

①9



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

①1

Veröffentlichungsnummer:

**0 245 204
A1**

①2

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

②1

Anmeldenummer: **87810272.2**

②2

Anmeldetag: **29.04.87**

⑤1

Int. Cl.⁴: **D 06 P 3/24**, D 06 P 1/62,
D 06 P 1/64, D 06 P 1/667,
D 06 P 5/02, D 06 M 13/50,
D 06 M 13/34, D 06 M 13/28,
D 06 M 13/10

③0

Priorität: **05.05.86 CH 1826/86**
18.12.86 CH 5057/86

⑦1

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

④3

Veröffentlichungstag der Anmeldung: **11.11.87**
Patentblatt 87/46

⑧4

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

⑦2

Erfinder: **Reinert, Gerhard, Weiherweg 1/7,**
CH-4123 Allschwil (CH)
Erfinder: **Burdeska, Kurt, Laufenburgerstrasse 30,**
CH-4058 Basel (CH)

⑤4

Verfahren zur fotochemischen Stabilisierung von ungefärbtem und gefärbtem Polyamidfasermaterial und dessen Mischungen mit anderen Fasern.

⑤7 Beschrieben werden ein Verfahren zur fotochemischen Stabilisierung von ungefärbtem und gefärbtem Polyamidfasermaterial oder dessen Mischungen mit anderen Fasermaterialien, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man das Fasermaterial mit einer Mischung aus A) einem organischen Kupferkomplex, B) einem Lichtschutzmittel und gewünschtenfalls (C) einem Antioxidant behandelt, ein Mittel zur Ausführung des Verfahrens sowie das damit behandelte Fasermaterial.

EP 0 245 204 A1

CIBA-GEIGY AG
Basel (Schweiz)

1-15861/1+2/+

Verfahren zur fotochemischen Stabilisierung von ungefärbtem und gefärbtem Polyamidfasermaterial und dessen Mischungen mit anderen Fasern

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur fotochemischen Stabilisierung von ungefärbtem und gefärbtem Polyamidfasermaterial und dessen Mischungen mit anderen Fasern durch Behandlung mit organischen Kupferkomplexen, Lichtschutzmitteln und Antioxidantien.

Die Verwendung von Kupfersalzen, wie z.B. Kupfersulfat, zur Verbesserung der Lichtechtheit von Färbungen auf Polyamidfasern mit Metallkomplexfarbstoffen ist allgemein bekannt; verwiesen wird auf den Artikel von I.B. HANES in ADR 69 (1980), 3, Seiten 19 und 20. Anorganische oder auch organische Kupfersalze haben jedoch vielfach den Nachteil, dass sie nur ungenügend und ungleichmässig auf die Polyamidfaser aufziehen und daher in hohen Konzentrationen verwendet werden müssen, um den gewünschten Effekt zu erzielen. Normalerweise können sie nur als Nachbehandlung und in Diskontinueverfahren eingesetzt werden.

In der EP-A 51 188 wird empfohlen, zur Verbesserung der Lichtechtheit von Polyamidfärbungen das Polyamidmaterial vor, während oder nach der Färbung mit einer Mischung aus Kupferkomplexen von Bisazomethinen und Lichtschutzmitteln zu behandeln.

Solche Lichtechtheitsverbesserer weisen jedoch eine unerwünschte Eigenfarbe und eine nicht ganz ausreichende Hydrolysen- und Säurestabilität auf, wie in der EP-A 113 856 des gleichen Anmelders zutreffend angegeben ist.

Aus der EP-A 162 811 und Textilveredlung 20 (1985), Nr. 11, Seiten 346-357 ist die Verwendung von nichtfärbenden, färbebadstabilen, faseraffinen Kupferkomplexverbindungen zur Licht- bzw. Licht-Wärmestabilisierung von Färbungen auf Polyamidfasern bekannt. Die damit erzielten Echtheits- und Eigenschaftsverbesserungen genügen zur Zeit den z.B. von der Autoindustrie gestellten Forderungen.

Es wurde nun gefunden, dass eine Mischung aus Kupferkomplexverbindungen, Lichtschutzmitteln und Antioxidantien eine weitere Verbesserung der Echtheiten und Eigenschaften wie Lichtechtheit und Reissfestigkeit erlauben.

Gegenstand vorliegender Erfindung ist somit ein Verfahren zur fotochemischen Stabilisierung von ungefärbtem und gefärbtem Polyamidfasermaterial oder dessen Mischungen mit anderen Fasermaterialien, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man das Fasermaterial mit einer Mischung aus

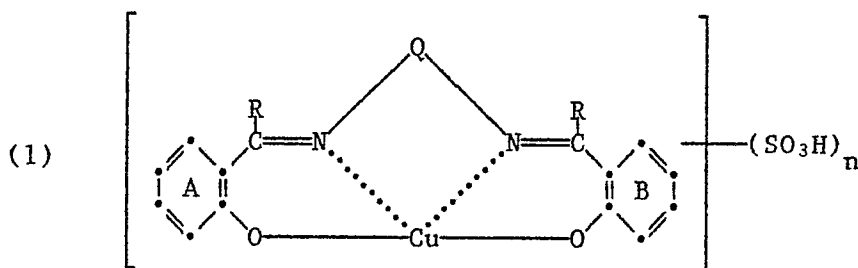
- A) einem organischen Kupferkomplex,
 - B) einem Lichtschutzmittel und gewünschtenfalls
 - C) einem Antioxidant
- behandelt.

Als Komponente A) kommen nicht färbende Kupferkomplexe von Bisazomethinen, Acylhydrazonen, Semicarbazonen oder Thiosemicarbazonen aromatischer Aldehyde oder Ketone oder Oximen in Betracht. Derartige Verbindungen haben eine ausgezeichnete Affinität zur Polyamidfaser-

material und wenn sie wasserlöslich-machende Gruppen aufweisen sind sie zudem gut wasserlöslich. Sie sind deshalb bereits in äusserst kleinen Mengen wirksam.

Unter Bisazomethinen aromatischer Aldehyde oder Ketone werden hier Schiff'sche Basen von aliphatischen oder aromatischen Diaminen verstanden, wobei die Aldehyde und Ketone in o-Stellung zum Formyl- bzw. Acylrest eine HO-Gruppe aufweisen. Die Bindung mit dem Metallatom erfolgt über diese beiden HO-Gruppen und die beiden Stickstoffatome im Bisazomethinteil. Es handelt sich demnach hier um vierzählige Liganden. Die Liganden können eine oder auch mehrere Sulfogruppen enthalten, die sich im Aldehyd- bzw. Ketonteil und/oder in der Bisazomethinbrücke befinden.

Zur Anwendung als Komponente A) gelangen bevorzugt Kupferkomplexe der Formel (1)



worin R für Wasserstoff oder einen gegebenenfalls substituierten Alkyl- oder Arylrest steht, Q einen gegebenenfalls substituierten Alkylen-, Cycloalkylen- oder Arylenrest und n 0, 1, 2 oder 3 bedeutet.

Die Benzolringe A und B können ebenfalls und zwar unabhängig voneinander substituiert sein.

Bezeichnet R einen gegebenenfalls substituierten Alkylrest, so kommt vorzugsweise ein C₁-C₈-Alkylrest, insbesondere ein C₁-C₄-Alkylrest in Betracht, der verzweigt oder unverzweigt und gegebenenfalls substituiert sein kann und zwar durch Halogen, wie Fluor, Chlor oder Brom, C₁-C₄-Alkoxy, wie Methoxy oder Aethoxy, durch einen Phenyl-

oder Carboxylrest, durch C_1 - C_4 -Alkoxycarbonyl, wie z.B. den Acetylrest oder durch Hydroxy oder eine mono- oder dialkylierte Aminogruppe. Darüberhinaus kommt auch der Cyclohexylrest in Frage, der ebenfalls substituiert sein kann, wie beispielsweise durch C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy.

Bedeutet R einen gegebenenfalls substituierten Arylrest, so kommt insbesondere ein Phenyl- oder Naphthylrest in Betracht, der substituiert sein kann durch C_1 - C_4 -Alkyl, wie Methyl, Aethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sek.-Butyl und tert.-Butyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, wie Methoxy, Aethoxy, Propoxy, Isopropoxy, Butoxy, Isobutoxy, sek.-Butoxy und tert.-Butoxy, Halogen, wie Fluor, Chlor und Brom, C_2 - C_5 -Alkanoylamino, wie Acetylamino, Propionylamino und Butyrylamino, Nitro, Cyano, Sulfo oder eine mono- oder dialkylierte Aminogruppe.

Bedeutet Q einen Alkylenrest, so handelt es sich vor allem um einen C_2 - C_4 -Alkylenrest, insbesondere eine $-CH_2-CH_2-$ Brücke. In Frage kommt aber auch eine durch Sauerstoff oder insbesondere durch Stickstoff unterbrochene C_2 - C_8 -Alkylenkette und zwar vor allem die $-(CH_2)_3-NH-(CH_2)_3-$ Brücke.

Bedeutet Q einen Arylenrest, so handelt es sich in erster Linie um einen Phenylenrest, insbesondere einen o-Phenylenrest. Dieser kann ebenfalls durch C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiert sein.

Bedeutet Q einen Cycloalkylenrest, so handelt es sich um einen cycloaliphatischen Rest mit 5-7 C-Atomen wie Cyclopentylen, Cyclohexylen oder Cycloheptylen.

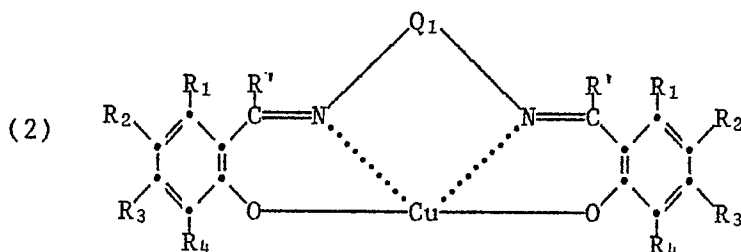
Als Substituenten für die Benzolringe A und B kommen in Frage: Halogen, wie Fluor, Chlor oder Brom, die Cyano- oder Nitrogruppe, Alkyl, Alkoxy, Hydroxy, Hydroxyalkyl, Alkoxyalkoxy, Alkoxyalkoxyalkoxy, Carboxymethoxy, Alkylamino, Dialkylamino, $-SO_2NH_2$, $-SO_2NHR_o$ oder $-SO_2N(R_o)_2$, wobei R_o Alkyl oder Alkoxyalkyl ist und wobei unter

Alkyl und Alkoxy jeweils Reste mit 1-4 C-Atomen zu verstehen sind, oder einen aus zueinander orthoständigen Resten, zusammen mit den C-Atomen an die sie gebunden sind, gebildeten Benzolrest.

Die Sulfogruppe(n), die sich in den Benzolringen A und/oder B und/oder im Brückenglied Q befinden, falls dieses einen Arylenrest bezeichnet, liegen bevorzugt als Alkalimetallsalz, insbesondere als Natriumsalz oder auch als Aminsatz vor.

Insbesondere gelangen im vorliegenden Verfahren die Kupferkomplexe der Formel (1) zur Anwendung, worin R Wasserstoff bedeutet, Q die Aethylen- oder o-Phenylenebrücke bezeichnet und $n = 0$ oder 2 ist, wobei sich die beiden Sulfogruppen in den Benzolringen A und B befinden und hier vor allem die Komplexe, bei denen die Sulfogruppen jeweils p-ständig zum Sauerstoff angeordnet sind.

