



⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑳ Anmeldenummer : **91810519.8**

⑤① Int. Cl.⁵ : **D06P 1/642, D06P 1/62,
D06P 3/24, D06M 13/358**

㉔ Anmeldetag : **03.07.91**

③① Priorität : **12.07.90 CH 2324/90**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung :
15.01.92 Patentblatt 92/03

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

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

⑦② Erfinder : **Fuso, Francesco, Dr.**
Allschwilerstrasse 17
CH-4142 Münchenstein (CH)
Erfinder : **Reinert, Gerhard, Dr.**
Weiherweg 1/7
CH-4123 Allschwil (CH)

⑤④ **Verfahren zur photochemischen und thermischen Stabilisierung von Polyamid-Fasermaterialien.**

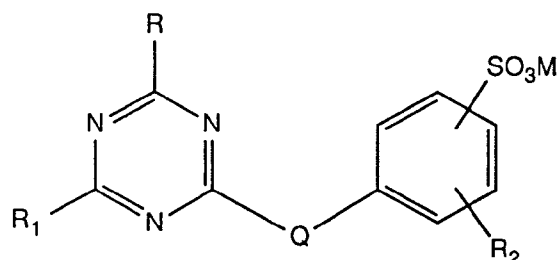
⑤⑦ Beschrieben werden ein Verfahren zur photochemischen und thermischen Stabilisierung von Polyamid-Fasermaterialien entsprechend Anspruch 1 sowie neue wasserlösliche Triazinderivate entsprechend Anspruch 7.

Mit dem erfindungsgemässen Verfahren und den neuen Verbindungen erhält man Polyamidfärbungen und -fasern mit guter thermischer und photochemischer Stabilität.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur photochemischen und thermischen Stabilisierung von Polyamid-Fasermaterialien.

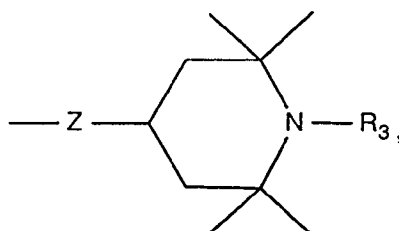
Das neue Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass man gefärbte oder ungefärbte Polyamid-Fasermaterialien mit wasserlöslichen Triazinderivaten der allgemeinen Formel

(1)



behandelt, worin R₁ einen Rest der Formel

(2)



wobei R₃ Wasserstoff, Oxy, Hydroxy, Niederalkyl, Niederalkenyl, Niederalkoxy, Acyl oder Benzyl und Z -O- oder -(NR₄)-,

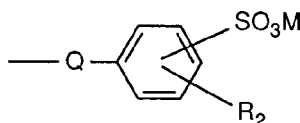
worin R₄ Wasserstoff oder Niederalkyl,

R₂ Wasserstoff, Halogen, Niederalkyl, Niederalkoxy, Acylamino, Carboxy, einen nichtsubstituierten oder durch ein Halogenatom oder Niederalkyl substituierten Phenylsulfo-, Phenoxy-, Phenylthio-, oder Styrylrest oder -SO₃M,

Q -O- oder -(NR₄)-,

R Halogen, Niederalkyl, Niederalkoxy, Phenylniederalkoxy, Cycloalkoxy, Niederalkylthio, Phenylniederalkylthio, Cycloalkylthio, Mononiederalkylamino, Diniederalkylamino, Phenylniederalkylamino, Cycloalkylamino, Phenoxy, Phenylamino, Phenylthio, Phenyl, 1-Azacycloalkyl, Morpholino, R₁ oder einen Rest der Formel

(3)



bedeutet, worin

M Wasserstoff, Alkalimetall, Erdalkalimetall, Ammonium oder einen organischen Ammoniumrest bedeuten und

Q die in Formel (1) angegebene Bedeutung hat,

und die Verbindungen der Formel (1) maximal 2 -SO₃M-Substituenten aufweisen.

Bei der Definition der Reste R, R₂, R₃ und R₄ stellen Niederalkyl, Niederalkoxy, Niederalkylthio, Mononiederalkylamino und Diniederalkylamino solche Gruppen oder Gruppenbestandteile dar, die 1 bis 5, insbesondere 1 bis 3 Kohlenstoffatome aufweisen. Beispiele für derartige Gruppen sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek.-Butyl, tert. Butyl, Amyl oder Isoamyl bzw. Methoxy, Ethoxy, Isopropoxy, Isobutoxy, tert.-Butoxy oder tert.-Amyloxy bzw. Methylthio, Ethylthio, Propylthio oder Butylthio. Cycloalkyloxy- und Cycloalkylthiogruppen weisen 4 bis 8, vorzugsweise 5 bis 7 Kohlenstoffatome auf. Beispiele für solche Gruppen sind Cyclobutyloxy, Cyclopentyloxy, Cyclohexyloxy, Methylcyclohexyloxy, Ethylcyclohexyloxy, Cycloheptyloxy oder Cyclooctyloxy. Als bevorzugte Cycloalkyloxygruppe kommt Cyclohexyloxy in Frage.

Niederalkenyl bedeutet beispielsweise Vinyl, Propenyl, Butenyl oder vorzugsweise Allyl.

Phenylniederalkylamino bedeutet beispielsweise Phenethyl-, Phenylpropyl-, Phenylbutyl oder vorzugsweise Benzylamino.

Halogen bei den Resten R und R₂ bedeutet Fluor, Brom oder vorzugsweise Chlor.

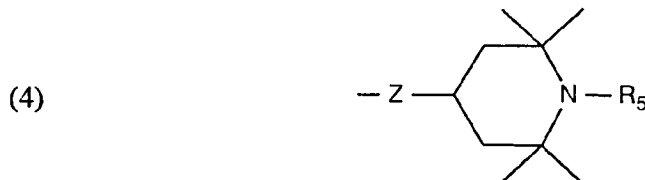
Bei der Definition des Restes R₃ bedeutet Acyl besonders Formyl, Niederalkanoyl, wie z.B. Acetyl, Propionyl oder Benzoyl.

Als Beispiele für Alkalimetalle seien Lithium, Natrium oder Kalium genannt. Bevorzugt ist Natrium. Beispiele für Erdalkalimetalle sind Calcium und Magnesium.

Als organischer Ammoniumrest kommt Trimethylammonium oder vorzugsweise Triethylammonium in Betracht.

Niederalkylamino, Diniederalkylamino und Cycloniederalkylamino können mit Halogen, Alkoxy, Hydroxy, Carboxy oder Carboxyalkyl sein. Niederalkoxy und Cycloalkoxy können mit Niederalkoxy substituiert sein. Niederalkylthio und Cycloalkylthio können durch Alkoxy oder Hydroxy substituiert sein. Phenyl kann durch Niederalkyl substituiert sein. 1-Azacycloalkyl kann durch C₁-C₃-Alkyl, Phenyl, Hydroxy, Carboxy oder Acylamido substituiert sein. Phenyl kann durch Niederalkyl und Niederalkoxy bzw. Halogen substituiert sein. Morpholino kann durch einen oder mehrere C₁ bis C₃-Alkylreste substituiert sein.

Von besonderem Interesse sind wasserlösliche Triazinderivate, bei denen in Formel (1) R Halogen und R₁ den Rest der Formel



bedeuten, worin

R₅ Wasserstoff oder Niederalkyl bedeutet und

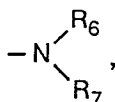
Z die in Formel (2) angegebene Bedeutung hat.

Weiterhin bevorzugt sind Verbindungen, bei denen in Formel (1) R und R₁ einem Rest der Formel (4) entsprechen.

Von Interesse sind weiterhin wasserlösliche Triazinderivate gemäss Formel (1), bei denen R einen Rest der Formel (3) und R₁ einen Rest der Formel (4) bedeuten.

Weiterhin sind wasserlösliche Triazinderivate gemäss Formel (1) von Bedeutung, bei denen der Rest R Niederalkoxy, Cycloalkoxy, Phenoxy, Niederalkylthio, Cycloalkylthio oder Phenylthio und R₁ einen Rest der Formel (4) bedeuten.

Von Interesse sind auch wasserlösliche Triazinderivate der Formel (1), bei denen R einen Rest der Formel



worin R₆ und R₇, unabhängig voneinander Wasserstoff, Niederalkyl, Cycloalkyl oder nichtsubstituiertes oder durch Niederalkyl substituiertes Phenyl bedeuten, wobei, wenn einer der Reste R₅ und R₇ Wasserstoff bedeutet, der andere nicht Wasserstoff sein darf oder

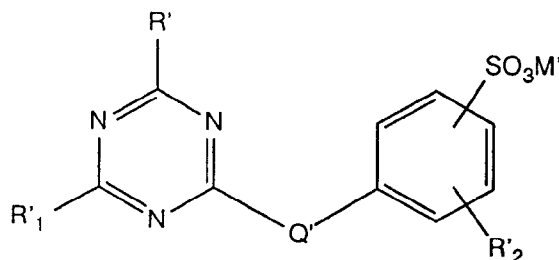
R 1-Azacycloalkyl oder Morpholino und

R₁ einen Rest der Formel (4) bedeuten und

R₂ die in Formel (1) angegebene Bedeutung hat.

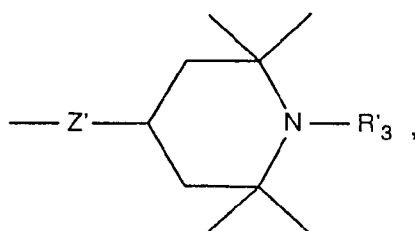
Die für das erfindungsgemässe Verfahren eingesetzten wasserlösliche Triazinderivate sind z.T. bekannt, beispielsweise aus Zhurnal Prikladnoi Khimii, 59(5), 1144ff (1986). Sie stellen aber auch neue Verbindungen dar. Die neuen wasserlöslichen Triazinderivate bilden einen weiteren Erfindungsgegenstand der vorliegenden Anmeldung und entsprechen der Formel

(5)



worin R'₁ einen Rest der Formel

(6)



wobei R'₃ Wasserstoff, Hydroxy, Niederalkyl, Niederalkenyl, Niederalkoxy, Acyl oder Benzyl und Z'-O- oder -(NR'₄)-,

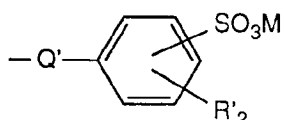
worin R'₄ Wasserstoff oder Niederalkyl bedeutet,

R'₂ Wasserstoff, Halogen, Niederalkyl, Niederalkoxy, Acylamino, Carboxy, einen nichtsubstituierten oder durch ein Halogenatom oder Niederalkyl substituierten Phenylsulfo-, Phenoxy-, Phenylthio- oder Styrylrest oder -SO₃M bedeutet,

Q'-O- oder -(NR'₄)-,

R' Halogen, Niederalkyl, Niederalkoxy, Phenylniederalkoxy, Cycloalkoxy, Niederalkylthio, Phenylniederalkylthio, Cycloalkylthio, Mononiederalkylamino, Diniederalkylamino, Cycloalkylamino, Phenoxy, Phenylamino, Phenylthio, Phenyl, 1-Azacycloalkyl, Morpholino, R'₁ oder einen Rest der Formel

(7)

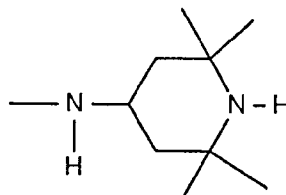


bedeuten, worin

R'₂ und Q' die in Formel (5) angegebene Bedeutung haben,

M' Wasserstoff, Alkalimetall, Erdalkalimetall, Ammonium oder einen organischen Ammoniumrest bedeutet, wobei, wenn R' Chlor und R'₂ Wasserstoff bedeuten, R'₁ nicht einen Rest der Formel

(8)



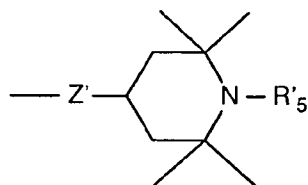
bedeutet, und wenn R' einen Rest der Formel (7) und

Q'-O- bedeuten, R'₂ nicht Wasserstoff bedeutet

und die Verbindungen der Formel (5) maximal 2 SO₃M'-Substituenten aufweisen. Von besonderem Interesse sind wasserlösliche Triazinderivate der Formel (5), bei denen R' Halogen und R'₁ den Rest der Formel

5

(9)



10 bedeuten, worin

R₅ Wasserstoff oder Niederalkyl bedeutet und

Z' die in Formel (6) angegebene Bedeutung hat,

wobei, wenn R' Chlor und R₂ Wasserstoff bedeuten, R₁ nicht einen Rest der Formel (8) bedeutet.

Weiterhin bevorzugt sind auch wasserlösliche Triazinderivate entsprechend Formel (5), bei denen R' einen Rest der Formel (7) und R₁ einen Rest der Formel (9) bedeuten.

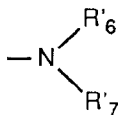
Von besonderem Interesse sind auch wasserlösliche Triazinderivate entsprechend Formel (5), bei denen R' und R₁ einen Rest der Formel (6) bedeuten.

