



① CH 674787

BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(51) Int. Cl.5: D 06 P 1/642

D 06 P 1/651 D 06 P 3/54



Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

12 PATENTSCHRIFT B5

Die technischen Unterlagen stimmen überein mit der beigehefteten Auslegeschrift Nr. 674 787 G

(21) Gesuchsnummer:

2481/84

(73) Inhaber:

Sandoz AG, Basel

22 Anmeldungsdatum:

21.05.1984

(30) Priorität(en):

23.05.1983 GB 8314179 01.11.1983 GB 8329168

(42) Gesuch

bekanntgemacht:

31.07.1990

44) Auslegeschrift

veröffentlicht:

31.07.1990

24) Patent erteilt:

31.01.1991

(45) Patentschrift

veröffentlicht:

31.01.1991

(72) Erfinder:

Bennett, Brian, Bradford (GB)

Clough, Donald Keighley, Bingley/Yorks (GB)

54 Färbereihilfsmittel.

(57) Die Verwendung einer Lösung von einem UV-Absorber und einem Emulgiermittel in einem organischen Lösungsmittelsystem als Hilfsmittel für das Färben von Polyester-Fasermaterialien mit Dispersionsfarbstoffen wird beschrieben. Färbungen mit unverminderten Lichtechtheiten können somit erhalten werden.





SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT

BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

11) CH 674787 G A3

(51) Int. Cl.5:

1/642 D 06 P D 06 P 1/651

3/54 D 06 P

Patentgesuch für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

12 AUSLEGESCHRIFT A3

(21) Gesuchsnummer:

2481/84

(71) Patentbewerber: Sandoz AG. Basel

(22) Anmeldungsdatum:

21.05.1984

30 Priorität(en):

23.05.1983 GB 8314179

01.11.1983 GB 8329168

(72) Erfinder:

Bennett, Brian, Bradford (GB) Clough, Donald Keighley, Bingley/Yorks (GB)

42 Gesuch

31.07.1990

bekanntgemacht:

(44) Auslegeschrift veröffentlicht:

31.07.1990

(56) Recherchenbericht siehe Rückseite

54 Färbereihilfsmittel.

(57) Die Verwendung einer Lösung von einem UV-Absorber und einem Emulgiermittel in einem organischen Lösungsmittelsystem als Hilfsmittel für das Färben von Polyester-Fasermaterialien mit Dispersionsfarbstoffen wird beschrieben. Färbungen mit unverminderten Lichtechtheiten können somit erhalten werden.



Bundesamt für geistiges Eigentum Office federal de la propriéte intellectuelle Ufficio federale della proprietà intellectuale

RAPPORT DE RECHERCHE RECHERCHENBERICHT

Demande de prevet No Patentgesuch Nr.

CH 2481/84

HS 40

Categorie Kategorie Voir au Verso siehe	DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes Kennzeichnung des Dokuments, mit Angabe, soweit erforderlich, der massgeblichen Teile	Revendications con cernées Betrifft Anspruch Nr
X	RESEARCH DISCLOSURE, Band 147, Juli 1976, Seiten 4-5, Zusammenfassung Nr. 14702, Havant, Hampshire, GB; "Stabilization of dyes on polyester fibers containing brominated fire retardants" * Seite 5, Beispiel und Tabellen 1,2 *	1,7,8
x.	AMERICAN DYESTUFF REPORTER, Band 50, Nr. 16, August 1961, Seiten 583-588, New York, US; A.F. STROBEL: "Improvement of lightfastness of dyeings on synthetic fibers by ultraviolet absorbers" * Seite 583, Zusammenfassung; Seite 584, Tabelle I und linke Spalte, vorletzter Absatz - rechte Spalte, erster Absatz; Seite 585, Tabelle II; Seite 587, Tabelle X und linke Spalte, Absatz 3 *	1,2,7,8
x	US-A-3 148 934 (R.G. BROOKENS et al.) * Patentansprüche 1-4; Spalte 3, Zeilen 17-31,39-55; Tabelle *	1,8
х	GB-A-1 423 161 (YORKSHIRE CHEMICALS LTD) * Patentansprüche 1,3,6; Seite 2, Zeilen 51-64 *	1,2,8
x	GB-A-810 570 (AMERICAN CYNAMID CO.) * Seite 3, Zeile 48, - Seite 4, Zeile 29 *	1
A	GB-A-1 391 241 (YORKSHIRE CHEMICALS LTD) * Patentansprüche 1,3,8,11,12,14,19,21; Seite 2, Zeilen 56-60; Seite 3, Zeilen 62-67 *	1,3,7,8
A	DE-A-2 453 146 (SANDOZ) * Patentanspruch 1; Seite 3, letzter Absatz - Seite 4 *	1