Bei den Kupferkomplexen der Formel (1) haben eine besondere Bedeutung die Bisazomethinkomplexe der Formel (2)



worin

R' Wasserstoff oder C₁-C₃-Alkyl

R₁, R₂, R₃ und R₄ je Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Hydroxyalkyl, Alkyl, Alkoxy, Alkoxyalkoxy, Alkoxyalkoxyalkoxy, Carboxymethoxy, Alkylamino, Dialkylamino, -SO₂NH₂, -SO₂NHR₀ oder -SO₂N(R₀)₂ bedeuten, wobei R₀ Alkyl oder Alkoxyalkyl ist und wobei unter Alkyl oder Alkoxy jeweils Gruppen mit 1-4 C-Atomen zu verstehen sind, oder

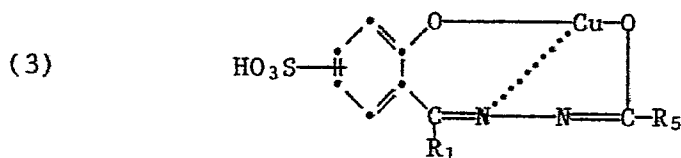
R₁ und R₂ oder R₂ und R₃ oder R₃ und R₄ zusammen mit den C-Atomen, an die sie gebunden sind, einen Benzolrest bilden, und

Q₁ einen C₂-C₄-Alkylenrest, einen durch Sauerstoff oder Stickstoff unterbrochenen C₂-C₈-Alkylenrest, einen Phenylenrest oder die Brücke $\begin{array}{c} \text{---CH---CH---} \\ | \quad | \\ \text{X} \quad \text{Y} \end{array}$ bedeuten, worin

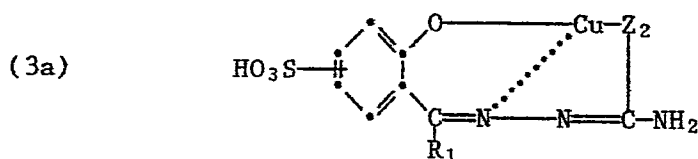
X und Y je C₁-C₄-Alkyl oder einen aromatischen Rest sind oder X und Y zusammen mit den C-Atomen, an die sie gebunden sind, einen cycloaliphatischen Rest mit 5-7 C-Atomen bilden.

Als durch X und Y zusammen mit den C-Atomen, an die sie gebunden sind, gebildete cycloaliphatische Reste, handelt es sich um Cyclopentyl-, Cyclohexyl- oder Cycloheptylreste.

Bei Kupferkomplexen von Acylhydrazonen aromatischer Aldehyde und Ketone als Komponente A) handelt es sich in erster Linie um die Komplexe der Formel (3)



worin R₁ und R₅ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen gegebenenfalls substituierten Alkyl- oder Arylrest stehen, und bei Kupferkomplexen von Semicarbazonen bzw. Thiosemicarbazonen als Komponente A) handelt es sich in erster Linie um die Komplexe der Formel (3a)



worin R₁ die unter Formel (3) angegebene Bedeutung hat und Z₂ für Sauerstoff oder Schwefel steht.

Bedeutung in den Formeln (3) und (3a) R₁ und/oder R₅ einen Alkylrest, so kann dieser verzweigt oder unverzweigt sein und hat eine Kettenlänge von vorzugsweise 1 bis 8, insbesondere 1 bis 4 C-Atomen. Als Substituenten kommen in Frage Halogen, wie Fluor, Chlor oder Brom,

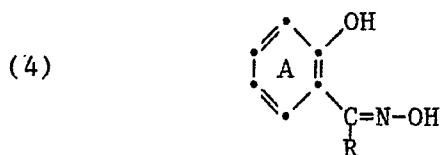
C₁-C₄-Alkoxy, wie Methoxy oder Aethoxy, ferner Phenyl oder Carboxyl, C₁-C₄-Alkoxycarbonyl, wie z.B. Acetyl oder Hydroxy, Mono- oder Dialkylamino.

Bedeutet in den Formeln (3) und (3a) R₁ und/oder R₅ einen gegebenenfalls substituierten Arylrest, so kommt insbesondere ein Phenyl- oder Naphthylrest in Betracht, der substituiert sein kann durch C₁-C₄-Alkyl, wie Methyl, Aethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sek.-Butyl und tert.-Butyl, C₁-C₄-Alkoxy, wie Methoxy, Aethoxy, Propoxy, Isopropoxy, Butoxy, Isobutoxy, sek.-Butoxy und tert.-Butoxy, Halogen, wie Fluor, Chlor und Brom, C₂-C₅-Alkanoylamino, wie Acetylamino, Propionylamino und Butyrylamino, Nitro, Cyano, Sulfo oder eine mono- oder dialkylierte Aminogruppe.

Bevorzugt gelangen solche Komplexe der Formel (3) zur Anwendung, in denen R₁ Wasserstoff und R₅ Wasserstoff, Methyl oder insbesondere den Phenylrest bedeutet vor allem die Komplexe, bei denen sich die Sulfogruppe wiederum in p-Stellung zum Sauerstoff befindet.

Die Komplexe der Formel (1), (3) und (3a) werden bevorzugt in neutraler Form, d.h. als Alkalisalz, insbesondere Natriumsalz oder Aminsalz verwendet.

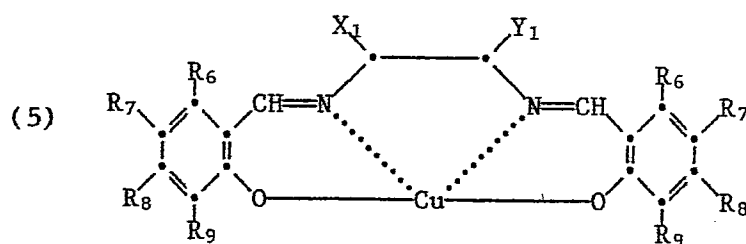
Bei Kupferkomplexen von Oximen als Komponente A) handelt es sich hauptsächlich um Kupferverbindungen von Phenolen der Formel (4)



worin R = H, OH, Alkyl oder Cycloalkyl bedeutet und in der der Ring A gegebenenfalls weiter substituiert sein kann, wie z.B. Kupferverbindungen des Salicylaldoxims und der Salicylhydroxamsäure.

Geeignete Alkylreste sind solche mit 1 bis 4 C-Atomen. Geeignete Cycloalkylreste sind Cyclohexyl- und Methylcyclohexylreste. Geeignete Substituenten im Ring A sind Methyl, Methoxy oder Chlor. Vorzugsweise ist dieser Ring jedoch unsubstituiert.

Bevorzugte Kupferkomplexe der Formel (2) sind solche, welche der Formel (5) entsprechen



worin

R₆, R₇, R₈ und R₉ je Wasserstoff, Hydroxy, Chlor, Brom, Methyl, tert. Butyl, Methoxy, Methoxyethoxy, Ethoxyethoxyethoxy oder Diäthylamino, und R₇ zusätzlich auch Sulfo,

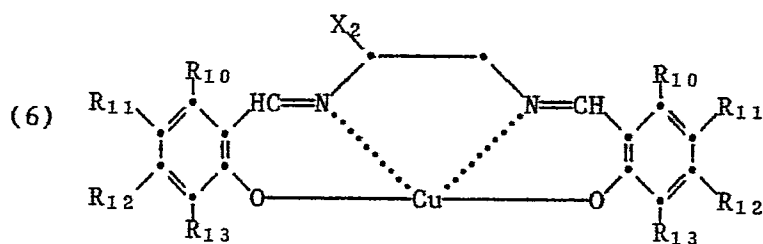
X₁ Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Phenyl und

Y₁ Wasserstoff bedeuten

oder R₆ und R₇ zusammen einen ankondensierten Benzolrest oder X₁ und

Y₁ zusammen einen Cyclohexylenrest bilden.

Von besonderem Interesse sind Kupferkomplexe der Formel (6)



worin

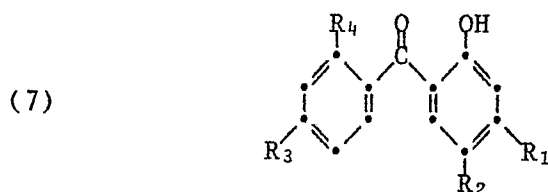
R₁₀, R₁₁ und R₁₃ je Wasserstoff, Chlor, Brom, Methyl oder Methoxy und R₁₁ zusätzlich auch Sulfo bedeuten oder R₁₀ und R₁₁ zusammen einen ankondensierten Benzolring bilden, R₁₂ Wasserstoff oder Hydroxy und X₂ Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Phenyl ist.

Verbindungen der Formel (6) von besonderem Interesse, sind solche, worin R_{10} , R_{11} , R_{12} , R_{13} und X_2 Wasserstoff bedeuten.

Als Komponente B) können alle jene Verbindungen genannt werden, die auch als UV-Absorber bekannt sind und z.B. in Kirk-Othmer 23, 615-627; A.F. Strobel, ADR, 50, (1961), 583-588; 51 (1962) 99-104 R. Gächter und H. Müller, Taschenbuch der Kunststoff-Additive, Carl Hanser Verlag, München S. 101-198 (1983) und in der US-A-4 511 596 beschrieben sind.

Als Komponente B) können z.B. folgende Verbindungen eingesetzt werden:

a) 2-Hydroxybenzophenone der Formel (7)



worin

R_1 Wasserstoff, Hydroxy, C_1 - C_{14} -Alkoxy oder Phenoxy,

R_2 Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl oder Sulfo,

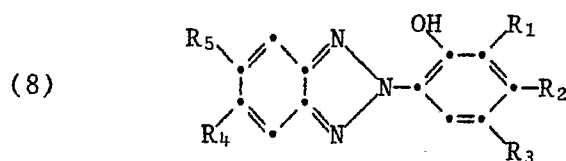
R_3 Wasserstoff, Hydroxy oder C_1 - C_4 -Alkoxy und

R_4 Wasserstoff, Hydroxy oder Carboxy

bedeuten,

wie z.B. das 4-Hydroxy-, 4-Methoxy-, 4-Octyloxy-, 4-Decyloxy-, 4-Dodecyloxy-, 4-Methoxy-2'-carboxy-, 4,2',4'-Trihydroxy-, 4,4'-Dimethoxy-2'-hydroxy-, 4-Methoxy-5-sulfo-, 2'-Hydroxy-4,4'-dimethoxy-5-sulfo-, 4-Benzoyloxy- und 5-Chlor-Derivat;

b) 2-(2'-Hydroxyphenyl)-benzotriazole der Formel (8)



worin

R₁ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, Chlor, C₅-C₆-Cycloalkyl,
C₇-C₉-Phenylalkyl oder Sulfo

R₂ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Chlor, Hydroxy oder
Sulfo,

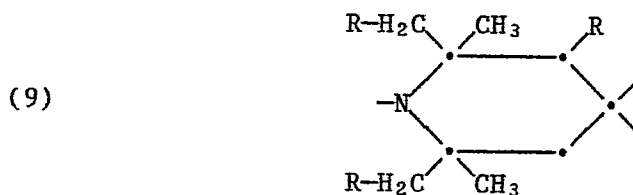
R₃ C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Phenyl, (C₁-C₈-Alkyl)-phenyl,
C₅-C₆-Cycloalkyl, C₂-C₉-Alkoxycarbonyl, Chlor, Carboxyethyl oder
C₇-C₉-Phenylalkyl oder Sulfo,

R₄ Wasserstoff, Chlor, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₂-C₉-Alkoxy-car-
bonyl, Carboxy oder Sulfo und

R₅ Wasserstoff oder Chlor

bedeuten, wobei die Carboxy- und Sulforeste auch als Salze, z.B. Alkalimetall-, Erdalkalimetall-, Ammonium- oder Aminsalze vorliegen können. Beispiele von Verbindungen der Formel (8) sind das 5'-Methyl-, 3',5'-Di-tert.butyl-, 5'-tert.Butyl-, 5'-(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)-, 5-Chlor-3',5'-di-tert.butyl-, 5-Chlor-3'-tert.butyl-5'-methyl-, 3'-sec.Butyl-5'-tert.butyl-, 4'-Octyloxy-, 3',5'-Di-tert.amyl- und 3',5'-Bis-(α,α -dimethylbenzyl)-Derivat sowie das Natriumsalz der 2-(2'-Hydroxy-3'-tert.butyl-5'-methylphenyl)-5-(2H)-benzotriazolsulfonsäure und der 3-tert.-Butyl-4-hydroxy-5-[benzotriazol-(2)-yl]-benzolsulfonsäure.

c) Verbindungen aus der Klasse der sterisch gehinderten Amine wie z.B. ein 2,2,6,6-Tetraalkylpiperidinderivat, welches in seinem Molekül mindestens eine Gruppe der Formel (9)



enthält, worin R Wasserstoff oder Methyl bedeutet.

