



(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
24.04.1996 Patentblatt 1996/17

(51) Int Cl.⁶: **D06M 13/473**, D06M 13/477

(21) Anmeldenummer: **95810591.8**

(22) Anmeldetag: **20.09.1995**

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

(30) Priorität: **29.09.1994 CH 2952/94**

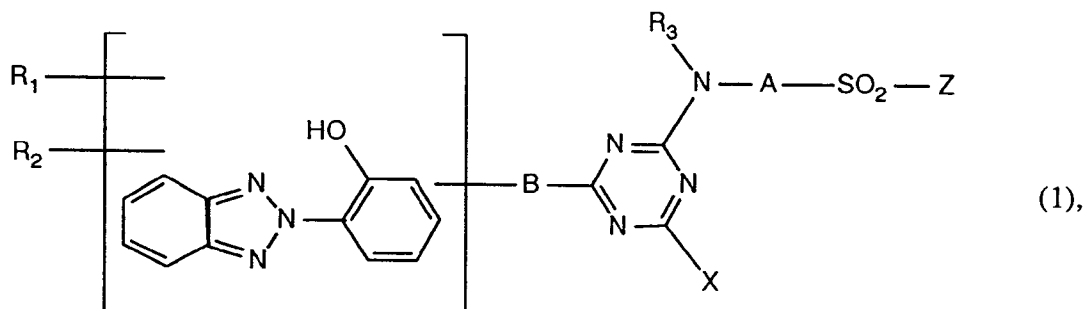
(71) Anmelder: **CIBA-GEIGY AG**
CH-4002 Basel (CH)

(72) Erfinder:

- **Fuso, Francesco, Dr.**
CH-4106 Therwil (CH)
- **Reinert, Gerhard, Dr.**
CH-4123 Allschwil (CH)

(54) **Verwendung von Hydroxybenzotriazolen zur Erhöhung des Sonnenschutzfaktors von cellulosehaltigen Fasermaterialien**

(57) Verwendung der Verbindung der Formel



worin die Variablen die in den Ansprüchen angegebenen Bedeutungen haben, zur Verbesserung des Sonnenschutzfaktors von cellulosehaltigen Fasermaterialien.

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Hydroxybenzotriazolverbindungen zur Verbesserung des Sonnenschutzfaktors von cellulosehaltigen Fasermaterialien mittels Behandlung dieser Fasermaterialien mit bestimmten Verbindungen aus der Klasse der Hydroxybenzotriazole.

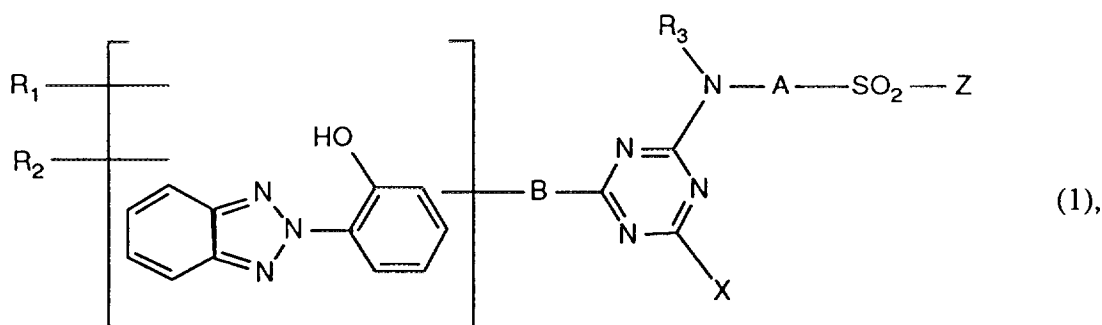
Die schädigende Wirkung von UV-Strahlung für die menschliche Haut ist seit langem bekannt und dementsprechend sind die Menschen auch bestrebt, sich vor einer übermässigen Sonnenbestrahlung zu schützen. Als am meisten verwendete Methoden für den Schutz sind die Verwendung einer Sonnenschutzcreme oder das Tragen von Kleidung zu nennen. Während die Verwendung von Sonnenschutzcreme praktisch nur für die unbedeckte Haut und hauptsächlich in der Freizeit oder beim Sport praktiziert wird, stellt das Tragen von Kleidung den üblichen Sonnenschutz für den menschlichen Körper dar. Es hat sich aber gezeigt, dass allein das Tragen eines Kleidungsstückes, vor allem eines in den Sommermonaten bevorzugten weissen oder hellfarbigen T-Shirts, nicht immer einen ausreichenden Sonnenschutz gewährleistet.

Es ist bereits aus WO 94/04515 ein Verfahren zur Verbesserung des Sonnenschutzfaktors bei Fasermaterialien und Gewebe durch Behandlung dieser Materialien mit UV-Absorbem bekannt. Es hat sich jedoch gezeigt, dass die damit verbundene Verbesserung des Sonnenschutzfaktors den Ansprüchen nicht immer vollauf genügt.

