oder Ammoniumsalze verwendet werden können.

30 "Halogen" steht vorzugsweise für Cl. Beispiele für geeignete Reste Ar sind vor allem Phenyl- bzw. Phenylenreste, die durch X₁-X₄ substituiert sein können.

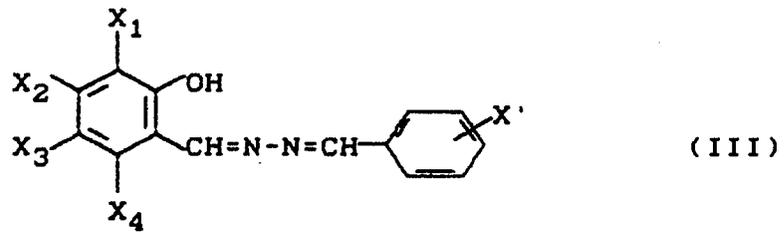
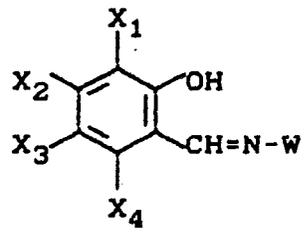
Bevorzugte Verbindungen A sind solche der Formeln

35

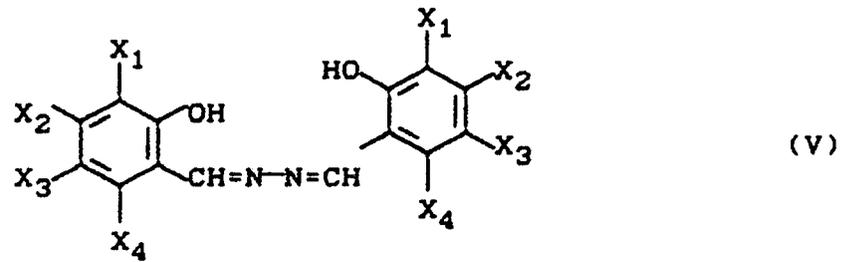
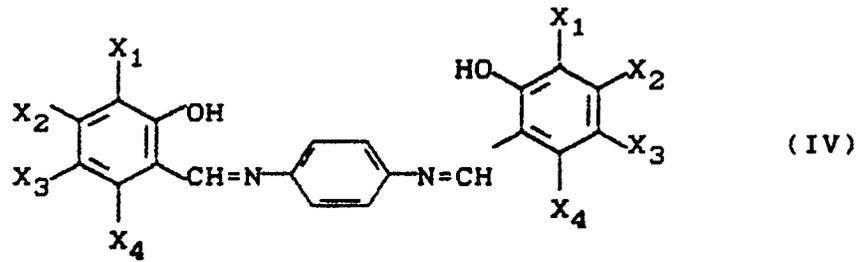
40

45

50



(X' = H, W oder Cl)

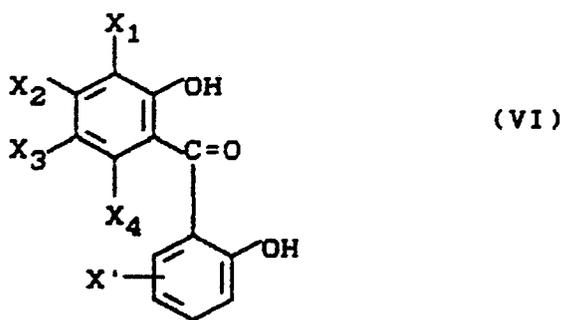


45

50

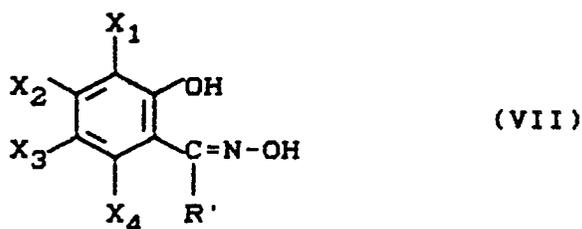
55

5



10

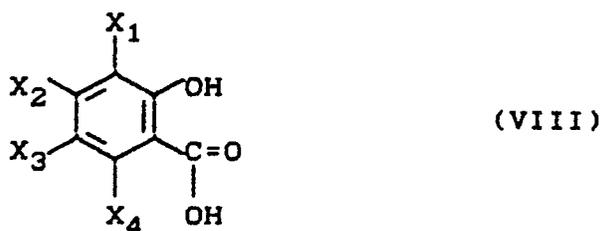
15



20

(R' = H oder C₁-C₄-Alkyl)