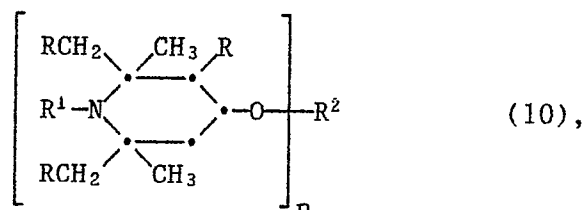
Das Lichtschutzmittel kann eine oder mehrere solcher Gruppen der Formel (9) enthalten, beispielsweise kann es sich um eine Mono-, Bis-, Tris-, Tetra- oder Oligo-piperidinverbindung handeln. Bevor-

zugt sind Piperidinderivate, die eine oder mehrere Gruppen der Formel (9) enthalten, worin R Wasserstoff ist, sowie solche, deren Ringstickstoff kein Wasserstoffatom trägt.

Die meisten dieser Piperidin-Lichtschutzmittel tragen polare Substituenten in der 4-Stellung des Piperidinringes.

Von Bedeutung sind insbesondere die folgenden Klassen von Piperidinverbindungen.

aa) Verbindungen der Formel (10)



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

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

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

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

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

R¹ ist als C₃-C₈ Alkynyl bevorzugt Propargyl.

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

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

Bedeutet R^2 einen einwertigen Rest einer Carbonsäure, so stellt es beispielsweise einen Essigsäure-, Capronsäure-, Stearinsäure-, Acrylsäure-, Methacrylsäure-, Benzoe- oder β -(3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxy-phenyl)-propionsäurerest dar.

Bedeutet R^2 einen zweiwertigen Rest einer Dicarbonsäure, so stellt es beispielsweise einen Malonsäure-, Adipinsäure-, Korksäure-, Sebacinsäure-, Maleinsäure-, Phthalsäure-, Dibutylmalonsäure-, Dibenzylmalonsäure-, Butyl-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl)-malonsäure- oder Bicycloheptendicarbonsäurerest dar.

Stellt R^2 einen dreiwertigen Rest einer Tricarbonsäure dar, so bedeutet es z.B. einen Trimellitsäure- oder einen Nitrilotriessigsäurerest.

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

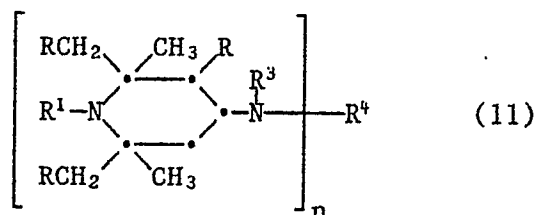
Bedeutet R^2 einen zweiwertigen Rest einer Dicarbaminsäure, so stellt es beispielsweise einen Hexamethyldicarbaminsäure- oder einen 2,4-Toluylen-dicarbaminsäurerest dar.

Beispiele für Tetraalkylpiperidin-Verbindungen dieser Klasse sind folgende Verbindungen:

- 1) 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin
- 2) 1-Allyl-4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin
- 3) 1-Benzyl-4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin
- 4) 1-(4-tert.-Butyl-2-butenyl)-4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin
- 5) 4-Stearoyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin
- 6) 1-Ethyl-4-salicyloyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin
- 7) 4-Methacryloyloxy-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin
- 8) 1,2,2,6,6-Pentamethylpiperidin-4-yl- β -(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat

- 9) Di-(1-benzyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-maleinat
- 10) Di-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-adipat
- 11) Di-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-sebacat
- 12) Di-(1,2,3,6-tetramethyl-2,6-diethyl-piperidin-4-yl)-sebacat
- 13) Di-(1-allyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-phthalat
- 14) 1-Propargyl-4- β -cyanoethoxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin
- 15) 1-Acetyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl-acetat
- 16) Trimellithsäure-tri-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-ester
- 17) 1-Acryloyl-4-benzyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin
- 18) Dibutyl-malonsäure-di-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin-4-yl)-ester
- 19) Butyl-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl)-malonsäure-di-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin-4-yl)-ester
- 20) Dibenzyl-malonsäure-di-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin-4-yl)-ester
- 21) Dibenzyl-malonsäure-di-(1,2,3,6-tetramethyl-2,6-diethyl-piperidin-4-yl)ester
- 22) Hexan-1',6'-bis-(4-carbamoyloxy-1-n-butyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin)
- 23) Toluol-2',4'-bis-(4-carbamoyloxy-1-n-propyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin)
- 24) Dimethyl-bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-oxy)-silan
- 25) Phenyl-tris-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-oxy)-silan
- 26) Tris-(1-propyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-phosphit
- 27) Tris-(1-propyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)phosphat
- 28) Phenyl-[bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin-4-yl)]-phosphonat
- 29) Di-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin-4-yl)-sebacat
- 30) 4-Hydroxy-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin
- 31) 4-Hydroxy-N-hydroxyethyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin
- 32) 4-Hydroxy-N-(2-hydroxypropyl)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin
- 33) 1-Glycidyl-4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin

bb) Verbindungen der Formel (11)



worin n die Zahl 1 oder 2 bedeutet, R und R¹ die unter aa) angegebene Bedeutung haben, R³ Wasserstoff, C₁-C₁₂ Alkyl, C₂-C₅ Hydroxyalkyl, C₅-C₇ Cycloalkyl, C₇-C₈ Aralkyl, C₂-C₁₈ Alkanoyl, C₃-C₅ Alkenoyl oder Benzoyl ist und R⁴ wenn n 1 ist, Wasserstoff, C₁-C₁₈ Alkyl, C₃-C₈ Alkenyl, C₅-C₇ Cycloalkyl, mit einer Hydroxy-, Cyano-, Alkoxycarbonyl- oder Carbamidgruppe substituiertes C₁-C₄ Alkyl, Glycidyl, eine Gruppe der Formel -CH₂-CH(OH)-Z oder der Formel -CONH-Z ist, worin Z Wasserstoff, Methyl oder Phenyl bedeutet; wenn n 2 ist, C₂-C₁₂ Alkylen, C₆-C₁₂ Arylen, Xylylen, eine -CH₂-CH(OH)-CH₂-Gruppe oder eine Gruppe -CH₂-CH(OH)-CH₂-O-D-O- bedeutet, worin D C₂-C₁₀ Alkylen, C₆-C₁₅ Arylen, C₆-C₁₂ Cycloalkylen ist, oder vorausgesetzt, dass R³ nicht Alkanoyl, Alkenoyl oder Benzoyl bedeutet, R⁴ auch einen zweiwertigen Rest einer aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäure oder Dicarbaminsäure oder auch die Gruppe -CO- bedeuten kann, oder R³ und R⁴ zusammen, wenn n 1 ist, den zweiwertigen Rest einer aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen 1,2- oder 1,3-Dicarbonsäure bedeuten können.

Stellen etwaige Substituenten C₁-C₁₂- oder C₁-C₁₈Alkyl dar, so haben sie die bereits unter aa) angegebene Bedeutung.

Bedeuteten etwaige Substituenten C₅-C₇ Cycloalkyl, so stellen sie insbesondere Cyclohexyl dar.

Als C₇-C₈ Aralkyl ist R³ insbesondere Phenylethyl oder vor allem Benzyl. Als C₂-C₅Hydroxyalkyl ist R³ insbesondere 2-Hydroxyethyl oder 2-Hydroxypropyl.

R³ ist als C₂-C₁₈ Alkanoyl beispielsweise Propionyl, Butyryl, Octanoyl, Dodecanoyl, Hexadecanoyl, Octadecanoyl, aber bevorzugt Acetyl und als C₃-C₅ Alkenoyl insbesondere Acryloyl.

Bedeutet R⁴ C₂-C₈ Alkenyl, dann handelt es sich z.B. um Allyl, Methallyl, 2-Butenyl, 2-Pentenyl, 2-Hexenyl oder 2-Octenyl.

R⁴ als mit einer Hydroxy-, Cyano-, Alkoxy-carbonyl- oder Carbamidgruppe substituiertes C₁-C₄-Alkyl kann z.B. 2-Hydroxyethyl, 2-Hydroxypropyl, 2-Cyanethyl, Methoxycarbonylmethyl, 2-Ethoxycarbonyl-ethyl, 2-Aminocarbonylpropyl oder 2-(Dimethylaminocarbonyl)-ethyl sein.

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

Bedeutet etwaige Substituenten C₆-C₁₅-Arylen, so stellen sie z.B. o-, m- oder p-Phenylen, 1,4-Naphthylen oder 4,4'-Diphenylen dar.

Als C₆-C₁₂ Cycloalkylen ist D insbesondere Cyclohexylen.

Beispiele für Tetraalkylpiperidin-Verbindungen dieser Klasse sind folgende Verbindungen:

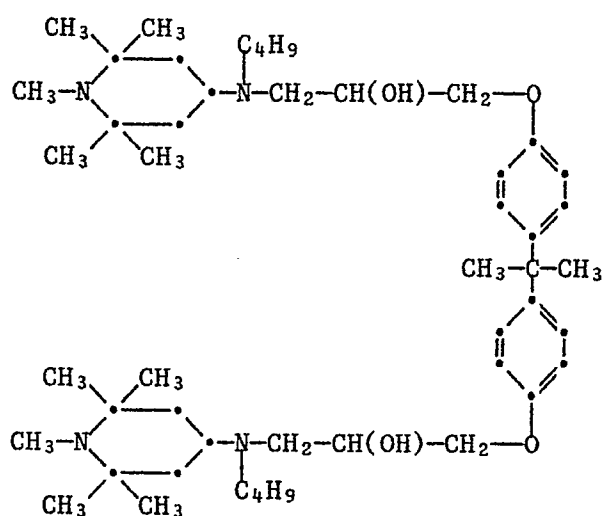
- 34) N,N'-Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-hexamethylen-1,6-diamin
- 35) N,N'-Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-hexamethylen-1,6-diacetamid
- 36) 1-Acetyl-4-(N-cyclohexylacetamido)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin
- 37) 4-Benzoylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin

38) N,N'-Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-N,N'-dibutyl-adipamid

39) N,N'-Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-N,N'-dicyclohexyl-2-hydroxypropylen-1,3-diamin

40) N,N'-Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-p-xylylen-diamin

41) Die Verbindung der Formel

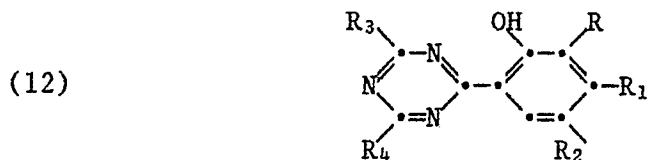


42) 4-(Bis-2-hydroxyethyl-amino)-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin

43) 4-(3-Methyl-4-hydroxy-5-tert.-butyl-benzoesäureamido)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin und

44) 4-Methacrylamido-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin;

d) 2-(2'-Hydroxyphenyl)-s-triazine der Formel (12)