Weitere bedeutende wasserlösliche Triazinderivate entsprechen der Formel (5), worin R' Niederalkoxy, Cycloalkoxy, Phenoxy, Phenylalkoxy, Niederalkylthio Phenylthio oder Phenylalkylthio bedeutet und

20 Q', R₁ und R₂ die angegebene Bedeutung haben.

Von Interesse sind auch wasserlösliche Triazinderivate entsprechend Formel (5), bei denen R' einen Rest der Formel

25



30 bedeutet, worin

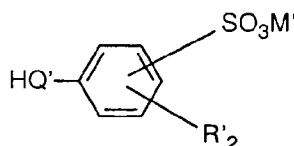
R₆ und R₇, unabhängig voneinander, Wasserstoff, C₁ - C₄-Alkyl, Cycloalkyl oder nichtsubstituiertes oder durch Niederalkyl substituiertes Phenyl bedeuten, wobei, wenn einer der Reste R₆ oder R₇ Wasserstoff bedeutet, der andere nicht Wasserstoff sein darf, oder R'₁-Azacycloalkyl oder Morpholino bedeutet.

Die Herstellung der wasserlöslichen Triazinderivate entsprechend der Formel (5) kann auf verschiedene Art und Weise erfolgen. Ausgangsverbindung ist im allgemeinen eine 2,4,6-Trihalogen-s-triazinverbindung. In den Fällen, wo R' Niederalkyl oder Phenyl ist, geht man immer vom 2,4-Dihalogen-6-niederalkyl- bzw. 6-phenyl-s-triazin aus.

Die Herstellung der erfindungsgemässen wasserlöslichen Triazinderivate entsprechend Formel (5) erfolgt z.B. dadurch, dass man 1 Mol einer 2,4,6-Trihalogen-s-triazinverbindung oder einer 2,4-Dihalogen-6-niederalkyl- bzw. -phenyl-s-triazinverbindung nacheinander mit einem Mol der Verbindung der Formel

45

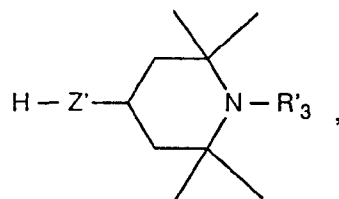
(10)



worin M' Wasserstoff oder Alkalimetall bedeutet, und Q' und R₂ die in Formel (5) angegebene Bedeutung haben, mit einem oder 2 Mol der Piperidinverbindung der Formel

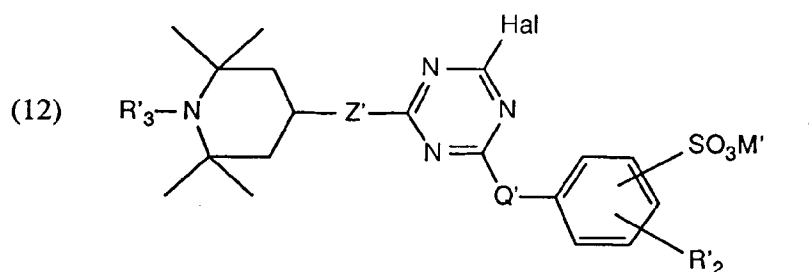
55

(11)



worin R'_3 und Z' die in Formel (6) angegebene Bedeutung haben, und, wenn man 1 Mol der Piperidinverbindung der Formel (11) einsetzt, mit einem Mol einer Niederalkanolat-, Cycloalkanolat-, Phenolat-, Niederalkylthiolat-, Cycloalkylthiolat- oder einer Phenylthiolatverbindung, eines Mononiederalkylamins, Diniederalkylamins, Cycloalkylamins, Phenylamins, einer 1-Azacycloalkyl-, einer Morpholinverbindung oder einer Verbindung der Formel (10) umsetzt, wobei die Reihenfolge der einzelnen Reaktionsschritte beliebig ist.

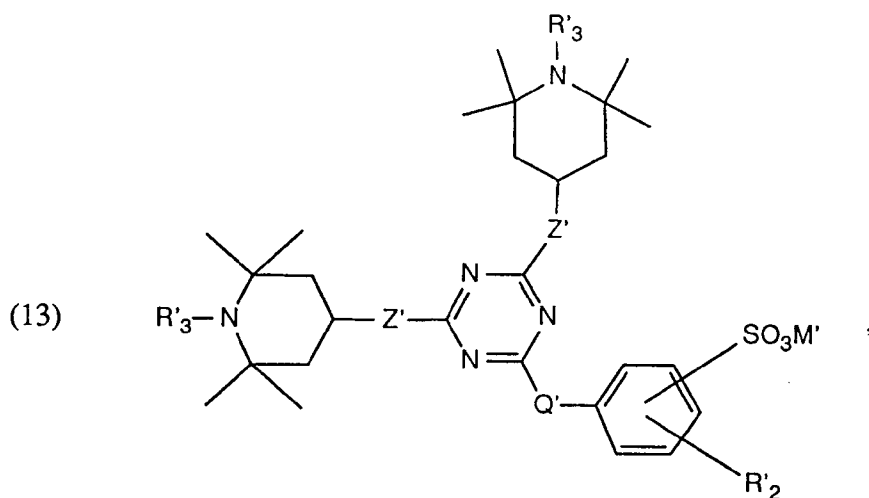
Zur Herstellung von wasserlöslichen Triazinderivaten, bei denen R' Halogen bedeutet, geht man so vor, dass man 1 Mol einer 2,4,6-Trihalogen-s-triazinverbindung mit einem Mol einer Verbindung der Formel (10) und einem Mol der Piperidinverbindung der Formel (11) zu einer Verbindung der Formel



worin R'_2 , R'_3 , M' , Q' und Z' die in den Formeln (5) und (6) angegebene Bedeutung haben, umsetzt. Auf diese Weise entstehen monopiperidyl-substituierte Triazinderivate.

Bei dieser Reaktionsführung liegt die Reaktionstemperatur zwischen 0 und 50, vorzugsweise 20 und 40°C, die Reaktionszeit zwischen 1 und 20, vorzugsweise 1 und 4 Stunden.

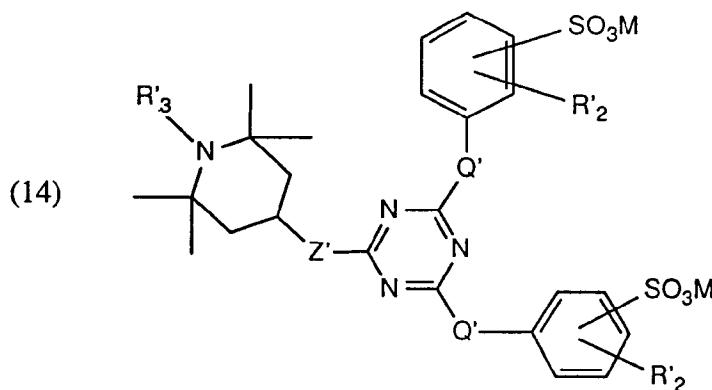
Die entsprechenden dipiperidyl-substituierten Triazinverbindungen entsprechend Formel



worin R'_2 , R'_3 , M' , Q' und Z' die in den Formeln (5) und (6) angegebene Bedeutung haben, werden hergestellt, indem man die Verbindung der Formel (12) mit einem Mol der Piperidinverbindung der Formel (11) umsetzt. Wasserlösliche Triazinderivate entsprechend Formel (13) lassen sich auch herstellen, indem man 1 Mol einer

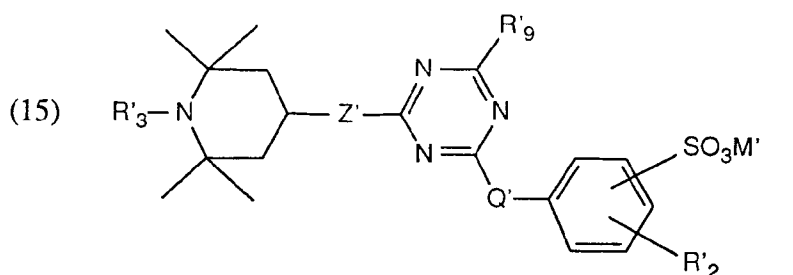
2,4,6-Trihalogen-s-triazinverbindung nacheinander mit einem Mol der Verbindung der Formel (10) und 2 Mol der Piperidinverbindung der Formel (11) umgesetzt. Bei dieser Reaktionsführung liegt die Reaktionstemperatur zwischen 20 und 100, vorzugsweise 30 und 80°C. Dabei geht man so vor, dass man während einer Reaktionszeit von 1 bis 6, vorzugsweise 2 bis 4 Stunden, die Reaktionstemperatur stufenweise innerhalb von 2 bis 5, vorzugsweise 3 bis 4 Stufen erhöht.

Die Herstellung von wasserlöslichen Triazinderivaten, bei denen der Rest R' einen Rest der Formel (7) und R'₁ einen Rest der Formel (6) bedeuten, erfolgt dadurch, dass man 1 Mol einer 2,4,6-Trihalogen-s-triazinverbindung mit zwei Mol der Verbindung der Formel (10), worin Q' -(NR'₄)- und R'₂ Halogen, Niederalkyl, Niederalkoxy, Acylamino, Carboxy oder -SO₃M' bedeuten und anschliessend mit einem Mol der Piperidinverbindung der Formel (11) zu Verbindungen der Formel



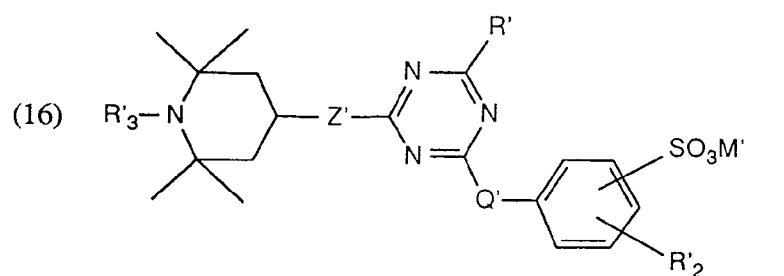
worin Q' -(NR'₄)- und R'₂ Halogen, Niederalkyl, Niederalkoxy, Acylamino, Carboxy oder -SO₃H bedeuten und R'₃ und Z' die in der Formel (6) angegebene Bedeutung haben, umgesetzt.

Die Herstellung von wasserlöslichen Triazinderivaten, bei denen der Rest R Niederalkoxy, Cycloalkoxy, Phenylalkoxy, Phenoxy, Niederalkylthio, Cycloalkylthio, Phenylthio oder Phenylalkylthio bedeutet, erfolgt dadurch, dass man nacheinander 1 Mol einer 2,4,6-Trihalogen-s-triazinverbindung mit einem Mol der entsprechenden Niederalkanolat-, Phenylalkanolat-, Cycloalkanolat-, Phenolat-, Niederalkylthiolat-, Cycloalkylthiolat-, Phenylthiolat- oder einer Phenylalkylthiolatverbindung, einem Mol der Verbindung der Formel (10) und einem Mol der Piperidinverbindung der Formel (11) zu Verbindungen der Formel

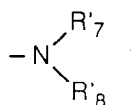


worin R'₉ Niederalkoxy, Cycloalkoxy, Phenylalkoxy, Phenoxy, Niederalkylthio, Cycloalkylthio, Phenylthio oder Phenylalkylthio bedeuten und R'₂, R'₃, M', Q' und Z' die oben angegebene Bedeutung haben, umgesetzt. Zu Verbindungen der Formel (15) gelangt man auch, indem man ein Mol der Verbindung der Formel (12) mit einem Mol der entsprechenden Niederalkanolat-, Phenylalkanolat-, Cycloalkanolat-, Phenolat-, Niederalkylthiolat-, Cycloalkylthiolat-, Phenylthiolat- oder einer Phenylalkylthiolatverbindung umgesetzt.

Die Herstellung von wasserlöslichen Triazinderivaten, bei denen der Rest R Mononiederalkylamino, Diniederalkylamino, Phenylniederalkylamino, Cycloalkylamino, Phenylamino, 1-Azacycloalkyl oder Morpholino, bedeutet, erfolgt dadurch, dass man eine 2,4,6-Trihalogen-s-triazinverbindung nacheinander mit einer Verbindung der Formel (10), einer Piperidinverbindung der Formel (11) und einer N-Alkylverbindung oder Aminophenylverbindung zu einer Verbindung der Formel



worin R' einen Rest der Formel



bedeutet,

worin R'7 und R'8, unabhängig voneinander, Wasserstoff, C1-C4Alkyl, Cycloalkyl, unsubstituiertes oder durch Niederalkyl substituiertes Phenyl bedeuten oder der Rest R' 1-Azacycloalkyl oder Morpholino bedeutet, wobei, wenn einer der Reste R'7 oder R'8 Wasserstoff bedeutet, der andere nicht Wasserstoff sein darf, und R'2, R'3, M', Q' und Z' die in den Formeln (5) und (6) angegebenen Bedeutung haben, umgesetzt. Die Reihenfolge der Umsetzungen mit der Piperidinverbindung der Formel (11) und der N-Alkylverbindung hängt von der Reaktivität der jeweiligen Verbindungen ab. In der Regel geht man so vor, dass man im ersten Reaktionsschritt die 2,4,6-Trihalogen-s-triazinverbindung mit der Verbindung umsetzt, die die geringere Reaktivität aufweist.

Die bei den Kondensationsreaktionen entstehende Halogenwasserstoffsäure kann durch das Endprodukt selbst oder durch Hinzufügen einer weiteren Base, wie beispielsweise wässrigem Ammoniak, Alkalimetallhydroxiden, Alkalimetallcarbonaten, -hydrogencarbonaten oder einer organischen Base, wie beispielsweise Triethylamin, abgefangen werden. Vorzugsweise wird als Base Alkalimetallcarbonat, wie z.B. Natriumcarbonat, verwendet.

Die Umsetzungen erfolgen zweckmässigerweise in wässriger Lösung ohne den Zusatz von organischen Lösungsmitteln. Die als Ausgangsverbindungen verwendeten 2,4,6-Trihalogen-s-triazinverbindungen sind allgemein bekannt. Sie werden dabei vorzugsweise als wässrige Suspensionen eingesetzt. Besonders bevorzugte Ausgangsverbindung ist Cyanurchlorid.