25



30

Vorzugsweise stehen X₁-X₄ für Cl, C₁-C₄-Alkyl, Methoxy und insbesondere für Wasserstoff. Beispiele der erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen (VIII) sind

35

- a) Salicylsäure
- b) 5-Methylsalicylsäure (p-Kresotinsäure)
- c) 5-tert.-Butylsalicylsäure
- d) 5-Chlorsalicylsäure
- e) 5-tert.-Octylsalicylsäure
- f) 2,4-Dihydroxybenzoesäure (β-Resourcylsäure)
- g) 2-Hydroxynaphthalin-1-carbonsäure (2-Hydroxy-1-naphthoesäure)
- h) 4-Hydroxy-1,3-benzoldicarbonsäure (4-Hydroxyisophthalsäure)
- i) Salicylaldehyd
- j) 5-Chlorsalicylaldehyd
- k) 3-Methoxysalicylaldehyd.

45

Vorgenannte Komplexbildner können auch in beliebiger Mischung untereinander verwendet werden.

Geeignete Kupfer-II-Salze B sind z.B. CuCl₂, CuSO₄ · 5H₂O, Cu(OAc)₂ · H₂O oder CuCO₃ · Cu(OH)₂.

Geeignete Dispergiermittel C sind:

50

- a) Ligninsulfonate mit einem Schwefelgehalt von 4 - 6 Gew.-% und einer mittleren Molmasse von 1,500 g mol⁻¹ (Typ I),
- b) Ligninsulfonate mit einem Schwefelgehalt von mindestens 6 Gew.-% und einer mittleren Molmasse von 6.500 g mol⁻¹ (Typ II) und
- c) salzarme Kondensationsprodukte von cycloaliphatischen oder aromatischen Sulfonsäuren und Formaldehyd (Typ III), wobei die Molmassen mit Hilfe eines wäßrigen Gelpermeationsverfahrens bestimmt werden, in welchem die Molmassenverteilungen über ein Trenngel SEPHACRYL S 300 refraktometrisch aufgenommen und mit Hilfe einer Eichung in 0,9 %iger NaCl-Lösung bekannten Dextranmolmassen zugeordnet werden.

55

Geeignete Dispergiemittel I und II sind handelsübliche Produkte, die durch Sulfite- oder Kraftaufschluß des Holzes gewonnen werden.

Geeignete Dispergiemittel vom Typ III sind vor allem die Alkali- und Ammoniumsalze von Kondensationsprodukten aromatischer Sulfonsäuren mit Formaldehyd, wie z.B. Formaldehyd-Kondensationsprodukte aus (Alkyl)-Naphthalinsulfonsäuren, Mischungen von Naphthalin- und Benzolsulfonsäuren, Mischungen von Kresolen und Naphthalinsulfonsäuren, sulfurierten Diphenylethern, sulfurierten Diphenylthioethern, sulfurierten Diphenylsulfonen sowie von Mischungen von Cycloalkanonen und Alkalibisulfite

Solche Produkte, die vorzugsweise in elektrolytischer Form eingesetzt werden, sind vielfach in der Literatur beschrieben, vergl. z.B. US-A 2 315 951, GB-A 715 919, DE-A 24 42 514, DE-A 25 42 090, DE-A 28 56 222.

Die Herstellung der neuen Trockenpräparationen kann auf verschiedene Weise erfolgen:

1. Durch Trockenmahlung einer Mischung der Komponenten A, B, C und gegebenenfalls weiterer Formierhilfsmittel bis zu einer Teilchengröße von $< 50 \mu\text{m}$, vorzugsweise $< 20 \mu\text{m}$. Für die Trockenmahlung geeignete Mühlen sind neben der Kugelmühle oder dem Desintegrator, vorzugsweise aber solche Rotor-Stator-Siebmaschinen, die eine \varnothing Korngröße kleiner $20 \mu\text{m}$, bevorzugt unter $5 \mu\text{m}$ erzielen oder sogenannte Strahlmühlen, bzw. Prallkammermühlen. Bevorzugt wird unter Zugabe eines Kältemittels gemahlen, beispielsweise Trockeneis oder flüssigem Stickstoff.