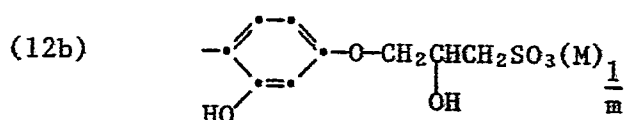


worin R Wasserstoff, Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder Sulfo, R₁ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Hydroxy, R₂ Wasserstoff oder Sulfo und R₃ und R₄ unabhängig voneinander C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₅-C₆-Cycloalkyl, Phenyl oder durch C₁-C₄-Alkyl und Hydroxy substituiertes Phenyl bedeuten, wobei die Sulfogruppen in freier Form oder in Salzform, z.B. Alkalimetall-, Erdalkalimetall-, Ammonium- oder Aminsalze vorliegen können. Beispiele von Verbindungen der Formel (12) sind das 2-(2',4'-Dihydroxyphenyl)-4,6-diphenyl-s-triazin, 2-(2'-Hydroxy-4'-methoxyphenyl)-4,6-diphenyl-s-triazin, 2-(2'-Hydroxy-5'-methylphenyl)-4,6-diphenyl-s-triazin, 2,4-Bis-(2'-hydroxy-3'-methylphenyl)-6-ethyl-s-triazin, 2,4-Bis-(2'-hydroxyphenyl)-6-methoxy-s-triazin, 2,4-Bis-cyclohexyl-6-(2'-hydroxy-4'-methoxyphenyl)-s-triazin und 2-(2'-Hydroxy-4'-methoxy-5'-sulfophenyl)-4,6-diphenyl-s-triazin; (vergl. z.B. WO-A-86/03528)

e) s-Triazinverbindungen der Formel



worin mindestens einer der Substituenten R₁, R₂ und R₃ ein Rest der Formel

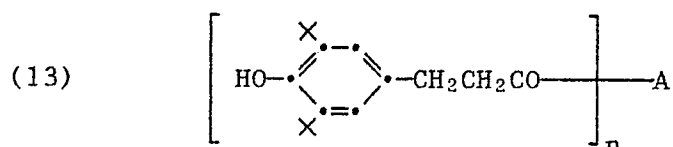


ist, worin M Natrium, Kalium, Calcium, Magnesium, Ammonium oder Tetra-C₁-C₄-alkylammonium und m 1 oder 2 ist, und der übrige Substituent bzw. die übrigen Substituenten unabhängig voneinander C₁-C₁₂-Alkyl, Phenyl, durch Sauerstoff, Schwefel, Imino oder C₁-C₄-Alkyl-imino an den Triazinylrest gebundenes C₁-C₁₂-Alkyl oder Phenyl ist, wie z.B. das Kaliumsalz der Verbindung der Formel (12a), worin R₁ Phenyl und R₂ und R₃ je der Rest der Formel (12b) bedeuten oder

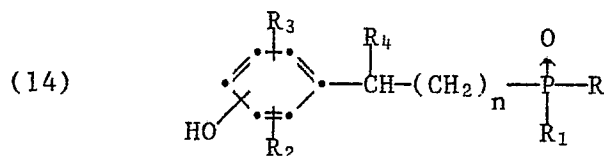
das Natriumsalz der Verbindung der Formel (12a), worin R_1 p-Chlor-phenyl und R_2 und R_3 je den Rest der Formel (12b) bedeuten. Weitere Verbindungen sind in EP-A-165608 beschrieben.

Als Komponente C) können die Verbindungen eingesetzt werden, welche z.B. in Kirk-Othmer (3.), 3, Seiten 132-135 oder in R. Gächter und H. Müller, Taschenbuch der Kunststoff-Additive, Carl Hanser Verlag, München, Seiten 4-78 (1983) beschrieben sind.

Als Komponente C) kommen in Betracht, sterisch gehinderte Phenole z.B. Hydroxyphenylpropionate der Formel (13)



worin n eine ganze Zahl von 1 bis 4 und A C_1 - C_{24} -Alkoxy, ein Brückenglied $-\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{O}-$, $-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}-$, $-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}-$, $-\text{HN}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-$ oder $-\text{O}(\text{CH}_2)_2-\text{S}-(\text{CH}_2)_2\text{O}-$ oder den Rest $-(\text{CH}_2\text{O})_4-\text{C}$ bedeuten, wie z.B. die Ester der 3-(3',5'-Di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure mit Methanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, Diethylenglycol, Triethylenglycol oder Pentaerythrit oder die Diamide der 3-(3',5'-Di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure mit Ethylen-, Trimethylen- oder Hexamethylen-diamin und Phenylalkylphosphonate der Formel (14)



worin R Hydroxy, Phenyl, Phenoxy, C_1 - C_{18} -Alkylphenoxy, C_1 - C_{24} -Alkylthio oder C_1 - C_{24} -Alkoxy, R_1 Phenoxy, C_1 - C_{18} -Alkylphenoxy, C_1 - C_{24} -Alkylthio oder C_1 - C_{24} -Alkoxy, R_2 und R_3 unabhängig voneinander C_1 - C_{18} -, vorzugsweise C_1 - C_6 -Alkyl und besonders tert.-Butyl in 3- und 5-Stellung, R_4 Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl und n 0, 1, 2 oder 3, vorzugsweise 0 oder 1 bedeuten, wie z.B. Di-n-octadecyl-3-tert.-butyl-4-hydroxy-5-methylbenzyl-phosphonat, Di-n-octadecyl-1-(3',5'-

di-tert.-butyl-4'-hydroxyphenyl)-ethan-phosphonat, Di-n-octadecyl-3,5-di-tert.-butyl-2-hydroxybenzyl-phosphonat, Di-n-dodecyl-2-(3',5'-di-tert.-butyl-4'-hydroxyphenyl)-ethan-phosphonat, Diethyl-3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat, Dimethyl-3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl-phosphonat, Di-p-tert.-octylphenyl-3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl-phosphonat, O-n-Butyl-3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl-phosphonsäure, Di-n-butyl-3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl-phosphonat und O-Ethyl-3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl-phosphonsäure.

Die oben angegebenen als Komponente A), B) und C) verwendbaren Verbindungen sind bekannt und können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden.

Die Verbindungen der Formeln (1) bis (6) sind z.B. aus den EP-A 51 188, 113 856 und 162 811 bekannt und können nach bekannten Verfahren hergestellt werden.

Die Verbindungen der Formeln (7) und (8) können nach an sich bekannten Verfahren, wie sie z.B. in US-A-3 403 183 bzw. US-A-4 127 586 beschrieben sind, hergestellt werden. Verbindungen der Formel (8), worin R_1 , R_2 , R_3 und/oder R_4 Sulfo bedeuten, können nach dem in der EP-A-112120 beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

Verbindungen der Formel (8), worin R_1 , C_1-C_{12} -, vorzugsweise C_1-C_4 -Alkyl und R_3 Sulfo bedeuten, können auch dadurch hergestellt werden, indem man die entsprechende Verbindung, in der R_3 C_1-C_{12} -, vorzugsweise C_1-C_4 -Alkyl ist, mit Oleum, vorzugsweise 25%igem Oleum, bei Temperaturen zwischen 10 und 30°C sulfoniert und das erhaltende Produkt auf pH 7 neutralisiert.

Die Herstellung der Verbindungen aus der Klasse der sterisch gehinderten Amine der Formeln (9) bis (11) ist z.B. in den US-A-3 640 928, 3 840 494 und 3 993 655 beschrieben.

Die Verbindungen der Formel (12) können nach an sich bekannter Weise hergestellt werden, z.B. nach den in Helv. 55, 1566-1595 (1972) und in der WO 86/03528 beschriebenen Verfahren.

Die Herstellung von Verbindungen der Formel (13) kann in an sich bekannter Weise erfolgen, wie z.B. in GB-A-1 103 144 beschrieben.

Die Verbindungen der Formel (14) können nach an sich bekannter Weise hergestellt werden, z.B. nach den in US-A-3 268 630 beschriebenen Verfahren.

Die erfindungsgemässen Mittel werden zweckmässigerweise aus wässrigem Bad appliziert, wobei diese vorteilhaft in einer Menge eingesetzt werden, dass auf 1 g Polyamid 5 bis 200 µg, insbesondere 10 bis 100 µg Kupfermetall kommen. Sie enthalten daher a) 0,005 bis 0,2 Gew.% eines organischen Kupferkomplexes, b) 0,05 bis 3, vorzugsweise 0,1 bis 1 Gew.% eines Lichtschutzmittels und gegebenenfalls c) 0,05 bis 3, vorzugsweise 0,1 bis 1 Gew.% eines Antioxidants.

Die erfindungsgemässen Mittel, die auch Gegenstand vorliegender Erfindung sind, werden zur Stabilisierung von gefärbtem Material, vor, während oder nach dem Färben eingesetzt. Zweckmässigerweise wird das Mittel direkt dem Färbebad zugesetzt. Die Färbung erfolgt kontinuierlich oder diskontinuierlich.

Die erfindungsgemässen Mittel werden zweckmässig - sofern nicht wasserlöslich - als fein verteilte Dispersionen eingesetzt, die durch Mahlen in Gegenwart üblicher Dispergiermittel erhalten werden.

Unter Polyamidmaterial wird synthetisches Polyamid, wie z.B. Polyamid-6, Polyamid-6,6 oder auch Polyamid-12, 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 Polyamidmaterial in den verschiedensten Verarbeitungsformen vorliegen, wie z.B. als Faser, Garn, Gewebe oder Gewirke.

Vor allem Polyamidmaterial, das Licht und Hitze ausgesetzt wird und z.B. als Autopolsterstoff oder Teppiche vorliegt, eignet sich besonders gut dazu, nach dem vorliegenden Verfahren behandelt zu werden.

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

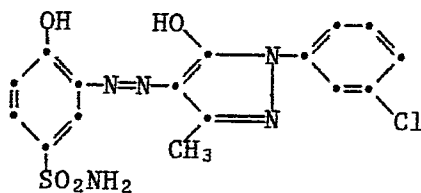
Die folgenden Beispiele dienen der Veranschaulichung der Erfindung. Teile bedeuten Gewichtsteile und Prozente Gewichtsprozente. Die Prozentangaben betreffend die Zusätze der einzelnen Behandlungs- bzw. Färbebäder beziehen sich, wenn nicht anders vermerkt, auf das Fasermaterial.

Beispiel 1: Verbesserung der Fotostabilität und der Lichtechtheit einer Oliv-Färbung.

Vier Garnstränge à 10 g aus Polyamid-66-Stapelgarn werden in einem Färbeapparat mit Flotten (Flottenverhältnis 1:20) behandelt, die generell 1 g/l Ammonsulfat (pH 6,5) und folgende Farbstoffe (auf das Garn berechnet) enthalten

0,05 %

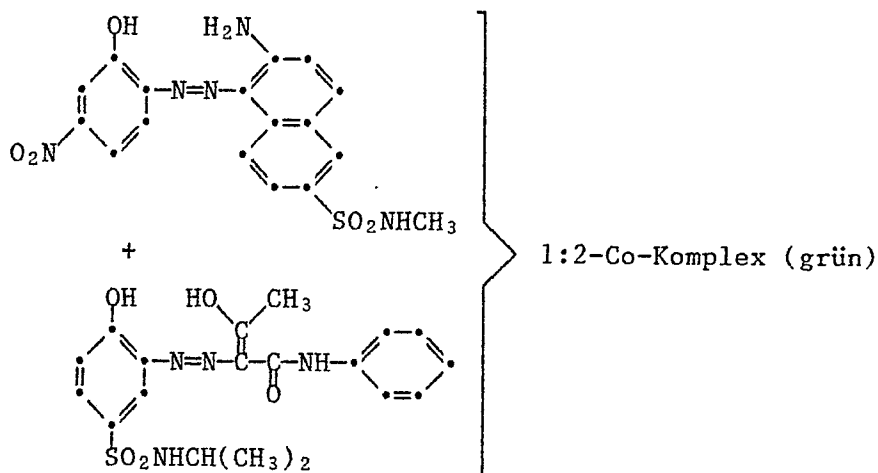
Farbstoff 1



1:2-Co-Komplex (gelb)

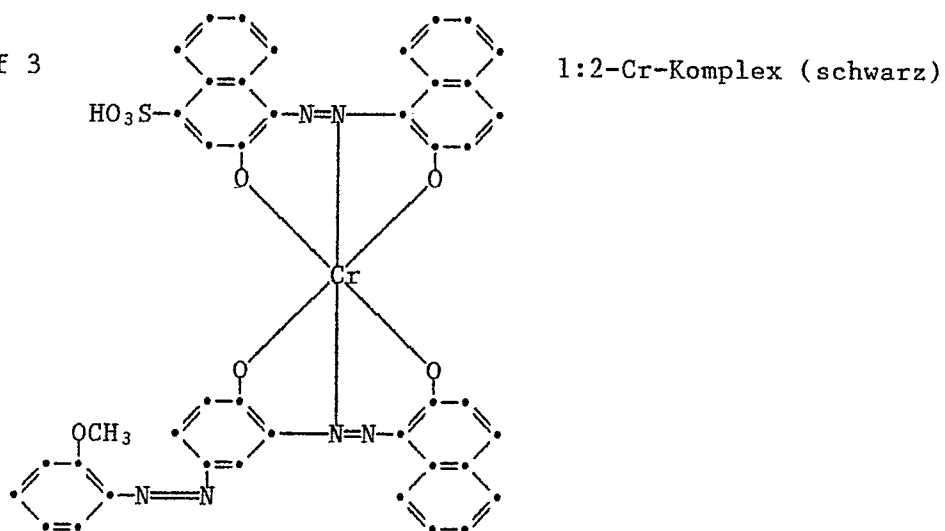
0,25 %

Farbstoff 2



0,035 %

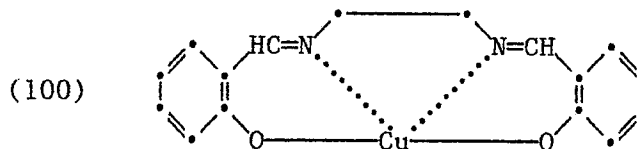
Farbstoff 3



Die Verbindungen werden dem Färbebad in gelöster Form zugesetzt.