Alle Verbindungen gemäss Formel (5) werden vorzugsweise als Natriumsalze eingesetzt. Dazu werden sie beispielsweise mit der äquivalenten Menge Natronlauge gelöst und als Lösung, Dispersion oder Emulsion für eine Anwendung formuliert..

Das erfindungsgemässe Verfahren sowie die neuen wasserlöslichen Triazinderivate gemäss Formel (5) eignen sich dazu, die thermische und photochemische Stabilität von ungefärbten und gefärbten Polyamid-Fasermaterialien zu erhöhen. Die Verwendung der erfindungsgemässen Verbindungen zur Erhöhung der thermischen und photochemischen Stabilität von Polyamidfasern und -färbungen stellt somit einen weiteren Gegenstand der vorliegenden Erfindung dar.

Die neuartigen und bekannten Verbindungen stellen Vertreter der Klasse der sterisch gehinderten Amine ("HALS"-Stabilisatoren) dar und können aus üblichen Flotten nach gängigen Methoden auf die Polyamid-Fasermaterialien aufgebracht werden.

Die Verbindungen der Formel (1) werden erfindungsgemäss aus wässrigem Bad appliziert, das die Verbindungen in einer Menge von 0,005 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 2 Gew.-% enthält. Vorzugsweise werden die Verbindungen dem Färbebad zugefügt.

Die Applikation kann dabei vor, während oder nach dem Färben, nach einem Ausziehoder Kontinueverfahren erfolgen. Die Applikation während des Färbens ist bevorzugt.

Beim Ausziehverfahren kann das Flottenverhältnis innerhalb eines weiten Bereiches gewählt werden, z.B. 1:5 bis 1:300, vorzugsweise 1:10 bis 1:50. Man arbeitet zweckmässig bei einer Temperatur von 30 bis 120°C, vorzugsweise 50 bis 98°C.

Beim Kontinue-Verfahren beträgt der Flottenauftrag zweckmässig 30-400 Gew.-%, vorzugsweise 75-250 Gew.-%. Zur Fixierung der applizierten Farbstoffe und der bekannten und neuen Verbindungen wird das Fasermaterial einer Hitzebehandlung unterworfen. Der Fixierprozess kann auch nach der Kaltverweilmethode erfol-

gen.

Die Hitzebehandlung erfolgt vorzugsweise durch ein Dämpfverfahren unter Behandlung in einem Dämpfer mit gegebenenfalls überhitztem Dampf bei einer Temperatur von 98 bis 105°C während z.B. 1 bis 7, vorzugsweise 1 bis 5 Minuten. Die Fixierung der Farbstoffe und der Verbindungen der Formel (1) gemäss dem Kaltverweilverfahren kann durch Lagerung der imprägnierten und vorzugsweise aufgerollten Ware bei Raumtemperatur (15 bis 30°C), z.B. während 3 bis 24 Stunden erfolgen, wobei die Kaltverweilzeit bekanntlich von der Art des applizierten Farbstoffes abhängig ist.

Nach Beendigung des Färbeprozesses bzw. der Fixierung werden die hergestellten Färbungen auf übliche Weise gespült und getrocknet.

Man erhält mit dem erfindungsgemässen Verfahren Polyamid-Färbungen und -fasern mit guter thermischer und photochemischer Stabilität.

Als die erfindungsgemäss zu stabilisierenden Färbungen kommen solche in Betracht, die durch Säure- oder Metallkomplexfarbstoffe, z.B. 1:2-Chrom, 1:2-Kobaltkomplexfarbstoffe oder Cu-Komplexfarbstoffe aber auch Dispersions- und Reaktivfarbstoffe erzeugt werden.

Beispiele für solche Farbstoffe sind in Colour Index, 3. Auflage, 1971, Band 4, beschrieben.

Unter Polyamidfasermaterial wird synthetisches Polyamid, wie z.B. Polyamid 6, Polyamid 6,6 oder Polyamid 12, sowie modifiziertes Polyamid, z.B. basisch anfärbbares Polyamid verstanden. Neben den reinen Polyamidfasern kommen vor allem auch Fasermischungen aus Polyurethan und Polyamid in Betracht, so z.B. Trikotmaterial aus Polyamid/Polyurethan im Mischungsverhältnis 70:30. Grundsätzlich kann das reine oder gemischte Polyamidfasermaterial in den verschiedensten Verarbeitungsformen vorliegen, wie z.B. als Faser, Garn, Gewebe, Gewirke, Vlies oder Flormaterial.

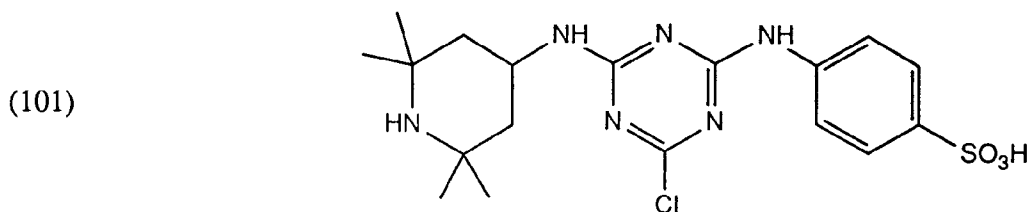
Das vorliegende Verfahren eignet sich besonders vorteilhaft zur Behandlung von Polyamidfasermaterial, das Licht und Hitze ausgesetzt wird und z.B. als Autopolsterstoff oder Teppich Verwendung findet.

Die folgenden Beispiele veranschaulichen die Erfindung. Teile bedeuten Gewichtsteile und Prozente Gewichtsprozente.

Herstellung der bekannten Verbindungen:

Beispiel 1:

Eine eiskalte Suspension von 10,3 g 4-N-(2,4-Dichlor-6-triazinyl)aminobenzolsulfonsäure Natriumsalz in 100 ml dest. Wasser wird unter schnellem Rühren mit 4,7 g 4-Amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin versetzt. Man lässt die Temperatur auf Raumtemperatur steigen und rührt noch während einer Stunde bei 35°C nach. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur versetzt man das Reaktionsgemisch mit 1,6 g Natriumcarbonat und rührt während 15 Stunden. Die Suspension wird abfiltriert, mit dest. Wasser gewaschen und bei 40°C im Vakuum getrocknet. Man erhält 12,8 g eines farblosen Pulvers der Formel

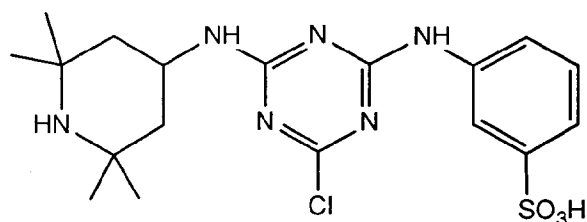


Die Verbindung zeigt das langwelligste Absorptionsmaximum bei 282 nm (Wasser/DMF (1:1)).

Beispiel 2:

Zu einer Suspension von 10,3 g 3-N-(2,4-Dichlor-6-triazinyl)aminobenzolsulfonsäure Natriumsalz in 100 ml destilliertem Wasser von 5°C werden 4,7 g 4-Amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin eingetragen. Man lässt die Innentemperatur auf 20°C steigen, und rührt während 2 Stunden bei dieser Temperatur. Anschliessend lässt man das Gemisch während 15 Stunden bei Raumtemperatur stehen. Der entstandene Niederschlag wird abgesaugt, mit destilliertem Wasser chloridfrei gewaschen und im Vakuum bei 40°C getrocknet. Man erhält 11,7 g einer farblosen Verbindung der Formel

(102)



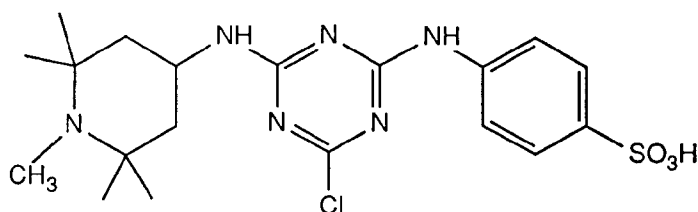
mit dem langwelligsten Absorptionsmaximum bei 266 nm (Wasser).

Herstellung neuer Verbindungen:

Beispiel 3:

Man verfährt wie in Beispiel 1 beschrieben, setzt jedoch statt 4,7 g 4-Amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin 5,1 g 4-Amino-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin ein. Man erhält 13,4 g eines farblosen Pulvers der Formel

(103)

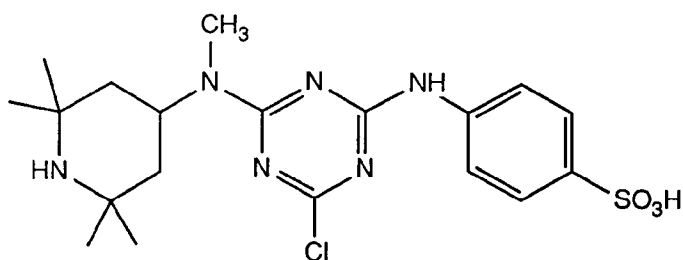


Die Verbindung zeigt das langwelligste Absorptionsmaximum bei 282 nm (Wasser/DMF (1:1)).

Beispiel 4:

Man verfährt wie in Beispiel 1 beschrieben, setzt jedoch statt 4,7 g 4-Amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin 4,7 g 4-N-Methylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin ein. Man erhält 12,2 g einer farblosen Verbindung der Formel

(104)

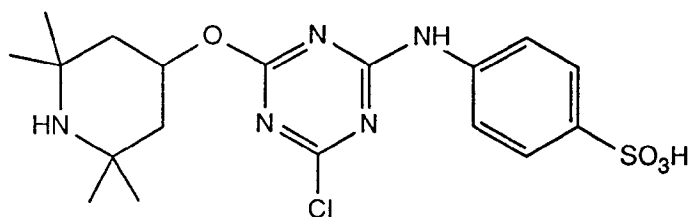


Die Verbindung zeigt das langwelligste Absorptionsmaximum bei 275 nm (Wasser).

Beispiel 5:

Zu einer eiskalten Suspension von 10,3 g 4-N-(2,4-Dichlor-6-triazinyl)aminobenzolsulfonsäure Natriumsalz in 80 ml dest. Wasser werden 4,7 g 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin gegeben. Anschliessend trägt man 2,5 g Natriumhydrogencarbonat ein. Man lässt die Temperatur auf Raumtemperatur steigen und erwärmt dann während 4 Stunden auf 30-40°C. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur neutralisiert man das Reaktionsgemisch mit konz. Salzsäure und versetzt mit 8 g Natriumchlorid. Die Suspension wird abfiltriert, mit 10%iger Natriumchloridlösung gewaschen und bei 60°C im Vakuum getrocknet. Man erhält 14,4 g eines farblosen Pulvers der Formel

(105)

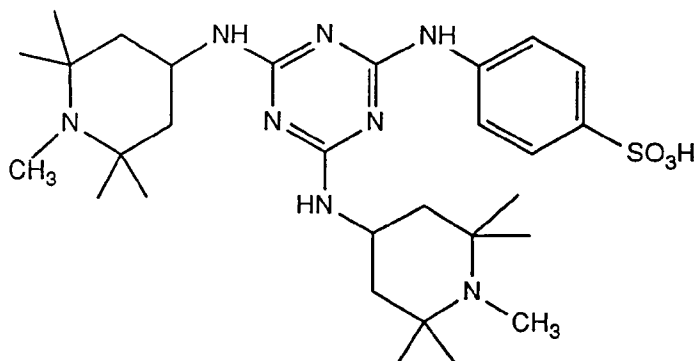


mit einem Aktivgehalt von 81 %. Das langwelligste Absorptionsmaximum beträgt 277 nm (Wasser).

Beispiel 6:

Zu einer Suspension von 10,3 g 4-N-(2,4-Dichlor-6-triazinyl)aminobenzolsulfonsäure Natriumsalz in 100 ml dest. Wasser von 0°C werden 11,2 g 4-Amino-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin hinzugegeben. Man lässt die Temperatur auf 20°C steigen und rührt während 3 Stunden bei dieser Temperatur. Anschliessend wird noch 2 Stunden bei 35°C und 8 Stunden bei 75°C gerührt. Nach dem Erkalten wird der gebildete Niederschlag abfiltriert, mit wenig dest. Wasser gewaschen und bei 40°C im Vakuum getrocknet. Man erhält 11,8 g einer farblosen Verbindung der Formel

(106)

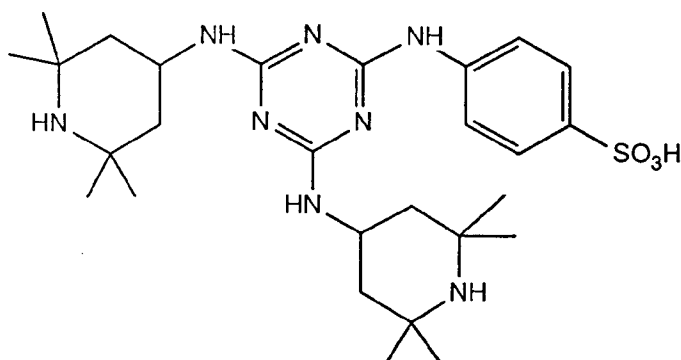


Das langwelligste Absorptionsmaximum beträgt 273 nm (Wasser).