2. Die erfindungsgemäßen Präparationen können aber auch in besonderer Weise unter Verzicht auf ein Mahlaggregat so hergestellt werden, daß die erfindungsgemäßen Komponenten A, B und C in Form ihrer wäßrigen Lösungen, Suspensionen oder Anschlammungen in einem Rührwerkskessel zusammengegeben werden und nach guter Durchmischung einem Trockenprozeß unterworfen werden, z.B. in einem Schaufeltrockner, Band- oder Siebtrockner, vorzugsweise aber einen Zerstäubertrockner, wenn die Präparationen nicht in flüssiger Form in den Handel gebracht werden sollen.

Das Verhältnis von A:B in der Präparation beträgt 0,8 bis 2,4 Mol Komponente A zu 1 Mol Komponente B.

Die fertigen Präparationen bestehen im allgemeinen aus

10 - 80 Gew.-% A + B,

78 - 18 Gew.-% C und gegebenenfalls

12 - 2 Gew.-% übrige Hilfsmittel,

wobei die Summe selbstverständlich 100 % ergeben muß.

Beispiele für die gegebenenfalls anwesenden übrigen Hilfsmittel sind:

Entstaubungsmittel, Stellmittel, Lichtschutzmittel, Puffersubstanzen (d. h. pH-Regulatoren) etc, sowie Restfeuchte.

Die Einsatzmenge der erfindungsgemäßen Präparationen beträgt 0,02 - 3, vorzugsweise 0,1 - 0,5 Gew.-%, bezogen auf Fasermaterial.

Geeignete Fasermaterialien sind solche aus synthetischen Polymeren, wie Polyurethanen und synthetischen Polyamiden.

Die Färbungen auf diesen Fasern können in herkömmlicher Weise sowohl mit Metallkomplexfarbstoffen als auch mit Säurefarbstoffen erzeugt werden. Bevorzugt sind die Metallkomplexfarbstoffe, insbesondere die 1:2 Chrom- oder 1:2 Kobalt-Komplexe von Mono- oder Diazoverbindungen, die in der Literatur in großer Zahl beschrieben und im Handel erhältlich sind. Diese Farbstoffe können auch 1 - 2 Sulfogruppen enthalten.

Geeignete Säurefarbstoffe sind insbesondere solche Typen, die üblicherweise in Kombination mit den Metallkomplexfarbstoffen eingesetzt werden.

Die Behandlung der Polyamidmaterialien mit den erfindungsgemäß zu verwendenden Kupferverbindungen kann vor, während oder nach, bevorzugt während der Färbung, erfolgen.

Die Färbungen werden nach üblichen Verfahren hergestellt, dh. im Ausziehverfahren auf dem Jet-Färbeapparat, dem Jigger, der Haspelkufe oder einem Spulfärbeapparat oder auf einer Kontinue-Anlage nach den bekannten Klotz- oder Imprägierv Verfahren.

Der wesentliche Vorteil der neuen Präparationen im Vergleich zu den vorgefertigten Kupfer-Komplexen (vergl. z.B. EP-A 51 188, 245 204, 252 386, 255 481 und DE-A 32 47 051) besteht darin, daß sie ohne großen mechanischen und verfahrenstechnischen Aufwand herstellbar sind.

Dabei ist es als überraschend anzusehen, daß die neuen Präparationen praktisch die gleiche Wirksamkeit wie die separat hergestellten Kupfer-Komplexe aufweisen.

In den nachfolgenden Beispielen bedeuten "Teile" Gewichtsteile.