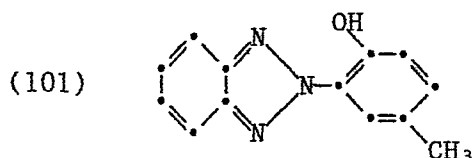
Färbeflotte 1: keine weiteren Zusätze.

Färbeflotte 2: 0,04 % des Kupferkomplexes der Formel



in feindisperser Form (Teilchengrösse $< 2 \mu\text{m}$);
gemahlen mit dem Kondensationsprodukt aus Naphthalin-
sulfonsäure und Formaldehyd als Dispergator im
Gewichtsverhältnis 1:1; wässrige Dispersion

Färbeflotte 3: 1 % des Lichtschutzmittels der Formel



in feindisperser Form (Teilchengrösse $< 2 \mu\text{m}$);
gemahlen mit dem Kondensationsprodukt aus Naphthalin-
sulfonsäure und Formaldehyd als Dispergator im
Gewichtsverhältnis 1:1.

Färbeflotte 4: die Zusätze der Färbeflotten 2 und 3 kombiniert.

Man geht mit den Färbematerialien in die wie beschrieben vorberei-
teten Flotten ein, behandelt 5 Minuten bei 40°C und heizt mit einer
Geschwindigkeit von $1,5^{\circ}\text{C}/\text{Min.}$ auf 95°C auf. Man belässt 60 Minuten
bei dieser Temperatur, kühlt das Färbebad sodann auf 70°C ab, spült
die Färbungen in kaltem Wasser, zentrifugiert und trocknet bei 80°C
in einem Umluftofen.

Die Färbungen werden anschliessend wie folgt getestet:

(a) Lichtechtheiten:

- Xenonlicht gemäss der Schweizerischen Norm SN-ISO 105-B02
- Fakralicht gemäss der DIN 75.202 (Heissbelichtung)

(b) Fotostabilität:

Das Polyamid-Stapelgarn wird auf Karton aufgewickelt und während
750 Stunden unter Xenonlicht bzw. 120 Stunden unter Fakralicht-
bedingungen belichtet. Danach wird das Garn gemäss SNV (Schwei-

zerische Normen-Vereinigung)-Norm 197.461 auf seine Reissfestigkeit und Dehnung geprüft. Es werden folgende Ergebnisse erhalten, wobei die Reissfestigkeit und Dehnung von unbelichtetem und unbehandeltem Polyamid-66-Stapelgarn gleich 100 % gesetzt werden.

Tabelle 1

Färbeflotte	Lichtechnik		Reissfestigkeit/Dehnung in %	
	Xenon	Fakra	Belichtung 120h nach Fakra	Belichtung 750h nach Xenonlicht
1	6-7	5	32,6 / 36	49,7 / 51,2
2	6-7	6	73,4 / 67,1	69,4 / 64,2
3	-7	5	31,6 / 38,9	64,5 / 56,7
4	7	7	79,4 / 68,1	71,2 / 61,3

Die Resultate zeigen dass,

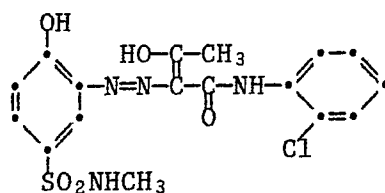
- a) der Kupferkomplex die Lichtechnik und Fotostabilität bei der Heissbelichtung verbessert,
- b) das Lichtschutzmittel eine Verbesserung der Lichtechnik und Fotostabilität bei der Xenonbelichtung erbringt und
- c) die Kombination beider Verbindungen die Lichtechnik und Fotostabilität sowohl bei der Heiss- als auch bei der Xenonbelichtung verbessert.

Beispiel 2: Verbesserung der Fotostabilität und der Lichtechnik einer Beige-Färbung.

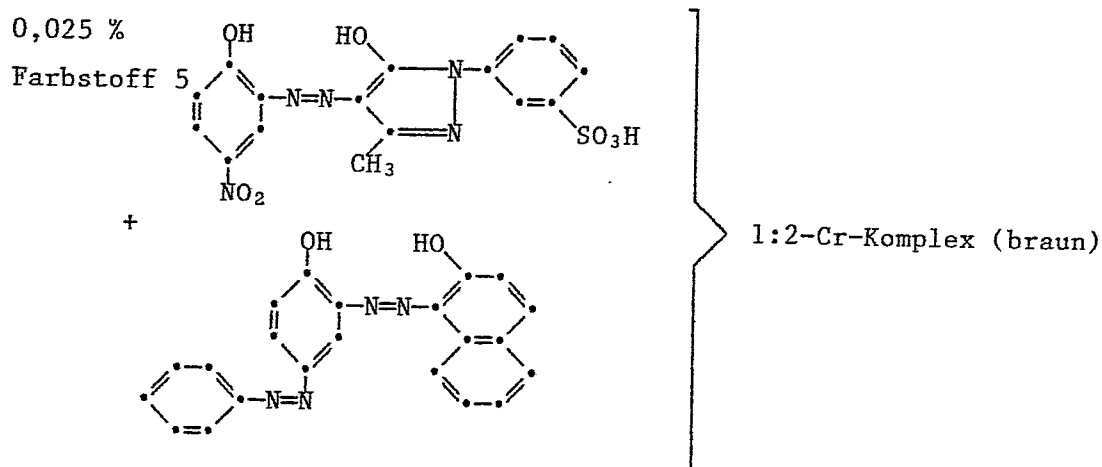
Die Färbung erfolgt wie im Beispiel 1 beschrieben mit dem Unterschied dass folgende Farbstoffkombination zum Färben dient

0,04 %

Farbstoff 4



1:2-Co-Komplex (gelb)



0,003 %

Farbstoff 3

gemäss Beispiel 1

(schwarz)

Die Testung der Färbungen wurde wie im Beispiel 1 vermerkt
vorgenommen.

Färbeflotte 5: nur Farbstoffe 3, 4 und 5

Färbeflotte 6: zusätzlich Kupferkomplex der Formel (100)

Färbeflotte 7: zusätzlich Lichtschutzmittel der Formel (101)

Färbeflotte 8: zusätzlich Kombination der Verbindungen der
Formeln (100) und (101).

Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Tabelle 2

Färbeflotte	<u>Lichteinheit</u>		<u>Reissfestigkeit/Dehnung in %</u>	
	Xenon	Fakra	Belichtung 120h nach Fakralicht	Belichtung 750h nach Xenonlicht
5	6	5	24,9 / 26,6	45,8 / 44,5
6	6	6	54,4 / 57,5	54,3 / 55,2
7	6-7	5-6	33,9 / 36,1	58,5 / 53,2
8	7	6-7	65,1 / 65,5	70,8 / 63,7

Beispiel 3: Fotostabilisierung und Lichtechtheitsverbesserung einer "Mausgrau"-Färbung.

Das Vorgehen und Testen erfolgt wie in Beispiel 1 beschrieben mit folgenden Unterschieden:

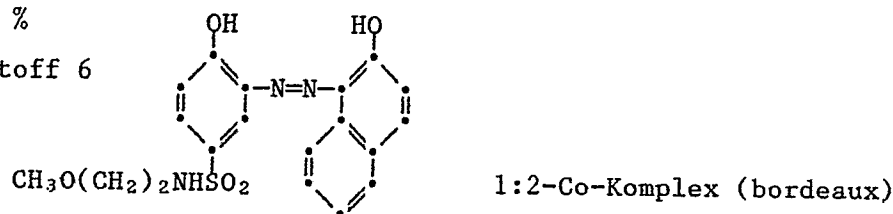
(a) Es werden folgende Farbstoffe in den Färbeflotten 9-12 eingesetzt:

0,05 %

Farbstoff 1 gemäss Beispiel 1 (gelb)

0,015 %

Farbstoff 6



0,14 %

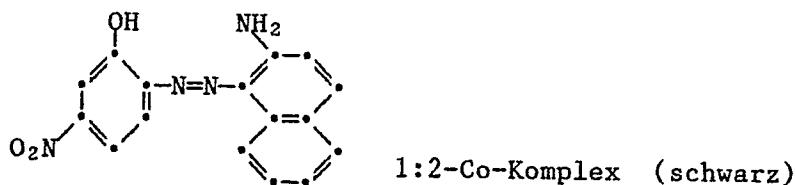
Farbstoff 7

81 Teile Farbstoff 3

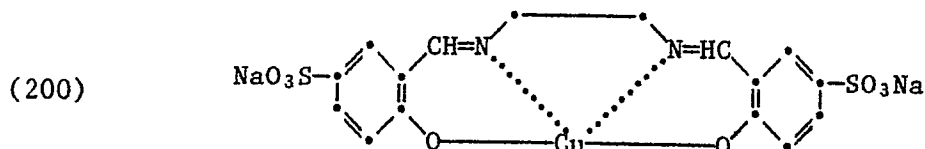
gemäss Beispiel 1 (schwarz)

und

12 Teile des Farbstoffes



Die Färbflotte 9 enthält keinen weiteren Zusatz. In den Flotten 10 und 12 werden zusätzlich 0,075 % des Kupferkomplexes der Formel



eingesetzt, während die Färbeflotten 11 und 12 noch 1 % des Lichtschutzmittels der Formel (101) enthalten.

- (b) Zu allen Färbungen 9-12 wird nach Erschöpfung des Farbstoffes bei 95°C noch 2 % Essigsäure (80 %) zugesetzt.

Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Tabelle 3

Färbeflotte	Lichteinheit		Reissfestigkeit/Dehnung in %	
	Xenon	Fakra	Belichtung 120h nach Fakra	Belichtung 750h nach Xenonlicht
9	6	5	43,9 / 42	56,9 / 57,5
10	6-7	7	66,7 / 66,8	64,0 / 58,3
11	7-8	6	46,0 / 46,9	56,9 / 77,1
12	7-8	7	74,4 / 66,9	68,8 / 68,3

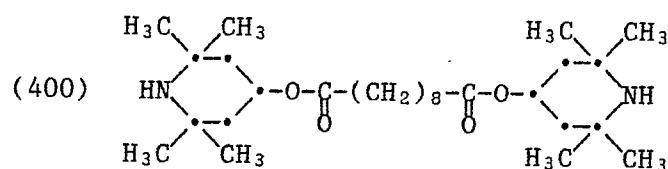
Beispiel 4: Verbesserung der Fotostabilität und der Lichteinheit einer Grau-Färbung.

Drei Garnstränge von 10 g aus Polyamid-66-Stapelgarn werden je in einem Färbeapparat wie in den Beispielen 1 und 3 beschrieben zu einem Grau gefärbt. Nach dem Spülen der Färbungen werden die Garnstränge je mit einer der nachstehenden Flotten bei 60°C, 45 Minuten lang bei einem Flottenverhältnis von 1:20 unter Zusatz von 2 % Essigsäure (80 %) nachbehandelt.