Es besteht daher weiterhin Bedarf nach einer Verbesserung des Sonnenschutzfaktors von Textilmaterialien.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass man einen noch weitergehenden Sonnenschutz erreichen kann, wenn man cellulosehaltige Fasermaterialien mit bestimmten Hydroxybenzotriazolverbindungen behandelt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit die Verwendung von Verbindungen der Formel



worin

R₁ und R₂ unabhängig voneinander Wasserstoff; C₁-C₄-Alkyl; C₁-C₄-Alkoxy; Halogen; Hydroxy; Nitro; Sulfo oder Carboxy sind;

R₃ Wasserstoff; oder unsubstituiertes oder durch C₁-C₄-Alkoxy, Halogen, Hydroxy, Sulfo, Cyano, Carboxy, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, C₁-C₄-Alkyl-carbonyloxy, Carbamoyl oder Sulfamoyl substituiertes C₁-C₄-Alkyl ist;

A unsubstituiertes oder durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen oder Sulfo substituiertes Phenyl; unsubstituiertes oder durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen oder Sulfo substituiertes Naphthyl oder unsubstituiertes oder durch Halogen, Hydroxy, Sulfo, Cyano, Carboxy, C₁-C₅-Alkoxy-carbonyl, C₁-C₄-Alkanoyloxy oder Carbamoyl substituiertes C₁-C₁₂-Alkyl, wobei die Alkylkette ab C₂ durch Sauerstoff oder den Rest -NR', worin R' Wasserstoff oder, C₁-C₆-Alkyl bedeutet, unterbrochen und ab C₃ verzweigt sein kann, ist und R' zusammen mit der Alkylkette einen Ring bilden kann; B Sauerstoff; ein Rest -N(R₄)-, worin R₄ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl bedeutet, oder ein über das Stickstoffatom am Triazinrest gebundener Rest -(CH₂)_n-NH-, worin n eine Zahl von 1 bis 4 bedeutet, ist;

X Chlor; Fluor; unsubstituiertes oder durch Halogen, Sulfo, Carboxy, Carbamoyl oder unsubstituiertes oder durch Hydroxy oder Sulfo substituiertes C₁-C₄-Alkyl substituiertes Pyridyl; ein Rest -NR₅R₆, worin R₅ und R₆ unabhängig voneinander Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch C₁-C₄-Alkoxy, Chlor, Hydroxy, Sulfo, Sulfo, Carboxy, oder Phenyl substituiertes C₁-C₄-Alkyl, unsubstituiertes oder durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen, Sulfo oder Carboxy substituiertes Phenyl, unsubstituiertes oder durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Chlor, Hydroxy, Sulfo oder Carboxy substituiertes Naphthyl, oder unsubstituiertes oder im Phenylring durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Chlor oder Sulfo substituiertes Benzyl bedeuten; oder ein Rest -OR₇, worin R₇ Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch C₁-C₄-Alkoxy, Chlor, Hydroxy, Sulfo, Sulfo, Carboxy, oder Phenyl substituiertes C₁-C₄-Alkyl, unsubstituiertes oder durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen, Sulfo oder Carboxy substituiertes Phenyl, unsubstituiertes oder durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Chlor, Hydroxy, Sulfo oder Carboxy substituiertes Naphthyl, oder unsubstituiertes oder im Phenylring durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Chlor oder Sulfo substituiertes Benzyl bedeutet, ist; und Z β-Halogenethyl, β-Sulfatoethyl, β-Thio-sulfatoethyl, β-Phosphatoethyl, β-Acetoxyethyl, oder Vinyl bedeutet,

zur Erhöhung des Sonnenschutzfaktors von cellulosehaltigen Fasermaterialien.

R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆ und R₇ sind als C₁-C₄-Alkyl unabhängig voneinander Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, sek. Butyl oder tert. Butyl.

R₁ und R₂ sind als C₁-C₄-Alkoxy unabhängig voneinander z.B. Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, Isobutoxy oder tert. Butoxy.

R₁ und R₂ sind als Halogen unabhängig voneinander z.B. Fluor, Chlor oder Brom.

R₃, R₅, R₆ und R₇ sind als C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl unabhängig voneinander z.B. Methoxymethyl, Ethoxymethyl, 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, 3-Methoxypropyl oder 3-Ethoxypropyl.

R₃ als Halogen-C₁-C₄-alkyl ist z.B. Chlormethyl, Chlorethyl, 2-Chlorethyl, 2-Bromethyl, 3-Chlorpropyl, 3-Brompropyl, 4-Chlorbutyl oder 4-Brombutyl.

R₃, R₅, R₆ und R₇ sind als Hydroxy-C₁-C₄-alkyl unabhängig voneinander z.B. 2-Hydroxyethyl, 2-Hydroxypropyl, 3-Hydroxypropyl, 2-Hydroxybutyl, 3-Hydroxybutyl, 4-Hydroxybutyl, 2,3-Dihydroxypropyl oder 3,4-Dihydroxybutyl.

R₃, R₅, R₆ und R₇ sind als Sulfo-C₁-C₄-alkyl unabhängig voneinander z.B. Sulfomethyl, 2-Sulfoethyl, 3-Sulfopropyl oder 4-Sulfobutyl.

R₃ als Cyano-C₁-C₄-alkyl ist z.B. Cyanomethyl, 2-Cyanoethyl oder 3-Cyanopropyl.

R₃, R₅, R₆ und R₇ sind als Carboxy-C₁-C₄-alkyl unabhängig voneinander z.B. Carboxymethyl, 2-Carboxyethyl, 3-Carboxypropyl, 4-Carboxybutyl oder 1,2-Dicarboxyethyl.

R₃ als C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl-C₁-C₄-alkyl ist z.B. Methoxycarbonylmethyl, Ethoxycarbonylmethyl, 2-Methoxycarbonylethyl, 2-Ethoxycarbonylethyl, 3-Methoxycarbonylpropyl, 3-Ethoxycarbonylpropyl, 4-Methoxycarbonylbutyl oder 4-Ethoxycarbonylbutyl.