Beispiele

Beispiel 1

Eine Mischung aus
 192.40 Tle. Salicylaldoxim (techn. Ware)
 5 171.50 Tle. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
 231.70 Tle. Ligninsulfonat (Sulfitaufschluß)
 231.70 Tle. Naphthalinsulfonsäure-Formaldehydharz
 163.30 Tle. Trinatriumphosphat calc.
 wird in einem Reibschneider vorzerkleinert. Danach folgen zwei Mahlgänge in einer Siebmühle (Typ
 10 Baumeister), und zwar
 a) einmal mit 5 mm Sieb + Trockeneis (1 : 0,25)
 b) einmal mit 2 mm Sieb + Trockeneis (1 : 0,5).
 Anschließend wird das Pulver entstaubt in einem Lödige-Mischer unter Zusatz von 7.40 Tln. eines
 Entstaubungsmittels auf Mineralöl-Basis gegeben.
 15 Man erhält 1.000 g einsatzfähiges Lichtechtheitsverbesserungsmittel, das in seiner Wirkung dem
 vorgefertigten Kupfer-Komplex gemäß DE-A 32 47 051 in keiner Weise nachsteht.

Beispiel 2

20 Eine wäßrige Dispersion, bestehend aus
 191.00 Tle. Wasser (als Vorlage)
 19.37 Tle. Salicylaldoxim (98 %ig)
 13.85 Tle. Natronlauge (40 %ig)
 25 92.88 Tle. Ligninsulfonat (nach Sulfitaufschluß) flüssig (33,6 % trocken)
 106.38 Tle. Ligninsulfonat (nach Kraftaufschluß) flüssig (29,4 %)
 4.78 Tle. Wasser (zum Spülen)
 17.37 Tle. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
 55.76 Tle. Wasser (zum Lösen des Cu-Salzes)
 30 0.47 Tle. Entstaubungsmittel auf Mineralöl-Basis
 4.70 Tle. Wasser (zum Emulgieren des Öls)
 wird einer Sprühtrocknung (Eingangstemperatur: 170° C Ausgangstemperatur 90° C; Einstoffdüse) unterwor-
 fen.
 Das erhaltene Pulver ist direkt einsatzfähig.

35

Beispiel 3

40 1475 kg einer wäßrigen Lösung von Ditolylethersulfonsäure/Formaldehyd-Kondensat mit einem Trok-
 kensubstanzgehalt von 508,6 kg werden in einem Rührkessel vermischt mit 144,78 kg Natronlauge (40 %)
 sowie 199,8 kg Salicylsäure und 181 kg Kupfer-II-sulfat. Nach Zugabe von 299 kg Wasser, vermischt mit
 4,7 kg eines Entstaubungsmittels wird im Zerstäubertrockner abgesprüht, d.h. getrocknet. Man erhält eine
 Präparation mit sehr hoher Feinverteilung im Färbebad bzw. im Nachbehandlungsbad und guter lichtecht-
 heitsverbessernder Wirkung auf gefärbtem Polyamid.

45

Beispiel 4

Eine Trockenmischung aus
 50 20 Tle. Salicylaldoxim
 30 Tle. Ditolylethersulfonsäure/Formaldehyd-Kondensat
 15 Tle. Ligninsulfonat (Sulfitaufschluß)
 10 Tle. Kupfer-22-chlorid
 19 Tle. Trinatriumphosphat
 55 Rest auf 100 : Wasser
 zeigt eine ähnlich gute Wirkung wie das Präparat gemäß Beispiel 1.

Beispiel 5

2239,0 kg einer wäßrigen Lösung von Ligninsulfonat (Sulfitaufschluß) mit einem Trockensubstanzgehalt von 312 kg und
 5 1065,0 kg flüssiges Naphthalinsulfonsäure-Formaldehydharz mit einem Trockensubstanzgehalt von 312 kg werden in einem Rührkessel vermischt mit
 138,5 kg Natronlauge 40 %ig sowie
 193,7 kg Salicylaloxim 98 %ig und
 172,8 kg Kupfer-22-sulfat • 5H₂O. Nach Zugabe von
 10 649,5 kg Wasser, vermischt mit
 4,7 kg eines Entstaubungsmittel auf Mineralöl-Basis, wird im Zerstäubertrockner * abgesprüht, d.h. getrocknet. Man erhält eine Präparation mit sehr hoher Feinverteilung im Färbebad bzw. im Nachbehandlungsbad und guter Lichtechtheitsverbessernder Wirkung auf gefärbtem Polyamid.