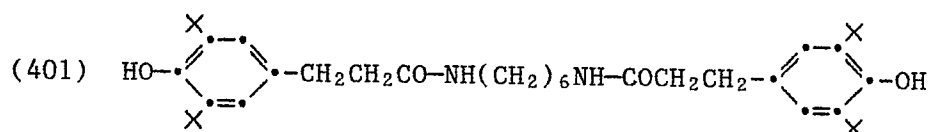
Flotte 1: kein Zusatz

Flotte 2: Zusatz von, bezogen auf das Warengewicht,
0,05 % der Verbindung der Formel (200).

Flotte 3: Zusatz von, bezogen auf das Warengewicht,
0,05 % der Verbindung der Formel (200)
0,25 % der Verbindung der Formel



0,25 % der Verbindung der Formel



Die Verbindungen der Formeln (400) und (401) werden in wässriger Lösung des Kondensationsprodukts aus Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd als Dispergator im Gewichtsverhältnis 1:1 bis zu einer Teilchengrösse von <2 µm gemahlen.

Die Lichtechtheiten der mit den Flotten 2 und 3 erhaltenen Färbungen sind gleich, allerdings um 0,5 Punkte (Xenonlicht) und 2 Punkte (Fakralicht) besser als Färbung 1. In der fotochemischen Beständigkeit nach einer 1000-stündigen Belichtung im Xenonlicht, zeigt der mit der Flotte 3 behandelte Garnstrang eine um 20 % verbesserte Reissfestigkeit als der mit der Flotte 2 behandelte Garnstrang, der noch 50 % der Anfangsfestigkeit besitzt. Der mit der Flotte 1 behandelte Garnstrang weist nur noch 20 % der Anfangsfestigkeit auf.

Beispiel 5: 12 Garnstränge à 10 g aus Polyamid 66-Stapelgarn werden unter Verwendung der Farbstoffmischung

0,042 % des Farbstoffes 4 gemäss Beispiel 2

0,016 % des Farbstoffes 6 gemäss Beispiel 3

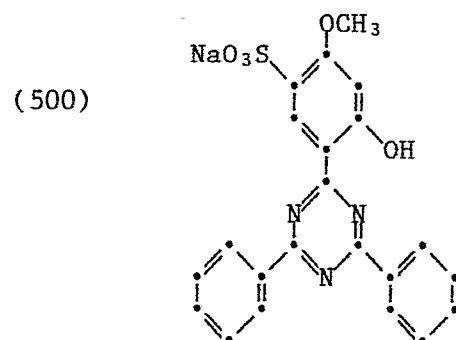
0,008 % des Farbstoffes 7 gemäss Beispiel 3

zu einem Hellbeige gefärbt, wobei die Farbbäder noch folgende Zusätze enthalten:

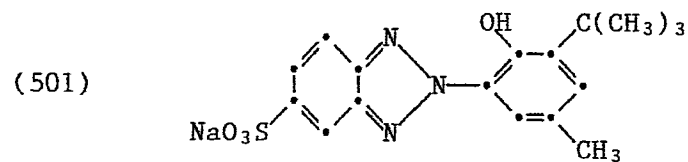
Flotte 1: kein Zusatz

Flotte 2: Zusatz von 0,04 %, bezogen auf das Warengewicht, der Verbindung der Formel (100).

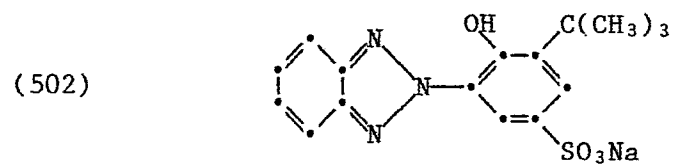
Flotte 3: Zusatz von 1 %, bezogen auf das Warengewicht, der Verbindung der Formel



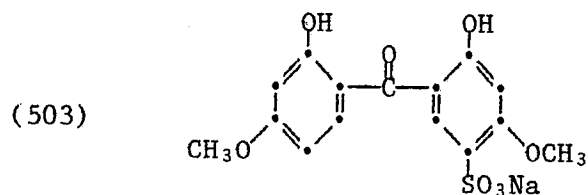
Flotte 4: Zusatz von 1 %, bezogen auf das Warengewicht, der Verbindung der Formel



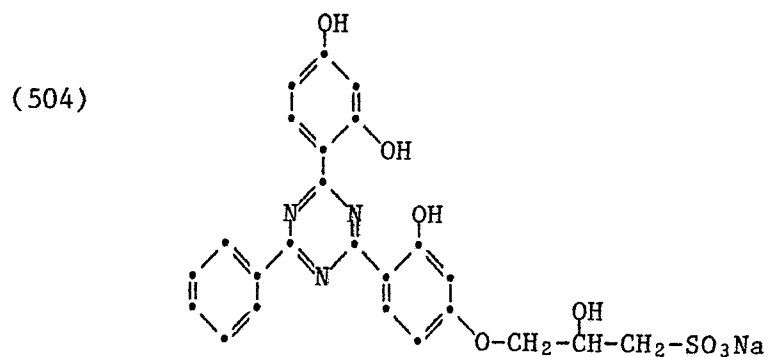
Flotte 5: Zusatz von 1 %, bezogen auf das Warengewicht, der Verbindung der Formel



Flotte 6: Zusatz von 1 %, bezogen auf das Warengewicht, der Verbindung der Formel



Flotte 7: Zusatz von 1 %, bezogen auf das Warengewicht, der Verbindung der Formel



Flotte Nr.	Zusatzmenge* in %	Verbindung Nr.
8	0,04	(100)
	1,00	(500)
9	0,04	(100)
	1,00	(501)
10	0,04	(100)
	1,00	(502)
11	0,04	(100)
	1,00	(503)
12	0,04	(100)
	1,00	(504)

* der Wirksubstanzen bezogen auf das Warengewicht

Das Färben der 12 Garnstränge geschieht wie in Beispiel 1 beschrieben mit der Abweichung, dass dem Färbebad bei 95°C, nach 20 Minuten Färbezeit, noch 2 % Essigsäure (80 %) zugesetzt werden.

Die Färbungen werden anschliessend auf Lichtechtheiten nach SN-ISO 105-B02 (= Xenonlicht), DIN 75.202 prov. (Fakra) und FORD EU-BO 50-2 (= Ford), sowie auf Lichtstabilität getestet. Zur Ermittlung letzterer wird das Garn 150 Stunden nach Fakra belichtet und anschliessend nach SNV 197.461 auf Reissfestigkeit und Dehnung untersucht.

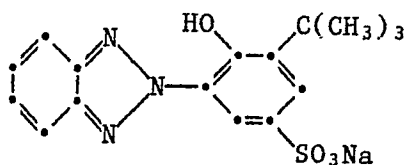
Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Tabelle 4

<u>Färbung aus Flotte</u>	<u>Lichtechtheiten</u>			<u>Reissfestigkeit / Dehnung [%]</u>		
	XENON	FAKRA	FORD	nach Belichtung 150 h Fakra		
1	5	<4	2-3 H	17,4	/	17,1
2	5-6	6	-3-4 H	70,6	/	59,6
3	6-7	4+	4-5	27,4	/	27,5
4	6-7	4-5	4+	35,7	/	29,5
5	6-7	4-5	4-5	36,4	/	33,4
6	6	4-5	3-4	30,2	/	29,8
7	6-7	5	4-5	40,0	/	39,6
8	6-7	6-7	-5	73,9	/	69,6
9	6-7	7	4-5	78,6	/	69,8
10	7	7	-5	79,9	/	69,4
11	6-7	6-7	4	72,8	/	69,2
12	7	7	4-5	71,6	/	65,9

Aus der Tabelle kann ersehen werden, dass der Cu-Komplex in erster Linie die Faserstabilität, sowie die Fakra-Lichtechtheit verbessert, während der UV-Absorber die Lichtechtheit nach Xenon und vor allem Ford (stark UV-lichthaltige Strahlung) verbessern hilft.

Herstellung der Verbindung der Formel (502)



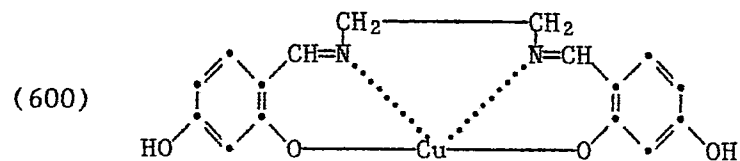
80,9 g 2-(2'-Hydroxy-3',5'-di-tert.butylphenyl)-benzotriazol werden innerhalb von einer Stunde bei 15-20°C in 150 ml 25%igem Oleum eingetragen. Es entsteht eine Lösung, die noch 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt wird. Anschliessend lässt man die Lösung in ein Gemisch aus 600 g Eis und 400 ml Wasser unter gutem Rühren einfliessen. Das ausgefallene Produkt wird auf 80°C erhitzt und nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur abfiltriert. Die Säure wird gut abgepresst und dann in einem Liter Wasser aufgeschlämmt. Danach wird unter Rühren mit 30%iger Natronlauge in 1 1/2 Stunden neutralisiert (pH 7). Der dick ausgefallene Kristallbrei wird nun erneut auf 80°C erhitzt, wobei eine gut filtrierbare Kristallform entsteht, und nach dem Abkühlen bei Raumtemperatur abfiltriert. Er wird bei 100°C im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 83,5 g. Das Produkt kann aus Ethanol/Wasser im Verhältnis 8:2 umkristallisiert werden.

Beispiel 6: 10 Stück von 10 g eines hochmattierten Polyamid 6-Trikotmaterials werden mit der Oliv-Farbstoffmischung des Beispiels 1 wie dort angegeben gefärbt, wobei den Färbebädern die folgenden Zusätze und bei 95°C nach 20 Minuten Färbezeit 2 % Essigsäure (80 %) zugegeben werden.

Flotte 1: kein Zusatz

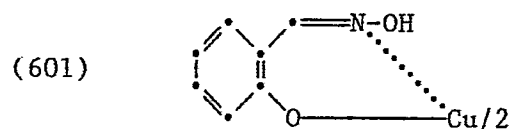
Flotte 2: Zusätze von 1 %, bezogen auf das Warengewicht, der Verbindung (500)

Flotte 3: Zusätze von 0,03 %, bezogen auf das Warengewicht, der Verbindung der Formel



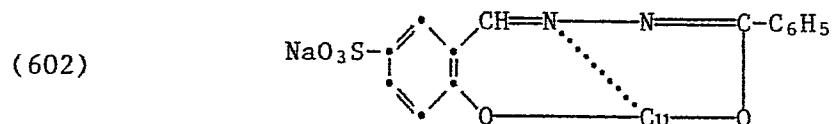
(Herstellung der feindispersen Form wie für Verbindung (100)).

Flotte 4: Zusatz von 0,06 %, bezogen auf das Warengewicht, der Verbindung der Formel

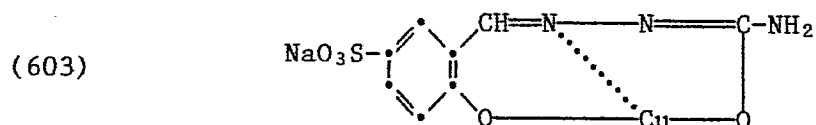


(Herstellung der feindispersen Form wie bei Verbindung (100)).