R₃ als C₁-C₄-Alkyl-carbonyloxy-C₁-C₄-alkyl ist z.B. Methylcarbonyloxymethyl, Ethylcarbonyloxymethyl, 2-Methylcarbonyloxyethyl, 2-Ethylcarbonyloxyethyl, 3-Methylcarbonyloxypropyl, 3-Ethylcarbonyloxypropyl, 4-Methylcarbonyloxybutyl oder 4-Ethylcarbonyloxybutyl.

R₃ als Carbamoyl-C₁-C₄-alkyl ist z.B. Carbamoylmethyl, 2-Carbamoylethyl, 3-Carbamoylpropyl oder 4-Carbamoylbutyl.

R₃ als Sulfamoyl-C₁-C₄-alkyl ist z.B. Sulfamoylmethyl, 2-Sulfamoylethyl, 3-Sulfamoylpropyl oder 4-Sulfamoylbutyl.

R₅, R₆ und R₇ sind als C₁-C₄-Alkyl-phenyl unabhängig voneinander z.B. Toly, Xylyl, Mesityl, Cumyl, Ethylphenyl oder Butylphenyl.

R₅, R₆ und R₇ sind als C₁-C₄-Alkoxy-phenyl unabhängig voneinander z.B. Methoxyphenyl, Ethoxyphenyl, Propoxyphenyl oder Butoxyphenyl.

R₅, R₆ und R₇ sind als Halogen-phenyl unabhängig voneinander z.B. Chlorphenyl oder Bromphenyl.

R₅, R₆ und R₇ sind als C₁-C₄-Alkyl-naphthyl unabhängig voneinander z.B. Methyl-naphthyl, Ethyl-naphthyl, Propyl-naphthyl oder Butyl-naphthyl.

R₅, R₆ und R₇ sind als C₁-C₄-Alkoxy-naphthyl unabhängig voneinander z.B. Methoxynaphthyl, Ethoxynaphthyl, Propoxynaphthyl oder Butoxynaphthyl.

R₅, R₆ und R₇ sind als C₁-C₄-Alkyl-benzyl unabhängig voneinander z.B. Methylbenzyl, Ethylbenzyl, Propylbenzyl oder Butylbenzyl.

R₅, R₆ und R₇ sind als C₁-C₄-Alkoxy-benzyl unabhängig voneinander z.B. Methoxybenzyl, Ethoxybenzyl, Propoxybenzyl oder Butoxybenzyl.

R' als C₁-C₆-Alkyl ist z.B. Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sec. Butyl, tert. Butyl, Pentyl oder Hexyl.

A als C₁-C₄-Alkyl-phenylen ist z.B. Tolylen, Xylylen, Mesitylen, Cumylen, Ethylphenylen oder Butylphenylen.

A als C₁-C₄-Alkoxy-phenyl ist z.B. Methoxyphenylen, Ethoxyphenylen, Propoxyphenylen oder Butoxyphenylen.

A als Halogen-phenylen ist z.B. Chlorphenylen oder Bromphenylen.

A als C₁-C₄-Alkyl-naphthylen ist z.B. Methyl-naphthylen, Ethyl-naphthylen, Propyl-naphthylen oder Butyl-naphthylen.

A als C₁-C₄-Alkoxy-naphthylen ist z.B. Methoxynaphthylen, Ethoxynaphthylen, Propoxynaphthylen oder Butoxynaphthylen.

A als C₁-C₁₂-Alkylen ist z.B. Methylen, Ethylen, Propylen, Tetramethylen, Pentamethylen oder Hexamethylen.

A kann als substituiertes Phenylen durch die genannten Substituenten ein- oder mehrfach substituiert sein.

A kann als substituiertes Naphthylen durch die genannten Substituenten ein- oder mehrfach substituiert sein.

Stehen R₅, R₆ oder R₇ für substituiertes Phenyl, so kann der Phenylrest durch die genannten Substituenten ein- oder mehrfach substituiert sein.

Stehen R₅, R₆ oder R₇ für substituiertes Naphthyl, so kann der Naphthylrest durch die genannten Substituenten ein- oder mehrfach substituiert sein.

Stehen R₅, R₆ oder R₇ für substituiertes Benzyl, so kann der Benzylrest im Phenylring durch die genannten Substituenten ein- oder mehrfach substituiert sein.

Bevorzugte Ausführungsformen der erfindungsgemässen Verwendung sind dadurch gekennzeichnet, dass man:

(a) Verbindungen der Formel (1) verwendet, worin R₁ Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Methoxy, Ethoxy, Chlor, Hydroxy, Sulfo oder Carboxy ist.

(b) Verbindungen der Formel (1) verwendet, worin R_2 Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Methoxy, Ethoxy, Chlor, Hydroxy, Sulfo oder Carboxy ist.

(c) Verbindungen der Formel (1) verwendet, worin X der Rest $-NR_5R_6$ ist, wobei R_5 und R_6 unabhängig voneinander Wasserstoff; unsubstituiertes oder durch C_1 - C_4 -Alkoxy, Chlor, Hydroxy, Sulfo, Sulfato, Carboxy, oder Phenyl substituiertes C_1 - C_4 -Alkyl; unsubstituiertes oder durch C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Halogen, Sulfo oder Carboxy substituiertes Phenyl; unsubstituiertes oder durch C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Chlor, Hydroxy, Sulfo oder Carboxy substituiertes Naphthyl oder unsubstituiertes oder im Phenylring durch C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Chlor oder Sulfo substituiertes Benzyl bedeuten.

(d) Verbindungen der Formel (1) verwendet, worin X der Rest $-NR_5R_6$ ist, wobei R_5 Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sec. Butyl, β -Methoxyethyl, β -Hydroxyethyl, β -Sulfoethyl, β -Sulfatoethyl oder β -Carboxyethyl ist und R_6 die zuvor angegebene Bedeutung hat.