15

Beispiel 6

77,05 Tle. getrocknete Mischkomponente (wäßrige Zubereitung aus 20,38 g Salicylaloxim-Rohprodukt, vorher bei 50 °C/60 °C geschmolzen, 75,42 g flüssiges Naphthalinsulfonsäure-Formaldehydharz, 82,28
 20 g wäßrige Lösung von Ligninsulfonat (Sulfitaufschluß), 14,86 g Natronlauge 40 %ig (Sprühtrocknung: 160 °C/80 °C (Einstoffdüse) = 77,05 Tle.)
 18,08 Tle. CuSO₄ • 5H₂O (vorher trocken gemahlen bzw. vorzerkleinert)
 2,07 Tle. Naphthalinsulfonsäure-Formaldehydharz 92,7 %ig
 2,06 Tle. Ligninsulfonat (Sulfitaufschluß) 92,7 %ig
 25 Anschließend wird das Pulver entstaubt in einem Lödige-Mischer unter Zusatz von 0,74 Tln. eines Entstaubungsmittels auf Mineralöl-Basis gegeben.
 Man erhält 100 g einsatzfähiges Lichtechtheitsverbesserungsmittel mit gleichen guten Eigenschaften wie Beispiel 5.

30

Beispiel 7

Vermischt man 20 Tle. des unter Beispiel 3 genannten Ansatzes mit 80 Tln. der flüssigen Präparation im Beispiel 5 mit anschließender Sprühtrocknung (E. 140 °C/A. 70 °C), so erhält man eine Präparation mit
 35 sehr hoher Feinverteilung im Färbebad bzw im Nachbehandlungsbad und guter Lichtechtheitsverbessernder Wirkung auf gefärbtem Polyamid.

Beispiel 8

40

Eine Mischung aus
 80 Tle. Pulver-Präparation von Beispiel 3
 20 Tle. Pulver-Präparation von Beispiel 5
 wird in einem Lödige-Mischer gegeben und vermischt.

45 Die erhaltene Pulver-Mischung ist direkt einsatzfähig und zeigt gleiche gute Wirkung wie das Präparat gemäß Beispiel 7.

Applikationsbeispiel A

50

100 Teile Polyamid-6-Fasermaterial werden in 2.000 Teile wäßrige Färbeflotte eingetragen, die 0,15 Teile des Präparats gemäß Beispiel 1 und 0,15 Teile des Metallkomplex-Farbstoffes der Formel

55

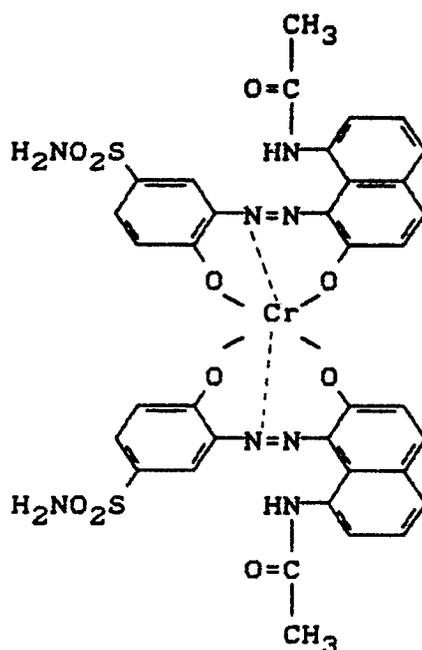
*(Eingangstemperatur: 140°C, Ausgangstemperatur: 70°C)

5

10

15

20



enthält. Durch Zugabe von Dinatriumphosphat und Mononatriumphosphat wird ein pH-Wert von 8 eingestellt. Dann wird die Flottentemperatur unter Bewegung des Färbegutes langsam auf 98 - 100 °C erhöht und für 60 min bei dieser Temperatur belassen.

Anschließend wird die Färbung dem Färbebad entnommen, gespült und getrocknet.

Die Färbung wird zusammen mit einer ohne Kupfer-Präparation hergestellten Vergleichsfärbung gemäß Test der

Adam Opel AG

30 Tüsselsheim / BRD

GM (Engineering Standards Europe)

GME No 60 202 A/B

während 250 h im Xenontestgerät belichtet.