Domaines techniques recherches

Recherchierte Sachgebiete (INT CL 4

D 06 P

Date d'achevement de la recherche/Abschlussdatum der Recherche

Examinateur OEB/EPA Prufer

10. März 1989

Beschreibung

15

20

25

40

50

Die Erfindung betrifft ein Färbereihilfsmittel für das Färben von insbesondere linearen, hochmolekularen organischen Polyester-Materialien, insbesondere das in Automobilen verwendete Polyester-Material

Um verschiedene Farbtönungen zu erzielen, werden meistens Farbstoffmischungen verwendet. In den Fällen, wo hohe Ansprüche bezüglich der Lichtechtheit wie beispielsweise in Automobilen erfordert werden, werden die Farbstoffe jedoch hauptsächlich wegen ihrer hohen Lichtechtheiten ausgewählt. Dass kann zu Mischungen von Farbstoffen führen, welche sehr verschiedene Färbereieigenschaften besitzen und somit Egalisier- und Reproduzierbarkeitsprobleme verursachen. Diese Nachteile können vermieden werden, indem in Gegenwart eines Färbereihilfsmittels wie beispielsweise eines Carriers oder Migrierhilfsmittels gefärbt wird. Jedoch werden die Lichtechtheiten durch die Verwendung solcher Hilfsmittel beeinträchtigt.

Es wurde nun ein Färbereihilfsmittel für das Färben von hochmolekularen organischen Polyester-Materialien gefunden, das zu guten Färbeergebnissen führt ohne die Lichtechtheit zu vermindern.

Gegenstand der Erfindung sind als Lösung vorliegende Färbereihilfsmittel für das Färben von Polyestermaterialien, die einen oder mehrere UV-Absorber zusammen mit einem Emulgiermittel in einem organischen Lösungsmittelsystem mit einem hydrophoben Lösungmittel und einem hydrophilen Lösungsmittel aus der Reihe der gesättigten heterocyclischen Verbindungen enthalten, wobei der UV-Absorber Benzoesäureresorcinmonoester, Salicylsäurephenylester oder eine Verbindung der Formel I

$$\begin{array}{c}
 & OH \\
 & CO \\
 & CO
\end{array}$$
(I)

worin R₁, Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Cyano, C₁₋₄-Alkyl oder C₁₋₄-Alkoxy und R₂ unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Cyano, C₁₋₄-Alkyl oder C₁₋₄-Alk-oxy bedeuten, ist, und die Verwendung dieser Färbereihilfsmittellösungen zum Färben von Fasern oder Fäden oder daraus hergestellten Materialien aus hochmolekularen Polyestern.

C₁₋₄-Alkyl bedeutet vorzugsweise Methyl, Aethyl oder Propyl, insbesondere Methyl oder Aethyl. C₁₋₄-Alkoxy bedeutet vorzugsweise Methoxy oder Aethoxy. Unter Halogen ist vorzugsweise Chlor oder Brom zu verstehen.

In den Verbindungen der Formel I bedeutet vorzugsweise wenigstens ein Symbol R₂ Wasserstoff, Hydroxy oder Methoxy. Bevorzugte Verbindungen sind diejenigen, worin die beiden Symbole R₂ jeweils Wasserstoff bedeuten.

R₁ befindet sich vorzugsweise in para-Stellung zur Carbonylgruppe. Bevorzugte Bedeutungen für R₁ sind Chlor, Hydroxy und Methoxy.

Bevorzugte Färbereihilfsmittellösungen sind solche, die erfindungsgemäss als UV-Absorber Benzoesäureresorcinmonoester, 4-Chloro-2,2',4'-trihydroxybenzophenon, 2,2',4-Trihydroxy-benzophenon, 2,4-Dihydroxy-4'-methoxy-benzophenon, 2,2',4,4'-Tetrahydroxy-benzophenon, 2,4-Dihydroxy-benzophenon, 2-Hydroxy-4-methoxy-benzophenon und Salicylsäurephenylester enthalten. Ganz besonders bevorzugte UV-Asorber sind Salicylsäurephenylester gegebenenfalls in Mischung mit 2-Hydroxy-4-methoxy-benzophenon.