Beispiel 7:

In eine Suspension von 5,2 g 4-N-(2,4-Dichlor-6-triazinyl)aminobenzolsulfonsäure Natriumsalz in 80 ml dest. Wasser werden bei 0°C 9,4 g 4-Amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin eingetragen. Man lässt die Temperatur auf Raumtemperatur steigen und erhitzt anschliessend je 1 Stunde auf 35, 45 und 90°C. Das Reaktionsgemisch wird auf 70°C gekühlt und mit 12 % Natriumchlorid versetzt. Man kühlt weiter auf Raumtemperatur ab und rührt 4 Stunden bei Raumtemperatur. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit Sole gewaschen und bei 50°C im Vakuum getrocknet. Man erhält 11,7 g einer farblosen Verbindung der Formel

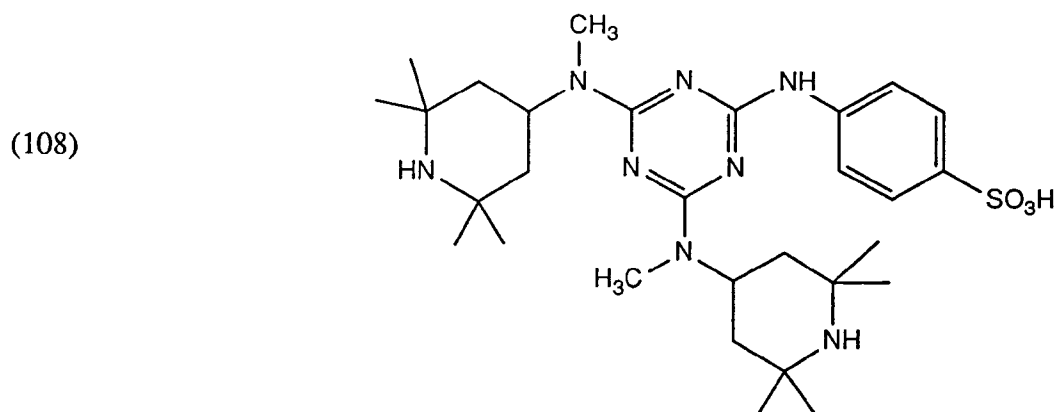
(107)



mit einem Aktivgehalt von 68 %. Das langwelligste Absorptionsmaximum beträgt 273 nm (Wasser).

Beispiel 8:

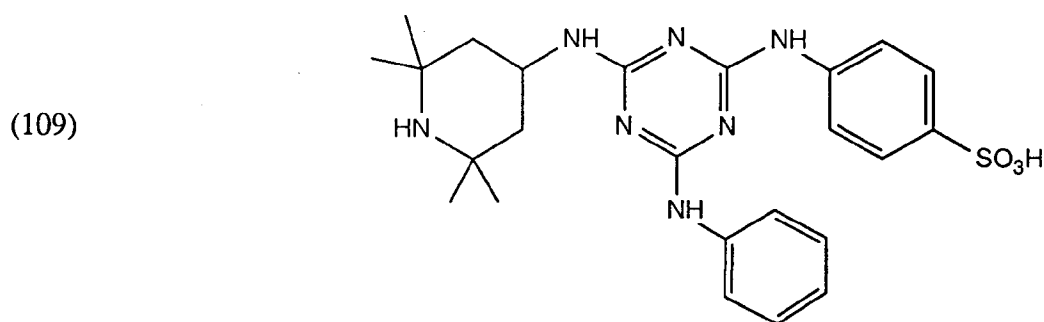
Verfährt man wie in Beispiel 7 beschrieben, setzt jedoch statt 9,4 g 4-Amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin 10,2 g 4-N-Methylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin ein, so erhält man die Verbindung der Formel



mit einem Aktivgehalt von 94 %. Die Verbindung zeigt bei 275 nm (Wasser) das langwelligste Absorptionsmaximum .

Beispiel 9:

Zu einer eiskalten Suspension von 10,3 g 4-N-(2,4-Dichlor-6-triazinyl)aminobenzolsulfonsäure Natrium-salz in 350 ml dest. Wasser werden 2,8 g Anilin innerhalb von 5 Minuten eingetragen. Gleichzeitig hält man den pH-Wert des Reaktionsgemisches durch Zutropfen von 2 M Natronlauge auf 6. Der Verbrauch an Natron-lauge beträgt 15 ml. Man lässt die Innentemperatur auf 20°C steigen, verdünnt mit 30 ml destilliertem Wasser und rührt während einer Stunde bei 30 bis 35°C nach. Anschliessend trägt man 4,7 g 4-Amino-2,2,6,6-tetra-methylpiperidin ein und rührt während 15 Stunden bei 70°C. Nach dem Erkalten auf Raumtemperatur wird der gebildete Niederschlag abgesaugt, mit destilliertem Wasser chloridfrei gewaschen und bei 50°C im Vakuum getrocknet. Man erhält quantitativ eine farblose Verbindung der Formel

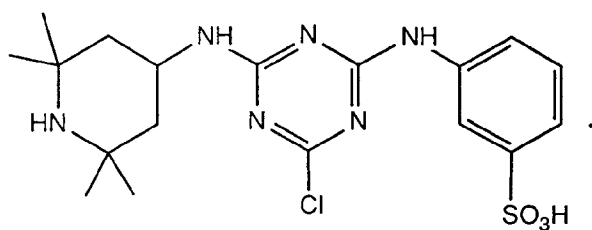


Die Verbindung zeigt in Wasser das langwelligste Absorptionsmaximum bei 277 nm

Beispiel 10:

Verfährt man wie in Beispiel 2 beschrieben und setzt anstelle von 4,7 g 4-Amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin 5,1 g 4-N-Methylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin ein, so erhält man als Produkt eine Verbindung der Formel

(110)

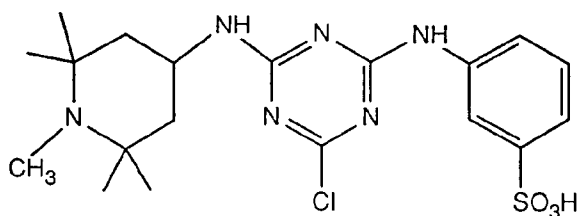


Die Verbindung zeigt das langwelligste Absorptionsmaximum bei 235 nm (Wasser).

Beispiel 11:

Verfährt man wie in Beispiel 2 beschrieben, setzt jedoch statt 4,7 g 4-Amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin 5,1 g 4-Amino-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin ein, so erhält man eine Verbindung der Formel

(111)



Die langwelligste Absorptionsmaximum beträgt 269 nm (Wasser).

Beispiele 12 bis 14:

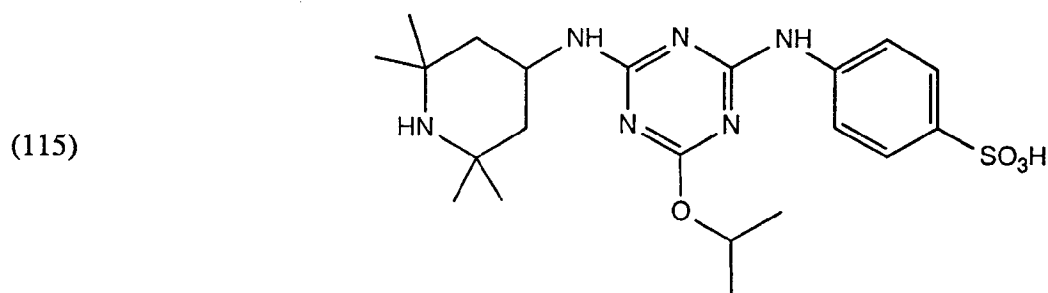
Die folgenden Verbindungen (Tabelle I) können nach dem in Beispiel 2 beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

Tabelle I:

Beispiel	R ₁	R ₂	$\lambda_{\max}$
12 (112)			268 nm
13 (113)			261 nm
14 (114)			281 nm

Beispiel 15:

Man bereitet aus 18,4 g Cyanurchlorid, 46,7 g Isopropanol und 17,4 g Sulfanilsäure analog der DE-A-2,828,030 eine Lösung von 4-N-(2-Chlor-4-isopropoxy-6-triazinyl)aminobenzolsulfonsäure Natriumsalz in 100 ml dest. Wasser. Anschliessend gibt man bei Raumtemperatur 15,6 g 4-Amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin zum Reaktionsgemisch und rührt während 16 h bei 70°C. Danach werden unter vermindertem Druck ca. 70 ml Isopropanol/Wasser-Gemisch abdestilliert. Man kühlt auf Raumtemperatur, filtriert und wäscht mit dest. Wasser chloridfrei. Nach dem Trocknen im Vakuum bei 60°C erhält man 34,6 g eines farblosen Pulvers der Formel



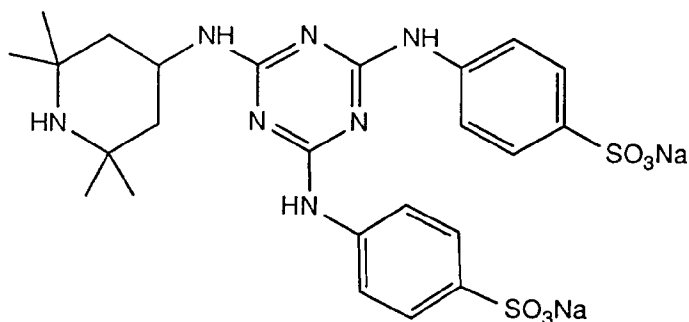
Das langwelligste Absorptionsmaximum beträgt 274 nm (Wasser).

Beispiel 16:

Eine Suspension von 10,3 g 4-N-(2,4-Dichlor-6-triazinyl)aminobenzolsulfonsäure Natriumsalz in 50 ml dest. Wasser wird bei 20°C tropfenweise mit einer neutralen Lösung von 5,2 g Sulfanilsäure in 30 ml dest. Wasser versetzt, wobei durch gleichzeitiges Zutropfen von 2 M Natronlauge der pH-Wert des Reaktionsgemisches zwischen 6 und 7 gehalten wird. Man rührt danach 2,5 h bei 40°C. Anschliessend trägt man rasch 4,7 g 4-Amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin ein und rührt während 12 Stunden bei 70°C aus. Die entstandene Reaktionslösung wird bei 70°C im Vakuum zur Trockne eingedampft. Man erhält 25,9 g eines farblosen Pulvers der For-

mel

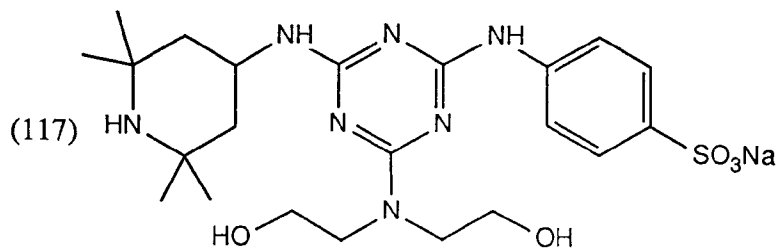
(116)



mit einem Aktivgehalt von 75%. Die Verbindung zeigt bei 284 nm (Wasser) das langwelligste Absorptionsmaximum.

Beispiel 17:

Eine eiskalte Suspension von 10,3 g 4-N-(2,4-Dichlor-6-triazinyl)aminobenzolsulfonsäure Natriumsalz wird mit 3,15 g Diethanolamin versetzt. Man erwärmt langsam auf 40°C und hält den pH-Wert des Reaktionsgemisches durch Zutropfen von ca. 15 ml 15%iger Sodalösung zwischen 6,5 und 7. Nach 3 Stunden bei 40°C werden rasch 4,7 g 4-Amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin eingetragen. Man rührt während 16 Stunden bei 70°C nach und dampft die Reaktionslösung im Vakuum ein. Man erhält 11,8 g eines farblosen Pulvers der Formel

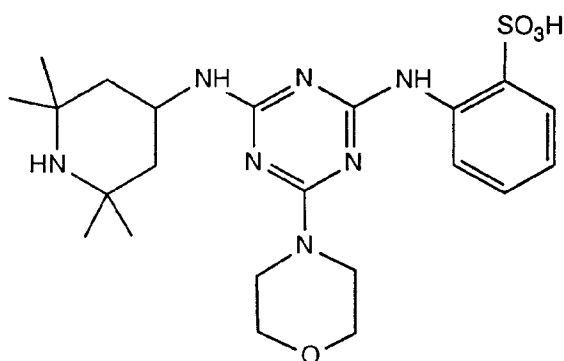


das einen Aktivgehalt von 73% und bei 275 nm (Wasser) das langwelligste Absorptionsmaximum aufweist.

Beispiel 18:

Eine Suspension von 10,3 g 2-N-(2,4-Dichlor-6-triazinyl)aminobenzolsulfonsäure Natriumsalz in 100 ml dest. Wasser wird bei 5°C mit 2,6 g Morpholin versetzt und innerhalb von 1,5 Stunden auf 40°C erwärmt, wobei der pH-Wert des Reaktionsgemisches durch Zutropfen von 19 ml 15%iger Sodalösung zwischen 6,5 und 7 gehalten wird. Danach wird 1 Stunde bei 40°C ausgerührt. Die farblose Suspension wird mit 4,7 g 4-Amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin versetzt und auf 70°C erhitzt. Man rührt während 15 Stunden bei dieser Temperatur, kühlt auf Raumtemperatur ab und filtriert. Der Rückstand wird mit Wasser gewaschen und im Vakuum bei 80°C getrocknet. Man erhält 11,7 g einer farblosen Verbindung der Formel

(118)

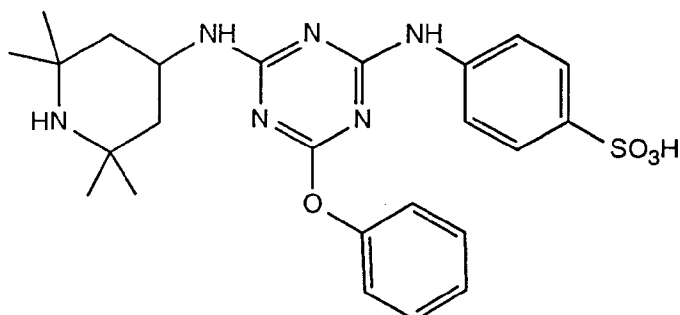


welche bei 264 nm (Wasser) das langwelligste Absorptionsmaximum aufweist.