35 Ergebnis: Die mit der Präparation behandelte Färbung zeigt eine erheblich bessere Lichtechtheit als der Vergleich.

Applikationsbeispiel B

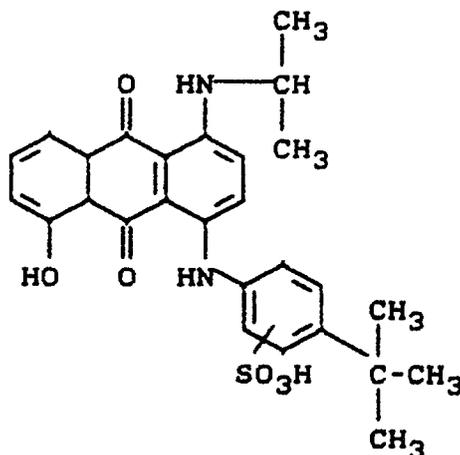
40

100 Teile Polyamid-6-Material werden in 2.000 Teile wäßriger Färbeflotte eingetragen, die 0,45 Teile der in Beispiel 3 beschriebenen Präparation und 0,15 Teile des Farbstoffes der Formel

45

50

55



enthalten.

Die Farbeflotte wird auf pH 5,5 unter Zuhilfenahme eines Puffergemisches aus Mononatriumphosphat und Essigsäure eingestellt. Man behandelt eine Stunde bei 98 bis 100 ° C, spült und trocknet.

Die so hergestellte Färbung zeigt eine deutlich verbesserte Lichtechtheit.

5

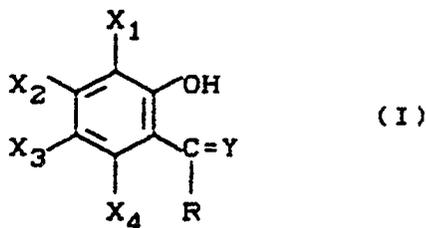
Ansprüche

1. Trockenpräparationen von Mitteln zur Verbesserung der Lichtechtheit von gefärbten Textilmaterialien, dadurch gekennzeichnet, daß sie

- A) einen phenolischen Komplexbildner,
 - B) ein komplexierbares Kupfer-22-Salz und
 - C) ein Dispergiermittel
- enthalten.

2. Trockenpräparation gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Komplexbildner eine Verbindung der Formel

20



25

worin - unabhängig voneinander

Y = N-W, = N-Ar, = N-N-CH-Ar, = N-OH, = N-Ar-N = CH-Ar, -N-AK-N = CH-Ar oder Sauerstoff,

R H, OH, U oder OW und

X₁-X₄ H, W, OH, Halogen, CN, NH₂, NVW, SO₃H, COOH, COOW, CONVW oder CONH₂ bedeuten und zwei benachbarte Reste

X₁-X₄ auch gemeinsam die restlichen Glieder eines ankondensierten Benzolringes bilden können, wobei

AK für C₂-C₄-Alkylen,

Ar für Aryl oder Arylen,

W für C₁-C₁₈-Alkyl oder Cyclohexyl und

V für W oder H stehen.

3. Trockenpräparation gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Teilchengröße der Präparation < 50 µm ist.

4. Trockenpräparation gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Komplexbildner Salicylaldoxim ist.

5. Trockenpräparation gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Komplexbildner Salicylsäure ist.

6. Trockenpräparation gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß zwei oder mehr Komplexbildner verwendet werden.

7. Trockenpräparation gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung aus den Komplexbildner gemäß Anspruch 4 und 5 im Verhältnis 1:1, vorzugsweise 80:20 beträgt.

50

55



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
D,A	EP-A-0 252 386 (BAYER AG) * das ganze Dokument * - - - -	1,2,4,5	D 06 P 1/642 D 06 P 3/24 D 06 M 15/41
A	EP-A-0 113 856 (BAYER AG) * das ganze Dokument * - - - -	1,2,4,5	
D,A	EP-A-0 245 204 (CIBA-GEIGY AG) * Seite 7, letzter Absatz * - - - - -	1,2,4,5	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			D 06 P
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	03 Dezember 90	DELZANT J-F.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze		E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	