Flotte 5: Zusatz von 0,06 %, bezogen auf das Warengewicht, der Verbindung der Formel



Flotte 6: Zusatz von 0,06 %, bezogen auf das Warengewicht, der Verbindung der Formel



Flotte Nr.	Menge Zusatz in %*	Verbindung Nr.
7	1,00	(501)
	0,03	(600)
8	1,00	(501)
	0,06	(601)
9	1,00	(501)
	0,06	(602)
10	1,00	(501)
	0,06	(603)

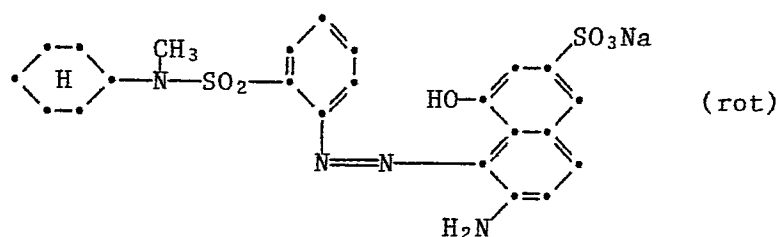
* bezogen auf das Warengewicht

Von den Färbungen werden die Lichtechtheiten nach DIN 75.202 prov. (Fakra) ermittelt. Sie sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Tabelle 5

<u>Färbung aus Flotte</u>	<u>Lichtechtheit nach FAKRA</u>
1	<4
2	4-5
3	6
4	6
5	-6
6	5-6
7	6-7
8	6-7
9	6-7
10	6+

Beispiel 7: 5 Garnstränge à 10 g eines Polyamid 6-Teppichgarns werden in einem Färbeapparat bei einem Flottenverhältnis von 1:30 mit 1 % Essigsäure (80 %) und 1 %, bezogen auf das Warengewicht, des Farbstoffes 8 der Formel

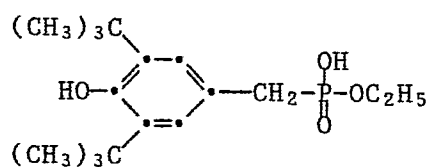


gefärbt, indem man bei 50°C eingeht, 5 Minuten bei dieser Temperatur behandelt, sodann innerhalb von 20 Minuten auf 85°C aufheizt, noch 1 % Essigsäure (80 %) zusetzt, 30 Minuten färbt, abkühlt, die Färbung in kaltem Wasser spült und trocknet, wobei die Flotten noch folgende Zusätze enthalten

Flotte 1: keine Zusätze

Flotte 2: 0,04 %, bezogen auf das Warengewicht, der Verbindung (600) in feindisperser Form.

Flotte 3: 1,5 %, bezogen auf das Warengewicht, der gelösten Verbindung (700),



Flotte 4: 1,5 %, bezogen auf das Warengewicht, der Verbindung (700),
0,04 %, bezogen auf das Warengewicht, der Verbindung (600) in feindisperser Form.

Das gefärbte Garn wird auf seine Lichtechtheiten (Xenonlicht, Fakra) geprüft, sowie 100 h nach Fakra und 1000 h nach Xenon belichtet und auf seine Reißfestigkeit und Dehnung geprüft.

Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt:

Tabelle 6

<u>Färbung aus Flotte</u>	<u>Lichtechtheit</u>		<u>Reissfestigkeit / Dehnung [%]</u>	
	XENON	FAKRA	nach 100 h Fakra	nach 1000 h Xenon
1	6	<4	35,0 / 28,0	51,6 / 56,8
2	6	5	75,4 / 64,2	67,7 / 72,1
3	7	7	52,7 / 49,8	56,9 / 59,4
4	7	7	82,6 / 68,4	72,6 / 75,2
Blindbehand- lung des Garns	-	-	26,6 / 25,7	48,2 / 52,1

Die Ergebnisse zeigen, dass

- Der Cu-Komplex - vor allem bei der Heissbelichtung - sehr deutlich den fotochemischen Faserabbau hemmt, während
- das Antioxidant der Zerstörung des Farbstoffes entgegenwirkt; wie ersichtlich wird vor allem die Fakra-Lichtechtheit verbessert,
- man mit der Kombination beider Stabilisatoren den Schutz von Farbstoff und Faser gegen den fotochemischen Abbau sehr deutlich erhöht.

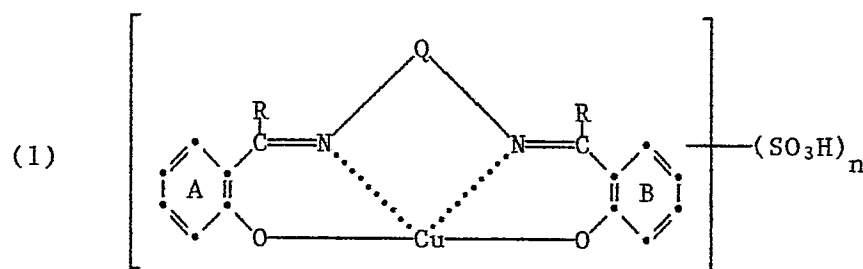
Patentansprüche

1. Verfahren zur fotochemischen Stabilisierung von ungefärbtem und gefärbtem Polyamidfasermaterial oder dessen Mischungen mit anderen Fasermaterialien, dadurch gekennzeichnet, dass man das Fasermaterial mit einer Mischung aus

- A) einem organischen Kupferkomplex,
 - B) einem Lichtschutzmittel und gewünschtenfalls
 - C) einem Antioxidant
- behandelt.

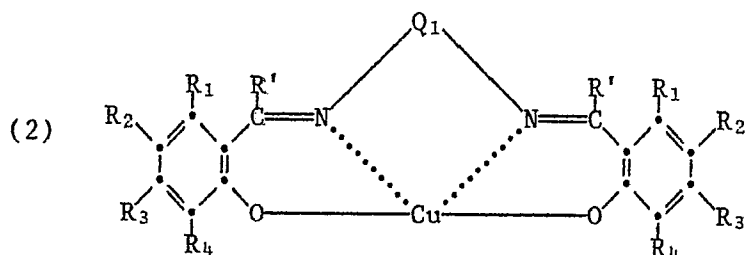
2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Komponente A) einen nicht färbenden Kupferkomplex von Bisazomethinen, Acylhydrazonen, Semicarbazonen oder Thiosemicarbazonen aromatischer Aldehyde oder Ketone oder Oximen verwendet.

3. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass man als Komponente A) ein Kupferkomplex der Formel (1) verwendet



worin R für Wasserstoff oder einen gegebenenfalls substituierten Alkyl- oder Arylrest steht, Q einen gegebenenfalls substituierten Alkylen-, Cycloalkylen- oder Arylenrest und n 0, 1, 2 oder 3 bedeutet und die Benzolringe A und B unabhängig voneinander substituiert sein können.

4. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man als Komponente A) ein Bisazomethinkomplex der Formel (2) verwendet



worin

R' Wasserstoff oder C₁-C₃-Alkyl

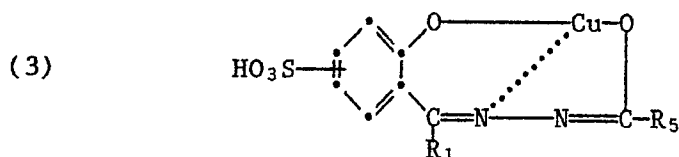
R₁, R₂, R₃ und R₄ je Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Hydroxyalkyl, Alkyl, Alkoxy, Alkoxyalkoxy, Alkoxyalkoxyalkoxy, Carboxymethoxy, Alkylamino, Dialkylamino, -SO₂NH₂, -SO₂NHR₀ oder -SO₂N(R₀)₂ bedeuten, wobei R₀ Alkyl oder Alkoxyalkyl ist und wobei unter Alkyl oder Alkoxy jeweils Gruppen mit 1-4 C-Atomen zu verstehen sind, oder

R₁ und R₂ oder R₂ und R₃ oder R₃ und R₄ zusammen mit den C-Atomen, an die sie gebunden sind, einen Benzolrest bilden, und

Q₁ einen C₂-C₄-Alkylenrest, einen durch Sauerstoff oder Stickstoff unterbrochenen C₂-C₈-Alkylenrest, einen Phenylrest oder die Brücke $\begin{array}{c} \text{CH} - \text{CH} \\ | \quad | \\ \text{X} \quad \text{Y} \end{array}$ bedeuten, worin

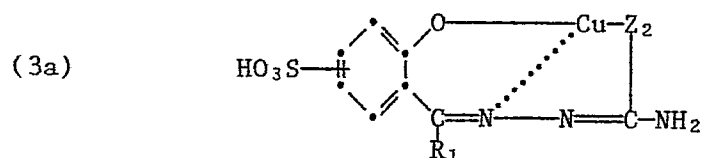
X und Y je C₁-C₄-Alkyl oder einen aromatischen Rest sind oder X und Y zusammen mit den C-Atomen, an die sie gebunden sind, einen cycloaliphatischen Rest mit 5-7 C-Atomen bilden.

5. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass man als Komponente A) ein Acylhydrazon eines aromatischen Aldehydes oder Ketons der Formel (3) verwendet



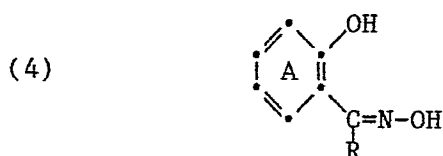
worin R₁ und R₅ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen gegebenenfalls substituierten Alkyl- oder Arylrest stehen.

6. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass man als Komponente A) ein Semicarbazon oder Thiosemicarbazon der Formel (3a) verwendet



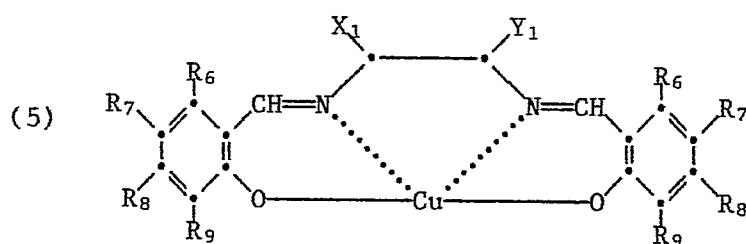
worin R_1 für Wasserstoff oder einen gegebenenfalls substituierten Alkyl- oder Arylrest und Z_2 für Sauerstoff oder Schwefel stehen.

7. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass man als Komponente A) Kupferverbindungen von Phenolen der Formel (4)



verwendet, worin $R = H, OH, \text{Alkyl oder Cycloalkyl}$ bedeutet und in der der Ring A gegebenenfalls weiter substituiert sein kann.

8. Verfahren gemäss Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass man als Komponente A) ein Bisazomethinkomplex der Formel (5)



verwendet, worin

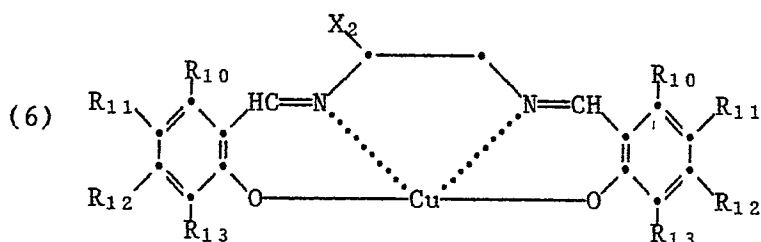
R_6, R_7, R_8 und R_9 je Wasserstoff, Hydroxy, Chlor, Brom, Methyl, tert. Butyl, Methoxy, Methoxyethoxy, Ethoxyethoxyethoxy oder Diäthylamino und R_7 zusätzlich auch Sulfo,

X_1 Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Phenyl und

Y_1 Wasserstoff bedeuten

oder R₆ und R₇ zusammen einen Benzolrest oder X₁ und Y₁ zusammen einen Cyclohexylenrest bilden.

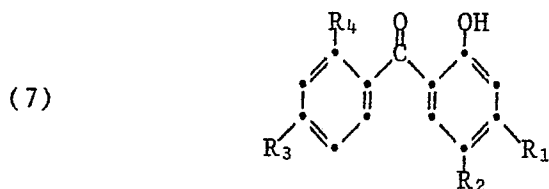
9. Verfahren gemäss Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass man als Komponente A) ein Bisazomethinkomplex der Formel (6)



verwendet, worin

R₁₀, R₁₁ und R₁₃ je Wasserstoff, Chlor, Brom, Methyl oder Methoxy und R₁₁ zusätzlich auch Sulfo bedeuten oder R₁₀ und R₁₁ zusammen einen Benzolring bilden, R₁₂ Wasserstoff oder Hydroxy und X₂ Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Phenyl ist.