Beispiel 19:

Eine Suspension von 4,4 g der Verbindung von Beispiel 1 in 30 ml dest. Wasser wird durch Zugabe von 2 ml konz. Natronlauge in Lösung gebracht. Anschliessend neutralisiert man die Lösung mit konz. Salzsäure, wobei eine fein verteilte Suspension entsteht. Man gibt dann 5 ml einer wässrigen Lösung von 0,94 g Phenol hinzu und erhitzt während 15 Stunden auf 90°C. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur filiert man, wäscht mit Wasser und trocknet im Vakuum bei 80°C. Man erhält 4,7 g eines weissen Pulvers der Formel

(119)

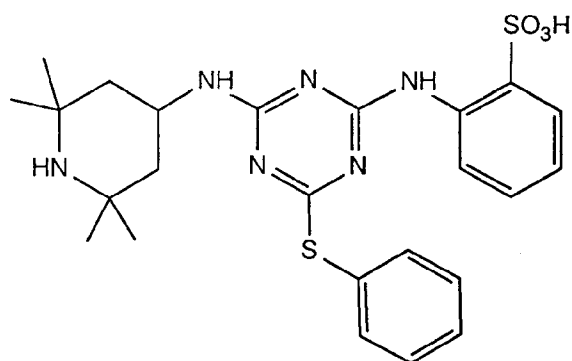


mit dem langwelligsten Absorptionsmaximum bei 275 nm (Wasser).

Beispiel 20:

Eine Suspension von 10,3 g 2-N-(2,4-Dichlor-6-triazinyl)aminobenzolsulfonsäure Natriumsalz in 100 ml dest. Wasser wird bei 5°C mit 3,3 g Thiophenol versetzt. Man hält den pH-Wert des Reaktionsgemisches durch Zutropfen von 15%iger Sodalösung zwischen 6,5 und 7 und lässt die Innentemperatur gleichzeitig auf Raumtemperatur steigen. Anschliessend rührt man während einer Stunde bei 40°C aus, trägt rasch 4,7 g 4-Amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin ein und erhitzt während 16 Stunden auf 70°C. Man kühlt auf Raumtemperatur ab, zerkleinert das Reaktionsgemisch in einem Mixer, filtriert und wäscht mit Wasser. Der Rückstand wird in 100 ml Ethanol angeschlämmt, abfiltriert, mit Ethanol gewaschen und im Vakuum bei 80°C getrocknet. Man erhält 9,7 g einer farblosen Verbindung der Formel

(120)

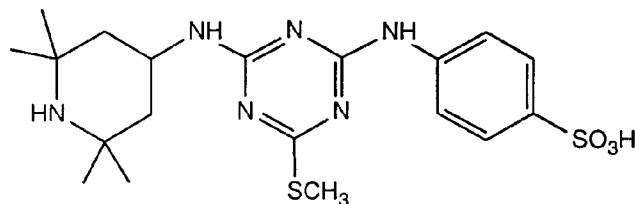


vom Schmelzpunkt 354°C.

Beispiel 21:

Eine Lösung von 5,9 g 2,4-Dichlor-6-methylthio-s-triazin in 30 ml Aceton wird in 50 ml Eiswasser eingerührt. Anschliessend tropft man 100 ml einer neutralen wässrigen Lösung von 5,2 g Sulfanilsäure hinzu und hält den pH-Wert des Reaktionsgemisches durch Zutropfen von 15%iger Sodalösung zwischen 6,5 und 7. Danach erwärmt man eine Stunde auf 40°C und destilliert das Aceton anschliessend unter vermindertem Druck ab. Das Reaktionsgemisch wird rasch mit 4,7 g 4-Amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin versetzt und während 2 Stunden bei 70°C gerührt. Die Suspension wird auf Raumtemperatur gekühlt, abfiltriert und mit dest. Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen im Vakuum bei 80°C verbleiben 13,1 g einer farblosen Verbindung der Formel

(121)

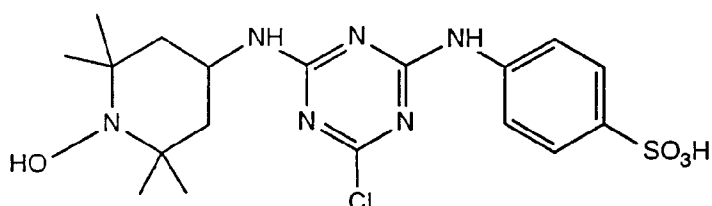


welche bei 281 nm (Wasser) das langwelligste Absorptionsmaximum aufweist.

Beispiel 22:

Eine Suspension von 9,95 g 2-N-(2,4-Dichlor-6-triazinyl)aminobenzolsulfonsäure Natriumsalz in 100 ml dest. Wasser wird bei 5°C mit 5,0 g 4-Amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl versetzt und während 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschliessend wird die orangefarbene Suspension durch Hinzufügen konzentrierter Natronlauge bei einem pH-Wert von 10 in Lösung gebracht. Man versetzt mit 7,8 g Natriumdithionit und rührt bei Raumtemperatur bis zur vollständigen Entfärbung. Danach neutralisiert man das Reaktionsgemisch mit konz. Salzsäure, filtriert und wäscht mit dest. Wasser. Der Rückstand wird im Vakuum bei 50°C getrocknet. Man erhält auf diese Weise 6,1 g eines farblosen Pulvers der Formel

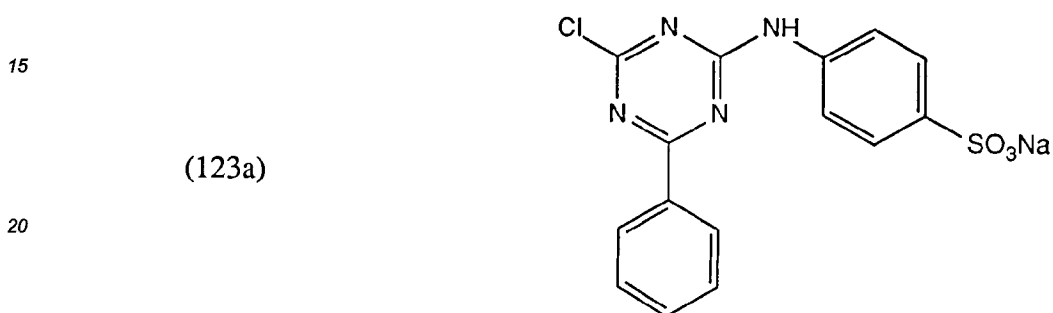
(122)



mit dem langwelligsten Absorptionsmaximum bei 279 nm (Wasser).

Beispiel 23a(Zwischenprodukt):

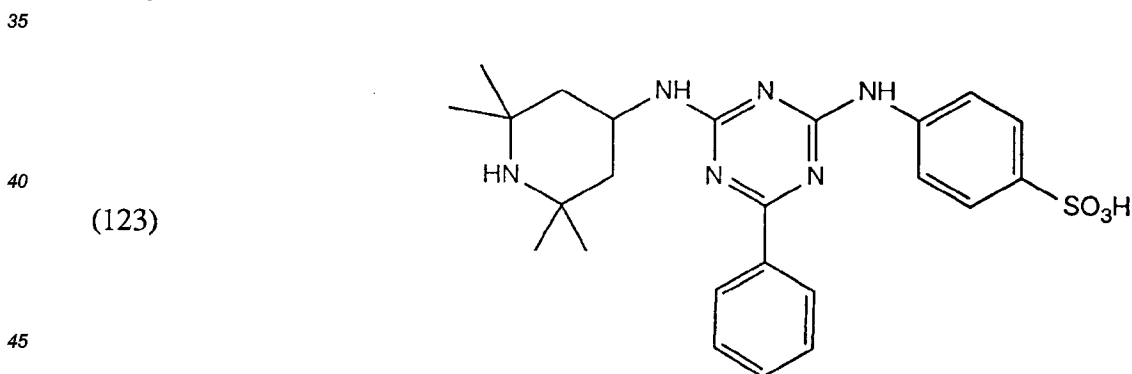
5 Eine Anschlammung von 22,6 g 2-Phenyl-4,6-dichlor-triazin in 150 ml Aceton wird unter Rühren auf 100 ml Eiswasser gegossen und anschliessend mit einer neutralen Lösung von 17,3 g Sulfanilsäure in 100 ml dest. Wasser versetzt. Man lässt die Innentemperatur auf 10 - 15°C steigen und hält den pH-Wert des Reaktions-
gemisches durch Zutropfen von 30%iger Natronlauge bei 6 (Verbrauch 13 ml). Danach rührt man während 15
10 Stunden bei 40°C. Die entstandene Lösung wird auf Raumtemperatur gekühlt. Das ausgefallene Produkt wird abgesaugt, mit 20%iger Kochsalzlösung gewaschen und im Vakuum bei 50°C getrocknet. Man erhält 39,1 g eines weissen Pulvers der Formel



25 mit einem Aktivgehalt von 90, 1 %.

Beispiel 23:

Eine Suspension von 12,8 g der Verbindung der Formel (123a) in 70 ml dest. Wasser wird bei Raumtem-
peratur unter Rühren mit 4,7 g 4-Amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin versetzt. Anschliessend rührt man wäh-
rend 30 Minuten bei 55°C, wobei Lösung eintritt, und dann während einer Stunde bei 80°C. Zuletzt rührt man
während 15 Stunden bei 55°C nach. Man kühlt auf Raumtemperatur, saugt den Niederschlag ab und wäscht
mit dest. Wasser chloridfrei. Nach dem Trocknen im Vakuum bei 50°C erhält man 13,5 g einer farblosen Ver-
bindung der Formel

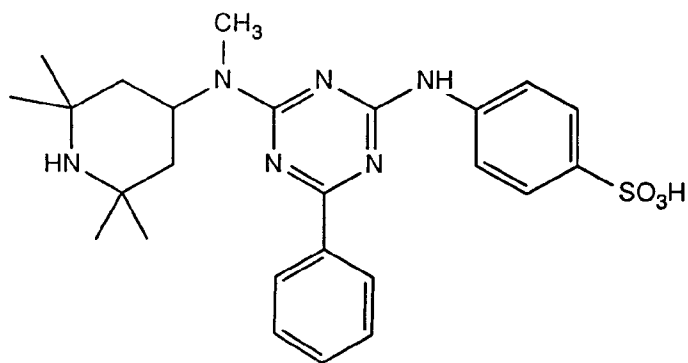


Das langwelligste Absorptionsmaximum beträgt 262 nm (Wasser).

Beispiel 24:

Eine Suspension von 12,8 g der Verbindung der Formel (123a) in 70 ml dest. Wasser wird bei Raumtem-
peratur unter Rühren mit 5,1 g 4-N-Methylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin versetzt. Man rührt nacheinander
während einer Stunde bei 55°C und 18 Stunden bei 70°C. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird der
entstandene Niederschlag abgesaugt, mit dest. Wasser chloridfrei gewaschen und im Vakuum bei 55°C
getrocknet. Man erhält 14,1 g einer farblosen Verbindung der Formel

(124)

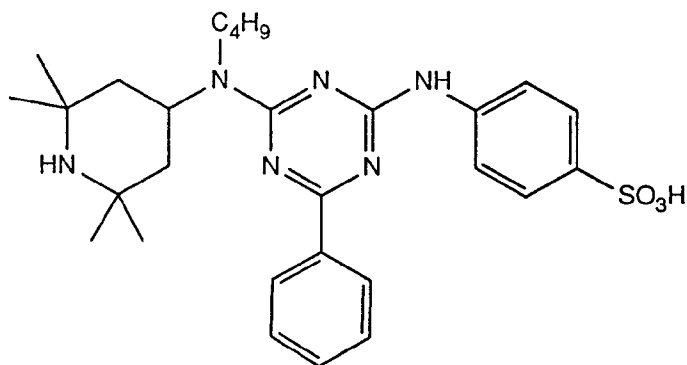


mit dem langwelligsten Absorptionsmaximum bei 265 nm (Wasser).

Beispiel 25:

Eine Suspension von 12,8 g der Verbindung der Formel (123a) in 70 ml dest. Wasser wird bei Raumtemperatur unter Rühren mit 6,4 g 4-N-Butylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin versetzt. Das Reaktionsgemisch wird während 4 Stunden bei 70°C gerührt, auf Raumtemperatur gekühlt und filtriert. Nach dem Waschen mit dest. Wasser und Trocknen im Vakuum bei 55°C verbleiben 15,2 g eines farblosen Pulvers der Formel

(125)



Das langwelligste Absorptionsmaximum beträgt 255 nm (Methanol).