(e) Verbindungen der Formel (1) verwendet, worin X der Rest $-NR_5R_6$ ist, wobei R_5 Phenyl, 2-Sulfophenyl, 3-Sulfophenyl, 4-Sulfophenyl, 2,4-Disulfophenyl, 2,5-Disulfophenyl, 2-Carboxyphenyl, 3-Carboxyphenyl oder 4-Carboxyphenyl ist und R_6 die zuvor angegebene Bedeutung hat.

(f) Verbindungen der Formel (1) verwendet, worin X der Rest $-NR_5R_6$ ist, wobei R_5 2-Sulfo-1-naphthyl, 3-Sulfo-1-naphthyl, 4-Sulfo-1-naphthyl, 5-Sulfo-1-naphthyl, 6-Sulfo-1-naphthyl, 7-Sulfo-1-naphthyl, 8-Sulfo-1-naphthyl, 1-Sulfo-2-naphthyl, 5-Sulfo-2-naphthyl, 6-Sulfo-2-naphthyl, 7-Sulfo-2-naphthyl, 8-Sulfo-2-naphthyl, 1,5-Disulfo-2-naphthyl, 5,7-Disulfo-2-naphthyl, 6,8-Disulfo-2-naphthyl, 4,8-Disulfo-2-naphthyl, 4,7-Disulfo-2-naphthyl, 3,8-Disulfo-2-naphthyl, 4,6-Disulfo-2-naphthyl, 3,7-Disulfo-2-naphthyl, 3,6-Disulfo-2-naphthyl, 4,6,8-Trisulfo-1-naphthyl, 2,4,7-Trisulfo-1-naphthyl, 3,6,8-Trisulfo-1-naphthyl, 4,6,8-Trisulfo-2-naphthyl, 1,5,7-Trisulfo-2-naphthyl oder 3,6,8-Trisulfo-2-naphthyl ist und R_6 die zuvor angegebene Bedeutung hat.

(g) Verbindungen der Formel (1) verwendet, worin X der Rest $-NR_5R_6$ ist, wobei R_5 Benzyl, 2-Sulfobenzyl, 3-Sulfobenzyl oder 4-Sulfobenzyl ist und R_6 die zuvor angegebene Bedeutung hat.

(h) Verbindungen der Formel (1) verwendet, worin X der Rest $-NR_5R_6$ ist, wobei R_6 Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sec. Butyl, β -Methoxyethyl, β -Hydroxyethyl, β -Sulfoethyl, β -Sulfatoethyl oder β -Carboxyethyl ist und für R_5 die zuvor angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen gelten.

(i) Verbindungen der Formel (1) verwendet, worin X der Rest $-NR_5R_6$ ist, wobei R_6 Phenyl, 2-Sulfophenyl, 3-Sulfophenyl, 4-Sulfophenyl, 2,4-Disulfophenyl, 2,5-Disulfophenyl, 2-Carboxyphenyl, 3-Carboxyphenyl oder 4-Carboxyphenyl ist und für R_5 die zuvor angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen gelten.

(j) Verbindungen der Formel (1) verwendet, worin X der Rest $-NR_5R_6$ ist, wobei R_6 2-Sulfo-1-naphthyl, 3-Sulfo-1-naphthyl, 4-Sulfo-1-naphthyl, 5-Sulfo-1-naphthyl, 6-Sulfo-1-naphthyl, 7-Sulfo-1-naphthyl, 8-Sulfo-1-naphthyl, 1-Sulfo-2-naphthyl, 5-Sulfo-2-naphthyl, 6-Sulfo-2-naphthyl, 7-Sulfo-2-naphthyl, 8-Sulfo-2-naphthyl, 1,5-Disulfo-2-naphthyl, 5,7-Disulfo-2-naphthyl, 6,8-Disulfo-2-naphthyl, 4,8-Disulfo-2-naphthyl, 4,7-Disulfo-2-naphthyl, 3,8-Disulfo-2-naphthyl, 4,6-Disulfo-2-naphthyl, 3,7-Disulfo-2-naphthyl, 3,6-Disulfo-2-naphthyl, 4,6,8-Trisulfo-1-naphthyl, 2,4,7-Trisulfo-1-naphthyl, 3,6,8-Trisulfo-1-naphthyl, 4,6,8-Trisulfo-2-naphthyl, 1,5,7-Trisulfo-2-naphthyl oder 3,6,8-Trisulfo-2-naphthyl ist und für R_5 die zuvor angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen gelten.

(k) Verbindungen der Formel (1) verwendet, worin X der Rest $-NR_5R_6$ ist, wobei R_6 Benzyl, 2-Sulfobenzyl, 3-Sulfobenzyl oder 4-Sulfobenzyl ist und für R_5 die zuvor angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen gelten.

(l) Verbindungen der Formel (1) verwendet, worin X der Rest $-NR_5R_6$ ist, wobei einer der Substituenten R_5 und R_6 unsubstituiertes oder durch C_1 - C_4 -Alkoxy, Chlor, Hydroxy, Sulfo, Sulfato, Carboxy oder Phenyl substituiertes C_1 - C_4 -Alkyl; unsubstituiertes oder durch C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Halogen, Sulfo oder Carboxy substituiertes Phenyl; unsubstituiertes oder durch C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Chlor, Hydroxy, Sulfo oder Carboxy substituiertes Naphthyl oder unsubstituiertes oder im Phenylring durch C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Chlor oder Sulfo substituiertes Benzyl ist und der andere der beiden Substituenten R_5 und R_6 Wasserstoff, Methyl oder Ethyl ist.