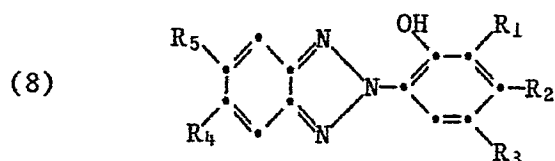
10. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass man als Komponente B) ein 2-Hydroxybenzophenon der Formel (7)



verwendet, worin

R₁ Wasserstoff, Hydroxy oder C₁-C₁₄-Alkoxy,
 R₂ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder Sulfo,
 R₃ Wasserstoff, Hydroxy oder C₁-C₄-Alkoxy und
 R₄ Wasserstoff, Hydroxy oder Carboxy
 bedeuten.

11. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass man als Komponente B) ein 2-(2'-Hydroxyphenyl)-benzotriazol oder ein Salz davon der Formel (8)



verwendet, worin

R₁ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, Chlor, C₅-C₆-Cycloalkyl, C₇-C₉-Phenylalkyl oder Sulfo,

R₂ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Chlor, Hydroxy oder Sulfo,

R₃ C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Phenyl, (C₁-C₈-Alkyl)-phenyl, C₅-C₆-Cycloalkyl, C₂-C₉-Alkoxy-carbonyl, Chlor, Carboxyethyl oder C₇-C₉-Phenylalkyl oder Sulfo,

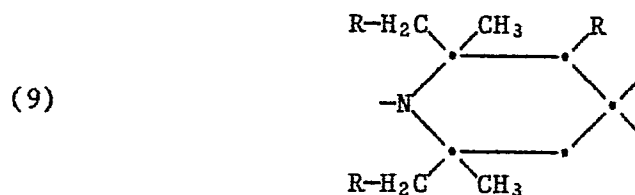
R₄ Wasserstoff, Chlor, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₂-C₉-Alkoxy-carbonyl, Carboxy oder Sulfo und

R₅ Wasserstoff oder Chlor

bedeuten.

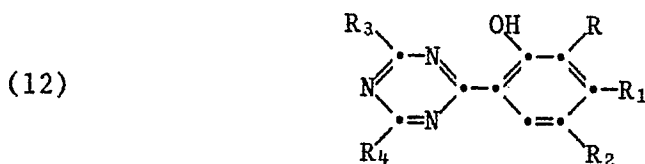
12. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass man als Komponente B) eine Verbindung aus der Klasse der sterisch gehinderten Amine verwendet.

13. Verfahren gemäss Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass man als sterisch gehindertes Amin ein 2,2,6,6-Tetraalkylpiperidinderivat verwendet, welches in seinem Molekül mindestens eine Gruppe der Formel (9)



enthält, worin R Wasserstoff oder Methyl bedeutet.

14. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass man als Komponente B) ein 2-(2'-Hydroxyphenyl)-S-triazin oder ein Salz davon der Formel (12)

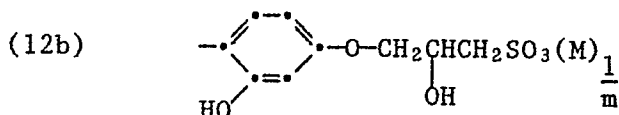


verwendet, worin R Wasserstoff, Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder Sulfo, R₁ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Hydroxy, R₂ Wasserstoff oder Sulfo und R₃ und R₄ unabhängig voneinander C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₅-C₆-Cycloalkyl, Phenyl oder durch C₁-C₄-Alkyl und Hydroxy substituiertes Phenyl bedeuten.

15. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass man als Komponente B) eine s-Triazinverbindung der Formel

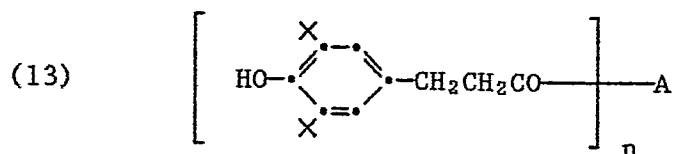


verwendet, worin mindestens einer der Substituenten R₁, R₂ und R₃ ein Rest der Formel



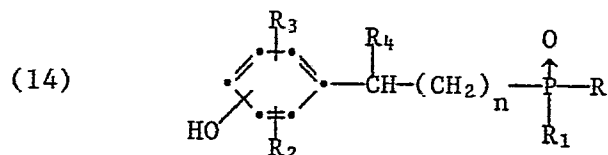
ist, worin M Natrium, Kalium, Calcium, Magnesium, Ammonium oder Tetra-C₁-C₄-alkylammonium und m 1 oder 2 ist, und der übrige Substituent bzw. die übrigen Substituenten unabhängig voneinander C₁-C₁₂-Alkyl, Phenyl, durch Sauerstoff, Schwefel, Imino oder C₁-C₄-Alkyl-imino an den Triazinylrest gebundenes C₁-C₁₂-Alkyl oder Phenyl ist.

16. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass man als Komponente C) ein Hydroxyphenylpropionat der Formel (13)



verwendet, worin n eine ganze Zahl von 1 bis 4 und A C₁-C₂₄-Alkoxy, ein Brückenglied -O(CH₂)₆O-, -O(CH₂)₂O(CH₂)₂O-, -O(CH₂)₂O(CH₂)₂O(CH₂)₂O-, -HN-(CH₂)₂₋₆-NH- oder -O(CH₂)₂-S-(CH₂)₂O- oder den Rest -(CH₂O)₄-C bedeuten.

17. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass man als Komponente C) ein Phenylalkylphosphonat der Formel (14)



verwendet, worin R Hydroxy, Phenyl, Phenoxy, C₁-C₁₈-Alkylphenoxy, C₁-C₂₄-Alkylthio oder C₁-C₂₄-Alkoxy, R₁ Phenoxy, C₁-C₁₈-Alkylphenoxy, C₁-C₂₄-Alkylthio oder C₁-C₂₄-Alkoxy, R₂ und R₃ unabhängig voneinander C₁-C₁₈-Alkyl, R₄ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl und n 0, 1, 2 oder 3 bedeuten,

18. Mittel zur fotochemischen Stabilisierung von ungefärbtem und gefärbtem Polyamidfasermaterial oder dessen Mischungen mit anderen Fasermaterialien, dadurch gekennzeichnet, dass es

- A) 0,005 bis 0,20 Gew.% eines organischen Kupferkomplexes,
- B) 0,05 bis 3 Gew.%, bevorzugt 0,1 bis 1 Gew.% eines Lichtschutzmittels und gegebenenfalls
- C) 0,05 bis 3 Gew.%, bevorzugt 0,1 bis 1 Gew.% eines Antioxidants enthält.

19. Das nach dem Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 16 behandelte Polyamidfasermaterial sowie dessen Mischungen mit anderen Fasermaterialien.

FO 7.1/PR/cw*



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0245204

Nummer der Anmeldung

EP 87 81 0272

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
X	TEXTILE CHEMIST AND COLORIST, Band 14, Nr. 10, 1982, Seiten 216-221, Research Triangle Park, North Carolina, US; A. ANTON: "Selecting dyes for optimizing lightfastness of nylon automotive upholstery" * Seite 218, Tabelle I; Seite 220, linke Spalte, Zeile 26 - Spalte 2, insgesamt; *	1,11, 18,19	D 06 P 3/24 D 06 P 1/62 D 06 P 1/64 D 06 P 1/667 D 06 P 5/02 D 06 M 13/50 D 06 M 13/34 D 06 M 13/28 D 06 M 13/10
D,X Y	--- EP-A-0 051 188 (BAYER) * Patentansprüche 1-3,7; Seite 3, Zeile 10 - Seite 4, Zeile 9 *	1,2,11 ,18,19	
D,Y	--- EP-A-0 162 811 (CIBA-GEIGY) * Patentansprüche 1-10 *	1-6,8, 9,18, 19	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4) D 06 P D 06 M
D,Y	--- EP-A-0 113 856 (BAYER) * Patentansprüche 1,2,5,6,8,9 *	1,2,7, 19	
Y	--- US-A-3 363 969 (J.A. BROOKS) * Patentansprüche 1,8; Beispiele I,IV,VI,VII; Spalte 7, Zeilen 3-9,48-65 *	1,10, 11,19	
	--- -/-		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 25-06-1987	
		Prüfer DEKEIREL M.J.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, überein- stimmendes Dokument			



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0245204

Nummer der Anmeldung

EP 87 81 0272

Seite 2

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE																	
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)														
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 95, Nr. 18, 2. November 1981, Seite 72, Zusammenfassung Nr. 152109s, Columbus, Ohio, US; & JP-A-81 96 965 (KANEBO, LTD.) 05.08.1981 * Zusammenfassung *	1,17, 19															
A	--- CHEMICAL ABSTRACTS, Band 85, Nr. 22, 29. November 1976, Seite 89, Zusammenfassung Nr. 161803j, Columbus, Ohio, US; & JP-A-76 88 795 (TOYOCO CO., LTD.) 03.08.1976 * Zusammenfassung *	1,12, 13															
D,A	--- EP-A-0 112 120 (COMMONWEALTH SCIENTIFIC AND INDUSTRIAL RESEARCH ORGANIZATION) * Patentansprüche 1,5,8,9 *	1,11, 19															
D,A	--- EP-A-0 165 608 (CIBA-GEIGY) * Patentansprüche 1,19; Seite 13, vorletzter Absatz *	1,15	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)														
D,P A	--- WO-A-8 603 528 (COMMONWEALTH SCIENTIFIC AND INDUSTRIAL RESEARCH ORGANIZATION) * Patentansprüche 1,3,7-9 *	1,14															
--- -/-																	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.																	
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 25-06-1987	Prüfer DEKEIREL M.J.														
<table border="0"><tr><td>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</td><td>E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</td></tr><tr><td>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet</td><td>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument</td></tr><tr><td>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie</td><td>L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</td></tr><tr><td>A : technologischer Hintergrund</td><td></td></tr><tr><td>O : nichtschriftliche Offenbarung</td><td></td></tr><tr><td>P : Zwischenliteratur</td><td>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</td></tr><tr><td>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</td><td></td></tr></table>				KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE	E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument	A : technologischer Hintergrund		O : nichtschriftliche Offenbarung		P : Zwischenliteratur	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE	E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist																
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument																
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument																
A : technologischer Hintergrund																	
O : nichtschriftliche Offenbarung																	
P : Zwischenliteratur	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument																
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze																	



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE																	
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)														
D, A	AMERICAN DYESTUFF REPORTER, Band 51, Nr. 3, 5. Februar 1962, Seiten 99-104, New York, US; A.F. STROBEL.: "Improvement of lightfastness of dyeings on synthetic fibers by ultraviolet absorbers. Part II" * Seite 103, rechte Spalte, zweite Hälfte - Seite 104, die ersten zwei Spalten *	1, 10, 11, 19															
A	--- US-A-3 630 662 (H. BRODY et al.) * Spalte 13, Zeile 63 - Spalte 14, Zeile 7 *	1, 19															
D, A	--- GB-A-1 103 144 (GEIGY) * Patentansprüche 1, 3; Seite 2, Zeilen 29-31; Seite 3, Zeilen 12-15 *	1, 16, 19															
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)														
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.																	
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 25-06-1987	Prüfer DEKEIREL M. J.														
<table border="0"><tr><td>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</td><td>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</td></tr><tr><td>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet</td><td>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument</td></tr><tr><td>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie</td><td>L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</td></tr><tr><td>A : technologischer Hintergrund</td><td></td></tr><tr><td>O : mündliche Offenbarung</td><td></td></tr><tr><td>P : Zwischenliteratur</td><td>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</td></tr><tr><td>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</td><td></td></tr></table>				KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument	A : technologischer Hintergrund		O : mündliche Offenbarung		P : Zwischenliteratur	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist																
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument																
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument																
A : technologischer Hintergrund																	
O : mündliche Offenbarung																	
P : Zwischenliteratur	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument																
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze																	