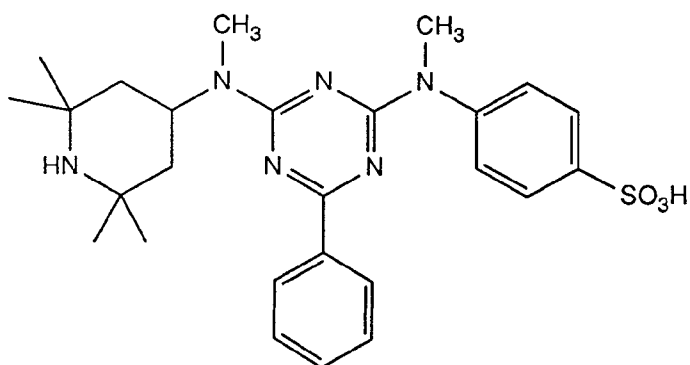
Beispiel 26:

Man bereitet eine Suspension von 4-N-Methyl-(2-chlor-4-phenyl-6-striazinyl)-aminobenzolsulfonsäure Natriumsalz durch Umsetzung von 5,65 g 2-Phenyl-4,6-dichlor-s-triazin mit 4,7 g N-Methylsulfanilsäure und den Reaktionsbedingungen von Beispiel 23a. Anschliessend werden unter Rühren bei 40°C 4,3 g 4-N-Methylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin eingetragen und die Temperatur auf 75°C erhöht. Man rührt während 18 Stunden bei dieser Temperatur nach, kühlt auf Raumtemperatur und saugt den entstandenen Niederschlag ab. Nach dem Waschen mit dest. Wasser und Trocknen im Vakuum bei 55°C erhält man 12,6 g einer farblosen Verbindung der Formel

5

(126)

10



15 welche bei 250 nm (Methanol) das langwelligste Absorptionsmaximum aufweist.

Beispiel 27:

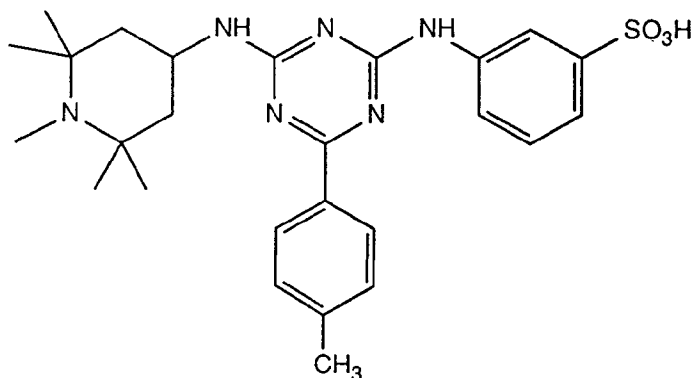
20 Verfährt man wie in Beispiel 23a beschrieben, setzt jedoch anstelle von 2-Phenyl-4,6-dichlor-s-triazin 2-p-Tolyl 4,6-dichlor-s-triazin und anstelle von Sulfanil-Metanilsäure ein, so erhält man die entsprechende 3-N-(2-Chlor-4-p-tolyl-6-s-triazinyl)-aminobenzolsulfonsäure als Natriumsalz. Diese wird ohne Isolierung direkt mit 4-Amino-1,2,2,6,6-pentamethyl-piperidin unter den Reaktionsbedingungen von Beispiel 24 kondensiert. Man erhält ein farbloses Pulver der Formel

25

30

(127)

35



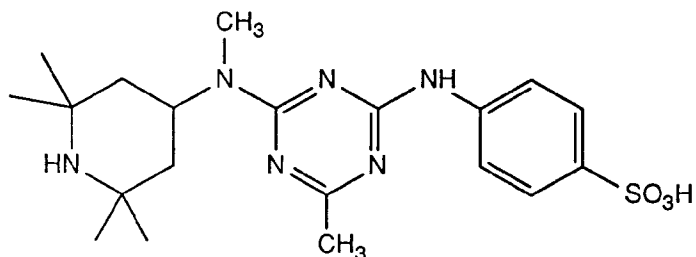
40 Das langwelligste Absorptionsmaximum beträgt 265 nm (Wasser).

Beispiel 28:

45 Eine Lösung von 4,9 g 2,4-Dichlor-6-methyl-s-triazin in Aceton (50 ml) wird auf Eiswasser (50 ml) ausgetragen. Anschliessend wird unter raschem Rühren bei 10°C eine neutrale Lösung von 5,2 g Sulfanilsäure zugegeben und durch Zutropfen einer 30%igen Natronlauge der pH-Wert des Reaktionsgemisches bei 6 gehalten. Der Verbrauch an Natronlauge beträgt 4,1 ml. Danach rührt man während einer Stunde bei Raumtemperatur und 3 Stunden bei 40°C aus. Man trägt rasch 5,1 g 4-N-Methylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin ein und erhöht die Temperatur innerhalb von 30 Minuten auf 55°C. Zuletzt rührt man während einer Stunde bei dieser Temperatur. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur lässt man das Reaktionsgemisch über Nacht stehen. Man saugt vom Niederschlag ab, wäscht mit dest. Wasser nach und trocknet im Vakuum bei 50°C. Es werden 9,9 g einer farblosen Verbindung der Formel

55

(128)



erhalten, welche das langwelligste Absorptionsmaximum bei 276 nm (Wasser) aufweist.

Applikationsbeispiele:

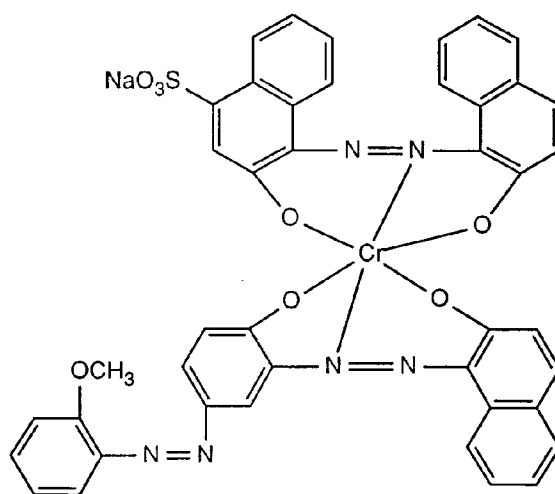
Beispiel 29:

Es werden 4 Muster einer Polyamid 6-Maschenware von je 10 g vorbereitet und in einem Färbeapparat, z.B. einem ©AHIBA-Färbeapparat, bei einem Flottenverhältnis von 1:30 behandelt. Zwei dieser Muster werden "blindgefärbt" (d.h. ohne Farbstoff behandelt: Flotten 1 und 3), zwei dagegen gefärbt (Flotten 2 und 4).

Es werden somit 4 Färbeflotten bereitet, die jeweils 0,5 g/l Mononatriumphosphat und 1,5 g/l Dinatriumphosphat ($\approx$ pH-Wert 7) enthalten. In den Flotten 2 und 4 werden folgende Farbstoffe (berechnet auf das Warengewicht) gelöst:

0,04 % des Farbstoffgemisches, bestehend aus 81 Teilen der Verbindung der Formel

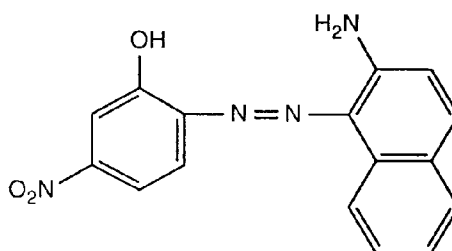
(Ia)



1:2-Cr-Komplex

und 12 Teilen der Verbindung der Formel

(Ib)

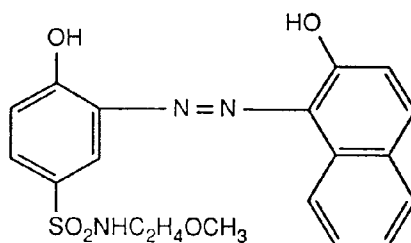


1:2-Co-Komplex

(Rest von 7 Teilen sind Salze und Tenside)

und 0,002 % des Farbstoffes der Formel

(II)



1:2-Co-Komplex

Die Flotten 3 und 4 enthalten zusätzlich noch 1 % des Natriumsalzes der Verbindung der Formel (101).

Mit dem vorbereiteten Textilmaterial geht man bei 40°C in die Flotten ein, verweilt 10 Minuten bei dieser Temperatur und erhitzt innerhalb von 30 Minuten auf 95°C. Nach einer Behandlungszeit von 20 Minuten gibt man 2 % Essigsäure (80%ig) hinzu und behandelt weitere 20 Minuten. Schliesslich kühlt man auf 60°C ab, spült, zentrifugiert und trocknet die Muster.

Die Färbungen werden auf ihre Lichtechtheiten nach SN-ISO 105-B02 (= XENON) und DIN 75.202 (= FAKRA) geprüft, sodann werden sie einem Hitzetest bei 130°C, 60 Stunden zur Prüfung der Farbtonbeständigkeit unterworfen. Die Blindfärbungen werden nach DM 75.202 während 216 Stunden belichtet und Reissfestigkeit und Dehnung nach SN 198.461 ermittelt.

Folgende Ergebnisse werden erhalten:

Tabelle II

	<u>Lichtechtheit</u>			<u>Reissfestigkeit/ Dehnung</u>	<u>Hitzetest</u>
	Xenon	Fakra 144 h	Fakra 216 h	%	130°; 60 h
Flotte 1	-	-	-	7,5 / 27,4	-
Flotte 2	7	*1H	*1H	-	Farbton: beige
Flotte 3	-	-	-	74,4 / 85,5	-
Flotte 4	7-8	3-4	2-3	-	Farbton: grau (kaum verändert)

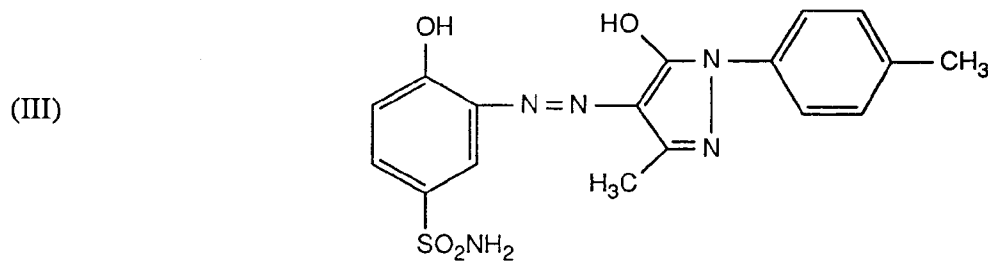
* keine Reissfestigkeit mehr

Es ist ersichtlich, dass durch die Applikation der Verbindung der Formel (101) eine deutliche photochemische und thermische Stabilität des Fasermaterials bzw. der Färbung erzielt wird.

Beispiel 30:

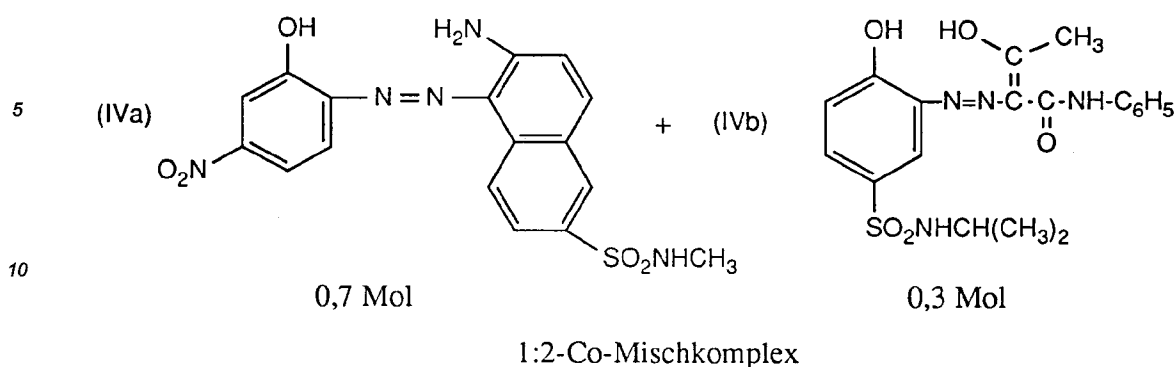
Zwei Muster einer Polyamid 6 - Maschenware von je 10 g werden wie in Beispiel 29 beschrieben, gefärbt, mit dem Unterschied, dass die beiden Flotten folgende Farbstoffe enthalten:

0,05 % des Farbstoffes der Formel



1:2-Co-Komplex

0,085 % des Farbstoffgemisches der Formeln



sowie 0,035 % des Farbstoffgemisches der Formeln (Ia) und (Ib).

Die Flotte (2) enthält zusätzlich 1 % des Natriumsalzes der Verbindung der Formel (101).

Die Prüfung von Lichtehtheit und Hitzebeständigkeit der Färbungen ergibt folgendes Ergebnis (Tabelle III):

Tabelle III

	<u>Lichtechtheit</u>			<u>Hitzetest</u>
	Xenon	Fakra 144 h	Fakra 216 h	130°; 60 h
Flotte 1	7	*1H	*1H	Farbton: oliv → braun
Flotte 2	7-8	2-3	1-2	Farbton: kaum verändert

* nicht mehr reissfest

Beispiel 31 und 32:

Wie in den Beispielen 29 und 30 beschrieben, werden auf Polyamid 6 - Webtrikot Hellgrau- und Olivfärbungen auf herkömmliche Weise hergestellt. Diese Färbungen werden auf einem Foulard (Abquetscheffekt 105 %) mit Lösungen imprägniert, die 10 g/l der Verbindungen der Formeln (105) und (107) gelöst enthalten. Die foulardierten Färbungen werden gerollt, man lässt sie sodann in einer Polyethylenfolie 2 Stunden verweilen. Anschliessend wird bei 80°C getrocknet.

Unterwirft man diese Färbungen der Lichtechtheitsbewertung und dem Hitzetest, so erhält man ebenfalls Ergebnisse, die eine erhöhte photochemische und thermische Stabilität beweisen.