(m) Verbindungen der Formel (1) verwendet, worin A unsubstituiertes oder durch C_1 - C_4 -Alkyl-, C_1 - C_4 -Alkoxy, Halogen oder Sulfo substituiertes Phenyl ist.

(n) Verbindungen der Formel (1) verwendet, worin A die Gruppe $-(CH_2)_a-NH-(CH_2)_b-$ ist, wobei a eine Zahl 1 bis 6 und b eine Zahl 1 bis 6 ist.

(o) Verbindungen der Formel (1) verwendet, worin Z den Rest $-CH_2CH_2OSO_3H$ bedeutet.

(p) Verbindungen der Formel (1) verwendet, worin X Pyridyl, 3-Methylpyridyl, 3- β -Hydroxyethylpyridyl, 4- β -Sulfoethylpyridyl, 4-Chlorpyridyl, 3-Sulfopyridyl, 2-Carboxypyridyl, 3,5-Dicarboxypyridyl oder 2-Carbamoylpyridyl, 3-Carbamoylpyridyl, 4-Carbamoylpyridyl, insbesondere 3-Carboxypyridyl und 4-Carboxypyridyl ist.

(r) Verbindungen der Formel (1) verwendet, worin B Sauerstoff oder $-NH-$ ist.

Die Verbindungen der Formel (1), so wie ihre Herstellung sind z.B. aus JP Kokai Hei 3-239757 und JP Kokai Hei 3-241069 bekannt.

Unter cellulosehaltigen Fasermaterialien sind beispielsweise die natürliche Cellulosefaser, wie Baumwolle, Leinen und Hanf, sowie Zellstoff und regenerierte Cellulose zu verstehen. Die Verbindungen der Formel (1) sind auch zum Behandeln von hydroxylgruppenhaltigen Fasern geeignet, die in Mischgeweben enthalten sind, z.B. von Gemischen aus Baumwolle mit Polyesterfasern oder Polyamidfasern. Bevorzugt werden Fasermaterialien mit einer Dichte zwischen 30 und 200 g/m². Bevorzugtes cellulosehaltige Fasermaterial ist Baumwolle. Die genannten Fasern können in verschiedenen Formen vorliegen, wie z.B. Fäden oder Garne, bzw. als Gewebe oder Gewirke.

Die Verbindungen der Formel (1) lassen sich auf verschiedene in der Textilindustrie übliche Weise auf das Fasermaterial applizieren und auf der Faser fixieren, insbesondere in Form von wässrigen Lösungen. Sie eignen sich z.B. für das Foulardverfahren oder vorzugsweise für das Ausziehverfahren.

Das Ausziehverfahren wird bei einer Temperatur zwischen 50 und 120° C, vorteilhafterweise zwischen 50 und 70° C durchgeführt in Gegenwart von säurebindenden Zusätzen wie z.B. Natriumcarbonat, Natriumbicarbonat, Natriumformiat, Kaliumcarbonat, Natriumsilikat, Natriumtrichloracetat oder Natriumtriphosphat, gegebenenfalls in Gegenwart von neutralen Salzen wie z.B. Natriumsulfat oder Natriumchlorid.

Das Flottenverhältnis kann beim Ausziehverfahren innerhalb eines weiten Bereiches gewählt werden, z.B. 1:3 bis 1:200, vorzugsweise 1:10 bis 1:40.

Die Verbindungen der Formel (1) werden erfindungsgemäss in einer Menge von z.B. 0,005 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Fasermaterial, eingesetzt.

Die Applikation der Verbindungen der Formel (1) auf das Fasermaterial kann in einem separaten Behandlungsbad oder aber auch im Färbebad, vor, während oder nach der Färbung erfolgen.

Das Behandlungs-, beziehungsweise Färbebad kann gegebenenfalls auch andere üblichen Hilfsmittel enthalten, wie z.B. Benetzungs-, Entlüftungs- und Antischaummittel oder Penetrationsbeschleuniger.

Die mit den Verbindungen der Formel (1) behandelten Cellulosefasermaterialien zeichnen sich durch einen sehr hohen Sonnenschutzfaktor aus. Der Sonnenschutzfaktor wird definiert als Quotient aus schädlicher UV-Strahlungsdosis ohne Sonnenschutz und schädlicher UV-Strahlungsdosis mit Sonnenschutz. Dementsprechend stellt ein Sonnenschutzfaktor auch einen Masstab für die Durchlässigkeit der unbehandelten und mit den in dieser Erfindung verwendeten Hydroxybenzotriazolen behandelten Fasermaterialien für die UV-Strahlung dar.

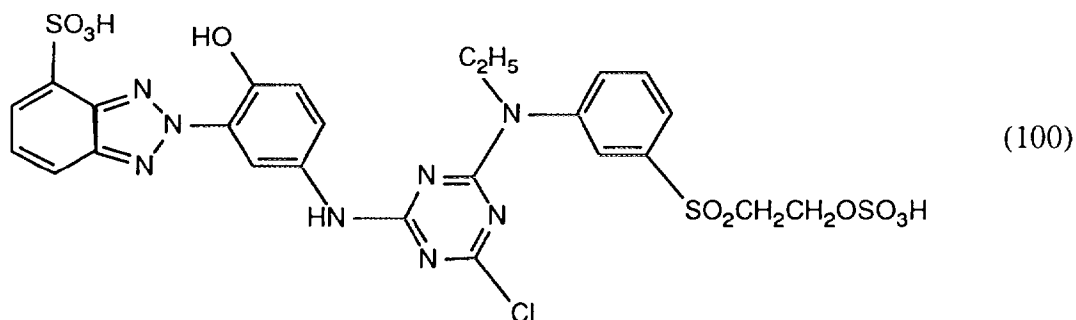
Die Bestimmung des Sonnenschutzfaktors kann z.B. nach der von B. L. Diffey und J. Robson in J. Soc. Cosmet. Chem. 40, 127-133 (May/June 1989) beschriebenen Methode erfolgen.