Geeignete Emulgiermittel sind die nicht-ionogenen Verbindungen wie beispielsweise polyalkoxylierte, vorzugsweise polyathoxylierte Fettalkohole, C₄₋₁₂-Alkyl-phenole, Fettsäure und Öle, vorzugsweise die Kondensationsprodukte von Mono- oder Di-C₄₋₁₂-alkyl-phenolen mit 5 bis 20 Mol Aethylenoxyd, von C₈₋₁₈-Fettalkoholen mit 5 bis 30 Mol Aethylenoxid, von C₋₁₂₋₁₈-Fettsäuren mit 5 bis 20 Mol Aethylenoxid, oder von Rizinusöl mit 5 bis 50 Mol Aethylenoxid. Ein bevorzugtes Emulgiermittel ist äthoxyliertes Nonylphenol, besonders Nonylphenol-poly(10)-glykoläther.

Das erfindungsgemässe Färbereihilfsmitttel ist eine Lösung des UV-Absorbers und Emulgiermittels in einem organischen Lösungsmittelgemisch, das ein hydrophobes Lösungsmittel wie beispielsweise aromatische Kohlenwasserstoffe, Fettsäureester oder aromatische Ester, und ein hydrophiles Lösungsmittel, nämlich eine heterocyclische gesättigte Verbindung, insbesondere Pyrrolidone enthalten. Bevorzugt sind Lösungsmittelsysteme aus Trimethylbenzolen und N-Methylpyrrolidon, besonders in einem Gewichtsverhältnis zwischen 2:3 und 5:1, aus einem C₁₄₋₁₈-Fettsäure-methylestergemisch und N-methylpyrrolidon, besonders in einem Gewichtsverhältnis zwischen 2:1 und 4:1, oder aus chloriertem Paraffin, Dibenzoesäureester und einer heterocyclischen gesättigten Verbindung.

Erfindungsgemäss kann das Färbereihilfsmittel die einzelnen Komponenten (UV-Absorber, Emulgier-

Erfindungsgemäss kann das Färbereihilfsmittel die einzelnen Komponenten (UV-Absorber, Emulgiermittel und Lösungsmittel) in verschiedenen Mengen enthalten, solange das erhaltene Gemisch eine Lösung bleibt. Vorteilhafterweise enthält das Färbereihilfsmittel von 20 bis 50% des UV-Absorbers, von 10 bis 30% Emulgiermittel und von 10 bis 50% Lösungsmittel.

CH 674 787G A3

Die einzelnen Komponenten der neuen Färbereihilfsmittel sind bekannt. Das Färbereihilfsmittel selbst wird durch einfaches Mischen in einem mit Rührer versehenen Gefäss hergestellt.

Das Hauptanwendungsgebiet der neuen Färbereihilfsmittel ist das Färben von in der Automobilindustrie verwendeten Polyesterfasermaterialien. Die zu färbenden Materialien können aus Polyester bestehen oder mit weiteren synthetischen und/oder natürlichen Fasern gemischt sein. Bevorzugte Dispersionsfarbstoffe sind solche, die Färbungen mit guten Lichtechtheiten erzeugen.

Das Färben in Gegenwart des erfindungsgemässen Färbereihilfsmittels wird nach den üblichen Methoden durchgeführt. Das Färbereihilfsmittel ist auch für das Schnellfärben («Rapid Dyeing») von Polyestermaterial geeignet, bei dem das Substrat in relativ kurzer Zeit durchgefärbt wird.

Das erfindungsgemässe Färbereihilfsmittel wird in Form einer Lösung, vorzugsweise einer klaren Lösung der Färbeflotte zugegeben. Da die Färbeflotte wässrig ist, bildet sich eine gut dispergierte Emulsion. Das neue Hilfsmittel wird vorteilhafterweise in Mengen zwischen 0,5 bis 10% bezogen auf das trockene Textilgutgewicht der Färbeflotte zugesetzt.