Beispiel 33:

Man verfährt wie in Beispiel 30 beschrieben mit dem Unterschied, dass die Flotte 2 anstelle der Verbindung der Formel (101) die Verbindung der Formel (108) enthält.

Die Färbungen werden auf ihre Lichtechtheiten nach DIN 75.202 ("FAKRA") geprüft. Die beiden Färbungen werden dazu auf einer Fläche von ca. 4 x 12 cm während 216 Stunden nach derselben Methode belichtet und danach nach SN 198 461 auf ihre Reissfestigkeit und Dehnung geprüft. Die Ergebnisse sind in Tabelle IV aufgeführt:

Tabelle IV:

FÄRBUNG	* Lichtechtheit nach FAKRA		Reissfestigkeit/Dehnung (% vom Ausgangsmaterial)
	144 Stunden	216 Stunden	
1	1	1	10,7/16,2
2	2-3	2	76,7/79,2

* Bewertung nach Graumassstab 1-5

Das Ergebnis zeigt, dass die Verbindung der Formel (108) eine deutliche Stabilisierung des Faserpolymers sowie des Farbstoffes selbst bewirkt.

Beispiele 34 und 35:

Drei Muster von je 10 g einer Polyamid-Maschenware werden, wie in Beispiel 29 beschrieben, vorbereitet, gefärbt und fertiggestellt, wobei dieselbe Farbstoffkombination verwendet wird. Die Flotte für die Färbung Nr. 1 enthält keine weiteren Zusätze, Färbeflotte 2 enthält noch 0,75% des Natriumsalzes der Verbindung der Formel (111), Färbeflotte 3 enthält 0,75 % des Natriumsalzes der Verbindung der Formel (110).

Die Bestimmungen der Lichtechtheiten der Färbungen nach SN-ISO 105-B02 (Xenon) und DIN 75.202("FAKRA") ergeben folgende Ergebnisse (Tabelle V):

Tabelle V

GRAUFÄRBUNG	LICHTECHTHEITEN nach		
	XENON	FAKRA 144 h	FAKRA 216 h
1 (ohne Zusatz)	6-7	1(*)	1(*)
2 [+ Verbindung (111)]	7-8	-3	2+
3 [+ Verbindung (110)]	7	2-3	2

(*) nicht mehr reissfest

Aus den Resultaten ist ersichtlich, dass die Verbindungen (110) und (111) die photochemische Stabilität der Graufärbungen sehr deutlich verbessern. Die Färbung ohne Stabilisator ist von ihrer mechanischen Stabilität als auch von der Lichtechtheit betrachtet, unbrauchbar.

Beispiel 36:

Es werden 10 Muster eines PA - Trikots von je 10 g und 10 Flotten bereitete wie in Beispiel 29 angegeben. In den Flotten 1 bis 5 werden jeweils 0,04 % des Farbstoffgemisches der Formeln (Ia) und (Ib) und 0,002 % des Farbstoffes der Formel (II) gelöst, in den Flotten 6 bis 10 wird ohne weiteren Farbstoffzusatz blindgefärbt. Den Flotten 2 und 7 werden jeweils 0,75 % des Natriumsalzes der Verbindung der Formel (109) zugesetzt,

den Flotten 3 und 8 jeweils 0,75 % der Verbindung der Formel (112), den Flotten 4 und 9 jeweils 0,75 % der Verbindung der Formel (113) und den Flotten 5 und 10 jeweils 0,75 % einer Verbindung der Formel (114) in gelöster Form zugegeben. Alle 10 Muster werden, wie in Beispiel 29 beschrieben, behandelt und fertiggestellt. Die Färbungen 1 bis 5 werden nach DIN 75.202 (FAKRA) auf ihre Lichtechtheiten geprüft. Die Blindfärbungen 6 - 10 werden 216 Stunden nach SN-ISO 105-B02 (=XENON) und DIN 75.202 (FAKRA) belichtet und nach SN 198.451 auf Reissfestigkeit und Dehnung geprüft mit folgenden Ergebnissen (Tabelle VI):

Tabelle VI

MUSTER VON		LICHTECHTHEIT			REISSFESTIGKEIT/ DEHNUNG (%)
		XENON	FAKRA		
			144 Stunden	216 Stunden	
Flotte 1	●	7	1H*	1H*	—
Flotte 6		—	—	—	3,9/22,8
Flotte 2	×	7 - 8	3 - 4	2 - 3	—
Flotte 7		—	—	—	61,7/73,7
Flotte 3	Δ	7 - 8	3 - 4	2 - 3	—
Flotte 8		—	—	—	66,2/74,7
Flotte 4	□	7 - 8	3 - 4	2 - 3	—
Flotte 9		—	—	—	79,3/84,9
Flotte 5	○	7 - 8	2 - 3	2	—
Flotte 10		—	—	—	62,4/77,4

* Muster nicht mehr reissfest

- ohne Zusatz
- × + Verbindung der Formel (109)
- Δ + Verbindung der Formel (112)
- + Verbindung der Formel (113)
- + Verbindung der Formel (114)

Die Ergebnisse zeigen, dass dem Polyamidmaterial durch die Verbindungen der Formeln (109), (112), (113) und (114) eine deutliche photochemische Stabilisierung gegeben wird.

Beispiel 37:

Man verfährt wie in Beispiel 29 beschrieben, d.h. es werden abwechselnd Blindbehandlungen und Hellgrauaufbungen hergestellt und getestet. Somit enthalten die vorbereiteten Färbeflotten 1, 3, 5, 7, 9 (= Blindfärbung) und 2, 4, 6, 8, 10 (= Färbungen) jeweils 0,25% der Verbindungen der Formeln (122), (123), (127) und (128). Die Ergebnisse sind aus Tabelle VII zu entnehmen, wobei die Blindfärbungen durch die Reissfestigkeit und Dehnung (belichtet nach DIN 75.202 (=FAKRA) und geprüft nach SN 198.451), die Färbungen nach deren Lichtechtheiten (DIN 75.202/FAKRA) charakterisiert wurden.

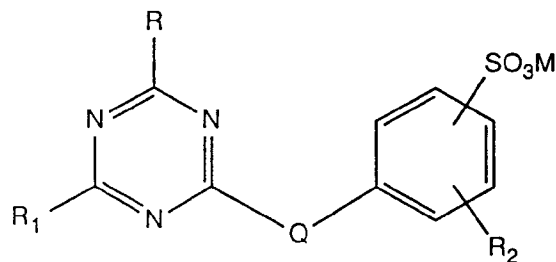
Tabelle VII:

FLOTTE Nr./ZUSATZ	REISSFESTIGKEIT/ DEHNUNG (%) nach Belichtung nach 216 h FAKRA	LICHTECHTHEITEN	
		FAKRA 144 h	FAKRA 216 h
Flotte 1: kein Zusatz	7,9/28,6	—	—
Flotte 2: kein Zusatz		1H	1H
Flotte 3: + 0,25% der Verbindung der Formel (123)	75,8/82,1	—	—
Flotte 4: + 0,25% der Verbindung der Formel (123)	—	3	2-3
Flotte 5: + 0,25% der Verbindung der Formel (128)	58,0/71,6	—	—
Flotte 6: + 0,25% der Verbindung der Formel (128)	—	2-3	1-2
Flotte 7: + 0,25% der Verbindung der Formel (127)	64,3/72,0	—	—
Flotte 8: + 0,25% der Verbindung der Formel (127)	—	3	2-3
Flotte 9: + 0,25% der Verbindung der Formel (122)	87,9/88,5	—	—
Flotte 10: + 0,25% der Verbindung der Formel (122)	—	3-4	3

Patentansprüche

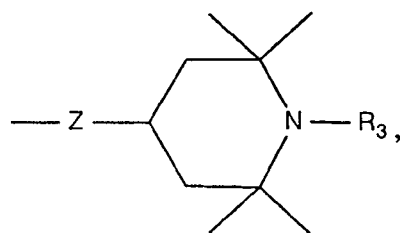
- Verfahren zur photochemischen und thermischen Stabilisierung von Polyamidfasermaterialien, dadurch gekennzeichnet, dass man gefärbte oder ungefärbte Polyamid-Fasermaterialien mit wasserlöslichen Triazinderivaten der allgemeinen Formel

(1)



behandelt, worin R_1 einen Rest der Formel

(2)

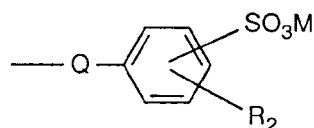


wobei R_3 Wasserstoff, Oxy, Hydroxy, Niederalkyl, Niederalkenyl, Niederalkoxy, Acyl oder Benzyl und Z -O- oder - (NR_4)-,

worin R_4 Wasserstoff oder Niederalkyl,

R_2 Wasserstoff, Halogen, Niederalkyl, Niederalkoxy, Acylamino, Carboxy, einen nichtsubstituierten oder durch ein Halogenatom oder Niederalkyl substituierten Phenylsulfo-, Phenoxy-, Phenylthio-, oder Styrylrest oder - SO_3M , Q -O- oder -(NR_4)-, R Halogen, Niederalkyl, Niederalkoxy, Phenylniederalkoxy, Cycloalkoxy, Niederalkylthio, Phenylniederalkylthio, Cycloalkylthio, Mononiederalkylamino, Diniederalkylamino, Phenylniederalkylamino, Cycloalkylamino, Phenoxy, Phenylamino, Phenylthio, Phenyl, 1-Azacycloalkyl, Morpholino, R_1 oder einen Rest der Formel

(3)



bedeutet, worin

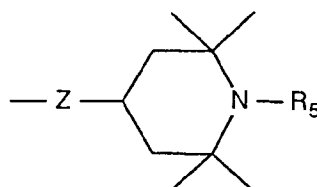
M Wasserstoff, Alkalimetall, Erdalkalimetall, Ammonium oder einen organischen Ammoniumrest bedeuten und

Q die in Formel (1) angegebene Bedeutung hat,

und die Verbindungen der Formel (1) maximal 2 - SO_3M -Substituenten aufweisen

2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R Halogen und R_1 den Rest der Formel

(4)

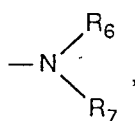


bedeutet, worin

R₅ Wasserstoff oder Niederalkyl bedeutet, und

Z die in Formel (2) angegebene Bedeutung hat.

- 5 3. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R und R₁ einen Rest der Formel (4) bedeuten.
4. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R einen Rest der Formel (3) und R₁ einen Rest der Formel (4) bedeuten.
- 10 5. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R Niederalkoxy, Cycloalkoxy, Phenoxy, Niederalkylthio, Cycloalkylthio oder Phenylthio und R₁ einen Rest der Formel (4) bedeuten.
6. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R einen Rest der Formel



worin R₆ und R₇, unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁ - C₄-Alkyl, Cycloalkyl oder nichtsubstituiertes oder durch Niederalkyl substituiertes Phenyl bedeuten wobei, wenn einer der Reste R₆ und R₇ Wasserstoff

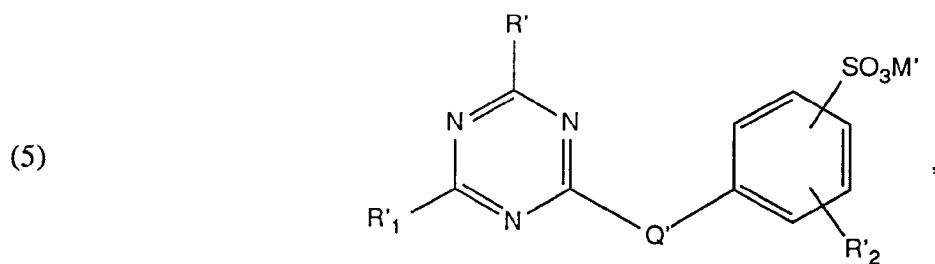
bedeutet, der andere nicht Wasserstoff ist oder

R 1-Azacycloalkyl oder Morpholino und

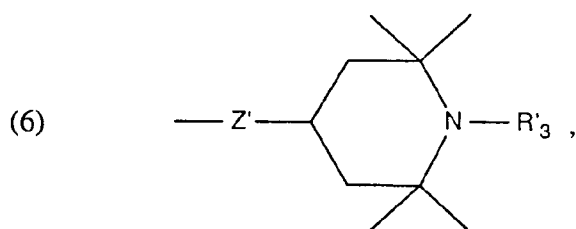
R₁ einen Rest der Formel (4) bedeuten und

R₂ die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat.

- 30 7. Wasserlösliche Triazinderivate der Formel



worin R'₁ einen Rest der Formel



55 wobei R'₃ Wasserstoff, Oxyl, Hydroxy, Niederalkyl, Niederalkenyl, Niederalkoxy, Acyl oder Benzyl und Z'-O- oder -(NR'₄)-,

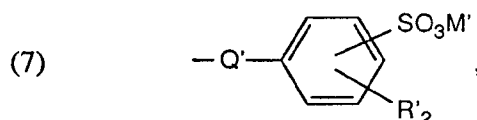
worin R'₄ Wasserstoff oder Niederalkyl bedeutet,

R'₂ Wasserstoff, Halogen, Niederalkyl, Niederalkoxy, Acylamino, Carboxy, einen nichtsubstituierten oder durch ein Halogenatom oder Niederalkyl substituierten Phenylsulfo-, Phenoxy-, Phenylthio- oder Styrylrest oder -SO₃M bedeutet

Q'-O- oder -(NR'₄)-,

R'Halogen, Niederalkyl, Niederalkoxy, Phenylniederalkoxy, Cycloalkoxy, Niederalkylthio, Phenylniederalkylthio, Cycloalkylthio, Mononiederalkylamino, Diniederalkylamino, Cycloalkylamino, Phenoxy, Phenylamino, Phenylthio, Phenyl,

1-Azacycloalkyl, Morpholino, R'₁ oder einen Rest der Formel



bedeuten, worin

R'₂ und Q' die in Formel (5) angegebene Bedeutung hat,

M' Wasserstoff, Alkalimetall, Erdalkalimetall, Ammonium oder einen organischen Ammoniumrest bedeutet,

wobei, wenn R' Chlor und R'₂ Wasserstoff bedeuten, R'₁ nicht einen Rest der Formel



bedeutet, und wenn R' einen Rest der Formel (7) und

Q'-O- bedeuten, R'₂ nicht Wasserstoff bedeutet

und die Verbindungen der Formel (5) maximal 2 SO₃M'-Substituenten aufweisen.