Die folgenden Beispiele veranschaulichen die Erfindung. Die Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben. Teile bedeuten Gewichtsteile und Prozente Gewichtsprozente, sofern nichts anderes vermerkt. Gewichtsteile stehen zu Volumenteilen im Verhältnis von Kilogramm zu Liter.

Beispiel 1:

In einem Jet-Färbeapparat werden bei einem Flottenverhältnis von 1:15 ein Muster von 100 g eines gebleichten Baumwolltrikot bei 60° C während 20 Minuten behandelt.

Die Flotte enthält 1 g der Verbindung der Formel



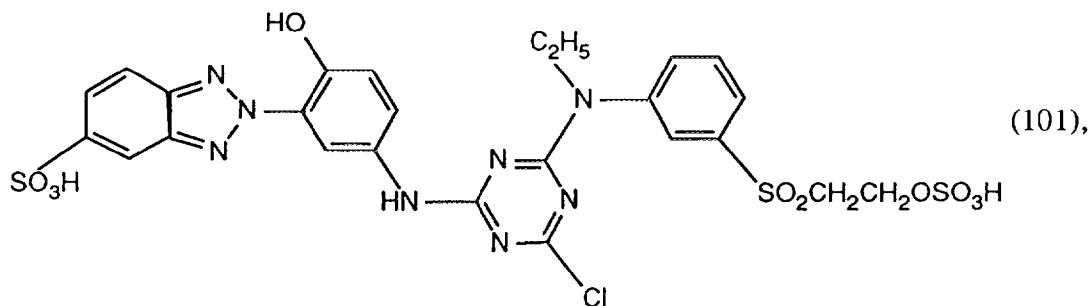
und 75 g Natriumsulfat.

Anschliessend werden der Flotte 30 g Natriumcarbonat zugegeben und das Baumwolltrikot wird bei 60° C weitere 60 Minuten behandelt. Dann wird das Fasermaterial der Flotte entnommen, mehrmals mit kaltem, warmen und heissem Wasser gewaschen und getrocknet.

Man erhält ein Baumwolltrikot mit einem ausgezeichneten Sonnenschutzfaktor.

Beispiel 2:

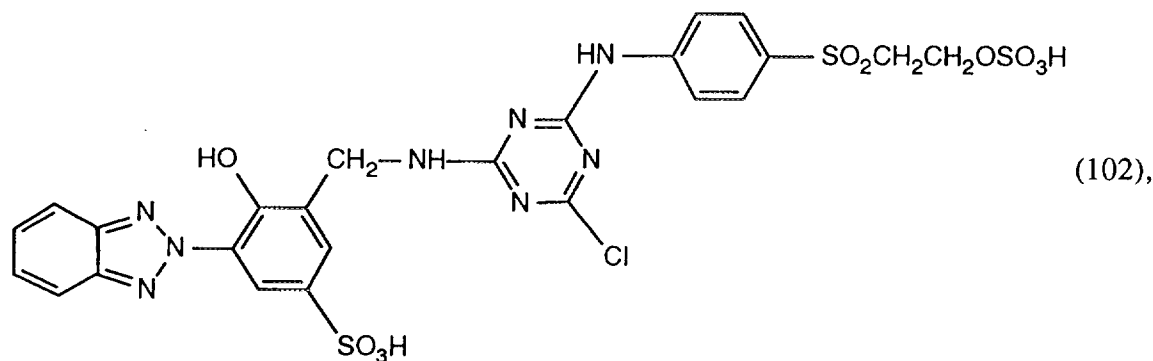
Verfährt man wie im Beispiel 1 beschrieben, verwendet aber anstelle von 1 g der Verbindung der Formel (100) 0,75 g der Verbindung der Formel



erhält man ein Baumwolltrikot mit einem ebenfalls ausgezeichneten Sonnenschutzfaktor.

Beispiel 3:

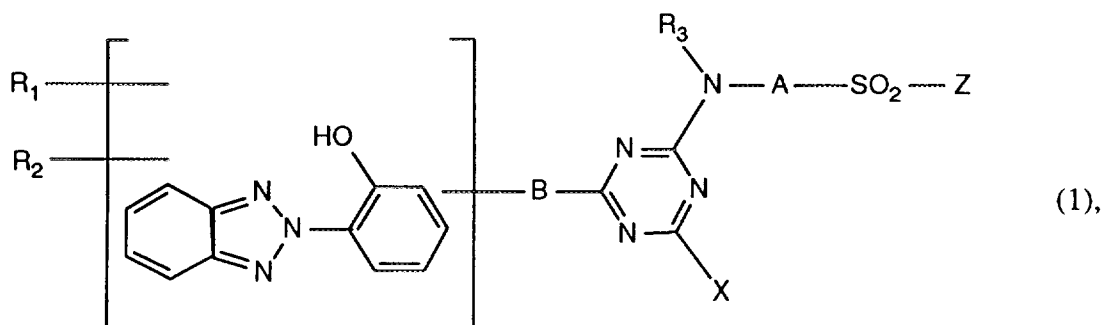
Verfährt man wie im Beispiel 1 beschrieben, verwendet aber anstelle der Verbindung der Formel (100) die gleiche Menge der Verbindung der Formel



erhält man ein Baumwolltrikot mit einem ebenfalls ausgezeichneten Sonnenschutzfaktor.

Patentansprüche

1. Verwendung der Verbindung der Formel



worin

R_1 und R_2 unabhängig voneinander Wasserstoff; C₁-C₄-Alkyl; C₁-C₄-Alkoxy; Halogen; Hydroxy; Nitro; Sulfo oder Carboxy sind;

R_3 Wasserstoff oder unsubstituiertes oder durch C₁-C₄-Alkoxy, Halogen, Hydroxy, Sulfo, Cyano, Carboxy, C₁-C₄-Alkoxycarbonyl, C₁-C₄-Alkylcarbonyloxy, Carbamoyl oder Sulfamoyl substituiertes C₁-C₄-Alkyl ist;

A unsubstituiertes oder durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen oder Sulfo substituiertes Phenylen; unsubstituiertes oder durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen oder Sulfo substituiertes Naphthylen oder unsubstituiertes oder durch Halogen, Hydroxy, Sulfato, Cyano, Carboxy, C₁-C₅-Alkoxycarbonyl, C₁-C₄-Alkanoyloxy oder Carbamoyl substituiertes C₁-C₁₂-Alkylen, wobei die Alkylkette ab C₂ durch Sauerstoff oder den Rest -NR', worin R' Wasserstoff oder, C₁-C₆-Alkyl bedeutet, unterbrochen und ab C₃ verzweigt sein kann, ist und R' zusammen mit der Alkylkette einen Ring bilden kann; B Sauerstoff; ein Rest -N(R₄)-, worin R₄ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl bedeutet, oder ein über das Stickstoffatom am Triazinrest gebundener Rest -(CH₂)_n-NH-, worin n eine Zahl von 1 bis 4 bedeutet, ist;

X Chlor; Fluor; unsubstituiertes oder durch Halogen, Sulfo, Carboxy, Carbamoyl oder unsubstituiertes oder durch Hydroxy oder Sulfo substituiertes C₁-C₄-Alkyl substituiertes Pyridyl; ein Rest -NR₅R₆, worin R₅ und R₆ unabhängig voneinander Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch C₁-C₄-Alkoxy, Chlor, Hydroxy, Sulfo, Sulfato, Carboxy, oder Phenyl substituiertes C₁-C₄-Alkyl, unsubstituiertes oder durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen, Sulfo oder Carboxy substituiertes Phenyl, unsubstituiertes oder durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Chlor, Hydroxy, Sulfo oder Carboxy substituiertes Naphthyl, oder unsubstituiertes oder im Phenylring durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Chlor oder Sulfo substituiertes Benzyl bedeuten; oder ein Rest -OR₇, worin R₇ Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch C₁-C₄-Alkoxy, Chlor, Hydroxy, Sulfo, Sulfato, Carboxy, oder Phenyl substituiertes C₁-C₄-Alkyl, unsubstituiertes oder durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen, Sulfo oder Carboxy substituiertes Phenyl, unsubstituiertes oder durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Chlor, Hydroxy, Sulfo oder Carboxy substituiertes Naphthyl, oder unsubstituiertes oder im Phenylring durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Chlor oder Sulfo substituiertes Benzyl bedeutet, ist; und Z β -Halogenethyl, β -Sulfatoethyl, β -Thiosulfatoethyl, β -Phosphatoethyl, β -Acetoxyethyl, oder Vinyl bedeutet, zur Erhöhung des Sonnenschutzfaktors von cellulosehaltigen Fasermaterialien.

2. Verwendung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel (1) verwendet, worin R_1 Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Methoxy, Ethoxy, Chlor, Hydroxy, Sulfo oder Carboxy ist.
3. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel (1) verwendet, worin R_2 Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Methoxy, Ethoxy, Chlor, Hydroxy, Sulfo oder Carboxy ist.
4. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel (1) verwendet, worin X der Rest -NR₅R₆ ist, wobei R₅ und R₆ unabhängig voneinander Wasserstoff; unsubstituiertes oder durch C₁-C₄-Alkoxy, Chlor, Hydroxy, Sulfo, Sulfato, Carboxy, oder Phenyl substituiertes C₁-C₄-Alkyl; unsubstituiertes oder durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen, Sulfo oder Carboxy substituiertes Phenyl; unsubstituiertes oder durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Chlor, Hydroxy, Sulfo oder Carboxy substituiertes Naphthyl oder unsubstituiertes oder im Phenylring durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Chlor oder Sulfo substituiertes Benzyl bedeuten.
5. Verwendung gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass R₅ Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sec. Butyl, β -Methoxyethyl, β -Hydroxyethyl, β -Sulfoethyl, β -Sulfatoethyl oder β -Carboxyethyl ist.