8. Wasserlösliche Triazinderivate gemäss Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass R' Halogen und R'₁ den Rest der Formel



bedeuten, worin

R'₅ Wasserstoff oder Niederalkyl bedeutet und

Z' die in Formel (6) angegebene Bedeutung hat,

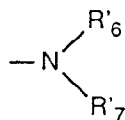
wobei, wenn R' Chlor und R'₂ Wasserstoff bedeuten, R'₁ nicht einen Rest der Formel (8) bedeutet.

9. Wasserlösliche Triazinderivate gemäss Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass R' einen Rest der Formel (7) und R'₁ einen Rest der Formel (6) bedeuten.

10. Wasserlösliche Triazinderivate gemäss Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass R' und R'₁ einen Rest der Formel (6) bedeuten.

11. Wasserlösliche Triazinderivate gemäss Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass R' Niederalkoxy, Cycloalkoxy, Phenoxy, Phenylalkoxy, Niederalkylthio, Phenylthio oder Phenylalkylthio bedeutet.

12. Wasserlösliche Triazinderivate gemäss Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass R' einen Rest der Formel

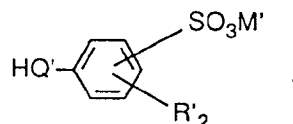


bedeutet, worin

R'₆ und R'₇, unabhängig voneinander, Wasserstoff, C₁ - C₄-Alkyl, Cycloalkyl oder nichtsubstituiertes oder durch Niederalkyl substituiertes Phenyl bedeuten, wobei, wenn einer der Reste R'₆ und R'₇ Wasserstoff bedeutet, der andere nicht Wasserstoff sein darf oder R' 1-Azacycloalkyl oder Morpholino bedeutet.

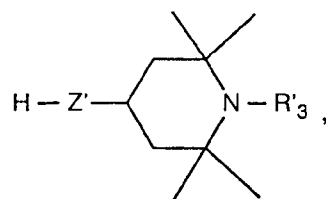
13. Verfahren zur Herstellung der Triazinderivate gemäss Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass man 1 Mol einer 2,4,6-Halogen-s-triazinverbindung oder eine 2,4-Dihalogen-6-niederalkyl- bzw. -phenyl-s-triazinverbindung nacheinander mit einem Mol der Verbindung der Formel

(10)



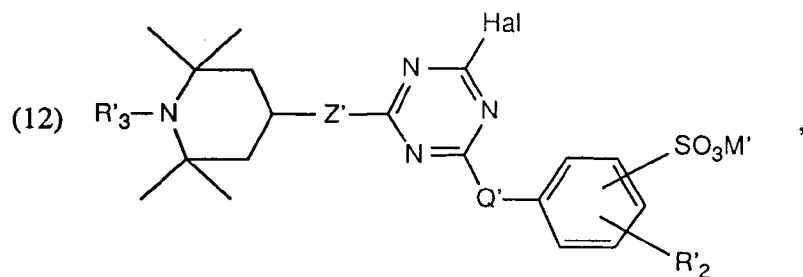
worin M' Wasserstoff oder Alkalimetall und Q' und R'₂ die in Formel (5) angegebene Bedeutung haben, mit einem oder 2 Mol der Piperidinverbindung der Formel

(11)



worin R'₃ und Z' die in Formel (6) angegebene Bedeutung haben, und, wenn man 1 Mol der Piperidinverbindung der Formel (11) einsetzt, mit einem Mol einer Niederalkanolat-, Cycloalkanolat-, Phenolat-, Niederalkylthiolat-, Cycloalkylthiolat oder einer Phenylthiolatverbindung, eines Mononiederalkylamins, Diniederalkylamins, Cycloalkylamins, Phenylamins, einer 1-Azacycloalkyl-, einer Morpholinverbindung oder einer Verbindung der Formel (10) umgesetzt, wobei die Reihenfolge der einzelnen Reaktionsschritte beliebig ist.

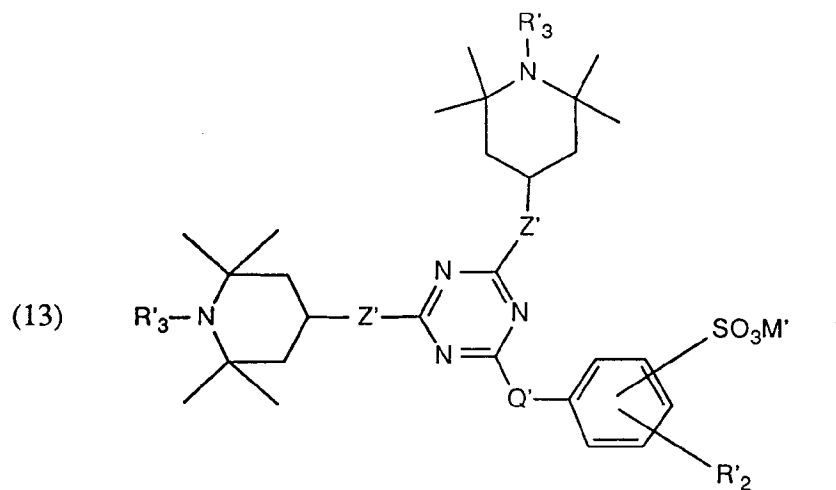
14. Verfahren zur Herstellung der Triazinderivate der Formel



gemäss Anspruch 8,

worin R'2, R'3, M', Q' und Z' die in den Formeln (5) und (6) angegebene Bedeutung haben, dadurch gekennzeichnet, dass man 1 Mol einer 2,4,6-Trihalogen-s-triazinverbindung mit einem Mol einer Verbindung der Formel (10) und einem Mol der Piperidinverbindung der Formel (11) umsetzt.

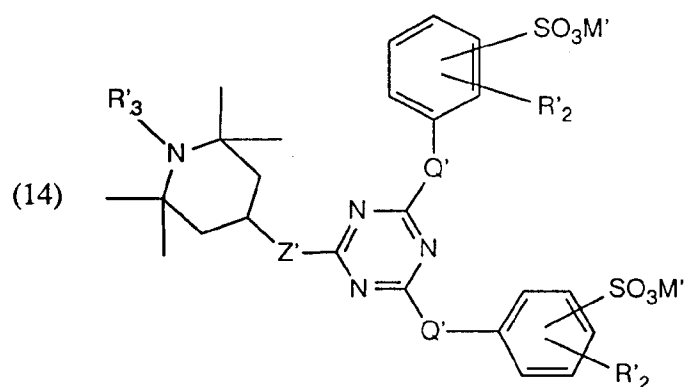
15. Verfahren zur Herstellung der Triazinderivate der Formel



worin R'2, R'3, M', Q' und Z' die in den Formeln (5) und (6) angegebene Bedeutung haben, dadurch gekennzeichnet, dass man die Verbindung der Formel (12) mit einem Mol der Piperidinverbindung der Formel (11) umsetzt.

16. Verfahren gemäss Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet dass man 1 Mol einer 2,4,6-Trihalogen-s-triazinverbindung nacheinander mit einem Mol der Verbindung der Formel (10) und 2 Mol der Piperidinverbindung der Formel (11) umsetzt.

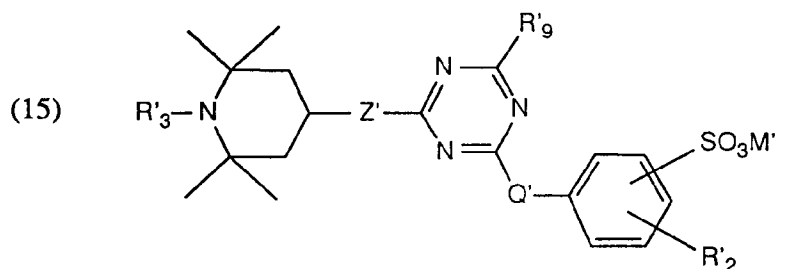
17. Verfahren zur Herstellung der Triazinderivate der Formel



worin $Q'-(NR'_4)-$,

R'_2 Halogen, Niederalkyl, Niederalkoxy, Acylamino, Carboxy oder $-SO_3H$ bedeuten und R'_3 , M' und Z' die in der Formel (6) angegebene Bedeutung haben, dadurch gekennzeichnet, dass man 1 Mol einer 2,4,6-Trihalogen-s-triazinverbindung mit zwei Mol der Verbindung der Formel (10), worin $Q'-(NR'_4)-$ und R'_2 Halogen, Niederalkyl, Niederalkoxy, Acylamino, Carboxy oder $-SO_3H$ bedeuten und anschliessend mit einem Mol der Piperidinverbindung der Formel (11) umsetzt.

18. Verfahren zur Herstellung der Triazinderivate der Formel

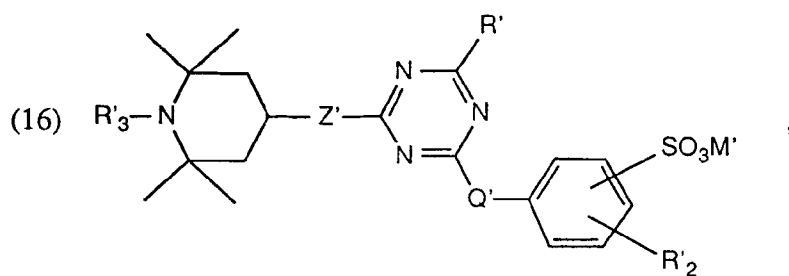


worin R'_9 Niederalkoxy, Cycloalkoxy, Phenylalkyloxy, Phenoxy, Niederalkylthio, Cycloalkylthio, Phenylthio oder Phenylalkylthio bedeuten und

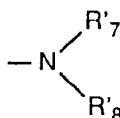
R'_2 , R'_3 , M' , Q' und Z' die in den Formeln (5) und (6) angegebene Bedeutung haben, dadurch gekennzeichnet, dass man nacheinander 1 Mol einer 2,4,6-Trihalogen-s-triazinverbindung mit einem Mol der entsprechenden Niederalkanolat-, Cycloalkanolat-, Phenylalkanolat-, Phenolat-, Niederalkylthiolat-, Cycloalkylthiolat-, Phenylthiolat- oder einer Phenylalkylthiolatverbindung, einem Mol der Verbindung der Formel (10) und einem Mol der Piperidinverbindung der Formel (11) umsetzt.

19. Verfahren gemäss Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Mol der Verbindung der Formel (12) mit einem Mol der entsprechenden Niederalkanolat-, Cycloalkanolat-, Phenylalkanolat-, Phenolat-, Niederalkylthiolat-, Cycloalkylthiolat-, Phenylthiolat- oder einer Phenylalkylthiolatverbindung umsetzt.

20. Verfahren zur Herstellung der Triazinderivate der Formel



worin R' einen Rest der Formel



bedeutet, worin

R'_7 und R'_8 , unabhängig voneinander, Wasserstoff, $C_1 - C_4$ -Alkyl, Cycloalkyl unsubstituiertes oder durch Niederalkyl substituiertes Phenyl bedeuten, wobei, wenn einer der Reste R'_7 und R'_8 Wasserstoff bedeutet, der andere nicht Wasserstoff sein darf oder R'_1 -Azacycloalkyl oder Morpholino bedeutet und R'_2 , R'_3 , Q' und Z' die in den Formeln (5) und (6) angegebene Bedeutung haben, dadurch gekennzeichnet, dass man eine 2,4,6-Trihalogen-s-triazinverbindung nacheinander mit einer Verbindung der Formel (10), einer Piperidinverbindung der Formel (11) und einer N-Alkylverbindung oder Aminophenylverbindung umsetzt.

21. Verwendung der Triazinderivate gemäß einem der Ansprüche 7 bis 20 zur photochemischen und thermischen Stabilisierung von Polyamid-Fasermaterialien und -Färbungen.

22. Das mit den Verbindungen gemäß einem der Ansprüche 7 bis 20 behandelte Fasermaterial.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 91 81 0519

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X	JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE Bd. 33, Nr. 6, 5. Mai 1987, NEW-YORK US Seiten 2087 - 2095; CARR: 'Photoprotective agents for wool. Synergism between UV absorbers and antioxydants' * Seite 2089; Abbildung SHA * ---	1-12	D06P1/642 D06P1/62 D06P3/24 D06M13/358
P,X	DE-A-4 000 551 (CIBA-GEIGY) * Seite 1, Zeile 1 - Zeile 20 * * Seite 7, Zeile 45 - Seite 9; Abbildung 72 * ---	1-12, 21, 22	
P,A	EP-A-378 054 (CIBA-GEIGY) * Seite 1, Zeile 1 - Seite 15, Zeile 47 * -----	1-12, 21, 22	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			D06P
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 02 OCTOBER 1991	Prüfer J-F DELZANT
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 : mündliche 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 andern Gründen angeführtes Dokument ----- & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P0400)