6. Verwendung gemäss Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass R_6 Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sec. Butyl, β -Methoxyethyl, β -Hydroxyethyl, β -Sulfoethyl, β -Sulfatoethyl oder β -Carboxyethyl ist.
- 5 7. Verwendung gemäss Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass R_5 Phenyl, 2-Sulfophenyl, 3-Sulfophenyl, 4-Sulfophenyl, 2,4-Disulfophenyl, 2,5-Disulfophenyl, 2-Carboxyphenyl, 3-Carboxyphenyl oder 4-Carboxyphenyl ist.
8. Verwendung gemäss Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass R_6 Phenyl, 2-Sulfophenyl, 3-Sulfophenyl, 4-Sulfophenyl, 2,4-Disulfophenyl, 2,5-Disulfophenyl, 2-Carboxyphenyl, 3-Carboxyphenyl oder 4-Carboxyphenyl ist.
- 10 9. Verwendung gemäss Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass R_5 2-Sulfo-1-naphthyl, 3-Sulfo-1-naphthyl, 4-Sulfo-1-naphthyl, 5-Sulfo-1-naphthyl, 6-Sulfo-1-naphthyl, 7-Sulfo-1-naphthyl, 8-Sulfo-1-naphthyl, 1-Sulfo-2-naphthyl, 5-Sulfo-2-naphthyl, 6-Sulfo-2-naphthyl, 7-Sulfo-2-naphthyl, 8-Sulfo-2-naphthyl, 1,5-Disulfo-2-naphthyl, 5,7-Disulfo-2-naphthyl, 6,8-Disulfo-2-naphthyl, 4,8-Disulfo-2-naphthyl, 4,7-Disulfo-2-naphthyl, 3,8-Disulfo-2-naphthyl, 4,6-Disulfo-2-naphthyl, 3,7-Disulfo-2-naphthyl, 3,6-Disulfo-2-naphthyl, 4,6,8-Trisulfo-1-naphthyl, 2,4,7-Trisulfo-1-naphthyl, 3,6,8-Trisulfo-1-naphthyl, 4,6,8-Trisulfo-2-naphthyl, 1,5,7-Trisulfo-2-naphthyl oder 3,6,8-Trisulfo-2-naphthyl ist.
- 15 10. Verwendung gemäss Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass R_6 2-Sulfo-1-naphthyl, 3-Sulfo-1-naphthyl, 4-Sulfo-1-naphthyl, 5-Sulfo-1-naphthyl, 6-Sulfo-1-naphthyl, 7-Sulfo-1-naphthyl, 8-Sulfo-1-naphthyl, 1-Sulfo-2-naphthyl, 5-Sulfo-2-naphthyl, 6-Sulfo-2-naphthyl, 7-Sulfo-2-naphthyl, 8-Sulfo-2-naphthyl, 1,5-Disulfo-2-naphthyl, 5,7-Disulfo-2-naphthyl, 6,8-Disulfo-2-naphthyl, 4,8-Disulfo-2-naphthyl, 4,7-Disulfo-2-naphthyl, 3,8-Disulfo-2-naphthyl, 4,6-Disulfo-2-naphthyl, 3,7-Disulfo-2-naphthyl, 3,6-Disulfo-2-naphthyl, 4,6,8-Trisulfo-1-naphthyl, 2,4,7-Trisulfo-1-naphthyl, 3,6,8-Trisulfo-1-naphthyl, 4,6,8-Trisulfo-2-naphthyl, 1,5,7-Trisulfo-2-naphthyl oder 3,6,8-Trisulfo-2-naphthyl ist.
- 20 11. Verwendung gemäss Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass R_5 Benzyl, 2-Sulfobenzyl, 3-Sulfobenzyl oder 4-Sulfobenzyl ist.
- 25 12. Verwendung gemäss Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass R_6 Benzyl, 2-Sulfobenzyl, 3-Sulfobenzyl oder 4-Sulfobenzyl ist.
- 30 13. Verwendung gemäss Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass einer der Substituenten R_5 und R_6 unsubstituiertes oder durch C_1 - C_4 -Alkoxy, Chlor, Hydroxy, Sulfo, Sulfato, Carboxy oder Phenyl substituiertes C_1 - C_4 -Alkyl; unsubstituiertes oder durch C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Halogen, Sulfo oder Carboxy substituiertes Phenyl; unsubstituiertes oder durch C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Chlor, Hydroxy, Sulfo oder Carboxy substituiertes Naphthyl oder unsubstituiertes oder im Phenylring durch C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Chlor oder Sulfo substituiertes Benzyl ist und der andere der beiden Substituenten R_5 und R_6 Wasserstoff, Methyl oder Ethyl ist.
- 35 14. Verwendung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel (1) verwendet, worin A unsubstituiertes oder durch C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Halogen oder Sulfo substituiertes Phenyl ist.
- 40 15. Verwendung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel (1) verwendet, worin A die Gruppe $-(CH_2)_a-NH-(CH_2)_b-$ ist, wobei a eine Zahl 1 bis 6 und b eine Zahl 1 bis 6 ist.
- 45 16. Verwendung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel (1) verwendet, worin Z den Rest $-CH_2CH_2OSO_3H$ bedeutet.
- 50 17. Verwendung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel (1) verwendet, worin X Pyridyl, 3-Methylpyridyl, 3- β -Hydroxyethylpyridyl, 4- β -Sulfoethylpyridyl, 4-Chlorpyridyl, 3-Sulfopyridyl, 2-Carboxypyridyl, 3,5-Dicarboxypyridyl oder 2-Carbamoylpyridyl, 3-Carbamoylpyridyl, 4-Carbamoylpyridyl, insbesondere 3-Carboxypyridyl und 4-Carboxypyridyl ist.
- 55 18. Verwendung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel (1) verwendet, worin B Sauerstoff oder $-NH-$ ist.
19. Verwendung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel (1) verwendet, worin R_1 Wasserstoff oder Sulfo, R_2 Wasserstoff, R_3 Wasserstoff oder Ethyl, A Phenyl, B ein Rest $-NH-$ oder $-CH_2-$

EP 0 708 197 A2

NH-, X Chlor, A die direkte Bindung und Z der Rest $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$ ist.

20. Verwendung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als cellulosehaltigen Fasermaterial Baumwolle verwendet.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55