Die in Gegenwart der erfindungsgemässen Färbereihilfsmittel erhaltenen Färbungen weisen, zusätzlich zu den guten Lichtechtheiten, eine gute Egalität und Reproduzierbarkeit auf. Dieses Ergebnis beruht, wie es vermutet wird, auf der Wirkung des UV-Absorbers, der die Lichtechtheit nicht beeinträchtigt und gleichzeitig als Carrier wirkt.

In den folgenden Beispielen bedeuten, sofern nichts anderes angegeben, die Teile Gewichtsteile und die Prozente Gewichtsprozente, bezogen auf das zu färbende Substrat. Die Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben.

Beispiel 1

10

20

35

50

55

25	Mischung A		
	27 Teile	2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon	
	45 Teile	Trimethylbenzol	
	10 Teile	N-Methyl-pyrrolidon, und	
30	18 Teile	Nonylphenol-poly(10)-glykol-äther	

werden bei Raumtemperatur zusammengerührt bis eine Lösung entsteht.

Beispiel 2

Ein Polyestergewebe wird bei 60° in ein Färbebad, das

40	0,38%	des Farbstoffs C.I. Disperse Gelb 42
40	0,21%	des Farbstoffes Foron Rot SE LKJ (Sandoz AG)
	0,18%	des Farbstoffes Foron Blau SE LKJ (Sandoz AG)
	0,46%	des Farbstoffes C.I. Disperse Blau 87
45	2 g/l	eines Puffers auf Basis von Dicarbonsäuren, Formaldehyd/ Naphthalinsulfonsäurekondensat und Ammoniumsulfat
	3,00%	der in Beispiel 1 hergestellten Mischung A

enthält, in einem Flottenverhältnis von 1:12 eingebracht.

Die Temperatur der Färbeflotte wird mit einer Heizungsgeschwindigkeit von 3°/Min. auf 130° gebracht, und es wird während einer Stunde bei dieser Temperatur gefärbt. Das gefärbte Gewebe wird dann bei 100° getrocknet und die Fixierung wird während 30 Sek. bei 170° durchgeführt. Man erhält eine graue Färbung.

Die erhaltene Färbung weist nach 72-stündiger Belichtung mit einer Hannaue Sun Test-Lampe eine bessere Lichtechtheit auf als die unter gleichen Bedigungen, aber in Abwesenheit der Mischung A hergestellten Färbung.

Beispiel 3

60 Man verfährt analog zu Beispiel 2, verwendet aber folgende Farbstoffe:

65

CH 674 787G A3

2.00%	des Farbstoffes C.I. Disperse Orange 37
0.14%	des Farbstoffes C.I. Disperse Rot 167, und
0.61%	des Farbstoffes C.I. Disperse blau 73

Es wird eine braune Färbung erhalten, die eine bessere Lichtechtheit als die unter gleichen Bedingungen aber in Abwesenheit der Mischung A hergestellte Färbung aufweist.

10 Beispiel 4

5

	Mischung B	
	40 Teile	Salicylsäurephenylester
15	30 Teile	eines C ₁₄ —18-Fettsäuremethylestergemisches
	20 Teile	Nonylphenol-poly(10)-glykol-äther, und
	10 Teile	N-Methylpyrrolidon

werden bei Raumtemperatur zusammengerührt bis eine klare Lösung entsteht. Diese Mischung B kann anstelle der Mischung A in den Beispielen 2 und 3 verwendet werden.

Beispiel 5

25	Mischung C		
	26,6 Teile	2-Hydroxy-4-methoxy-benzophenon	
	13,4 Teile	Salicylsäurephenylester	
30	10,0 Teile	N-Methyl-pyrrolidon	
00	7,5 Teile	Diäthylenglykol Dibenzoat	
	22,0 Teile	chloriertes Paraffin	
	22,5 Teile	Nonylphenol-poly(10)-glykol-äther	

werden bei Raumtemperatur zusammengerührt bis eine klare Lösung entsteht. Diese Lösung kann anstelle der Mischung A in den Beispielen 2 und 3 verwendet werden.

40 Patentansprüche

1. Färbereihilfsmittel für das Färben von Polyestermaterial, enthaltend einen oder mehrere UV-Absorber zusammen mit einem Emulgiermittel in einem organischen Lösungsmittelsystem, das ein hydrophobes Lösungsmittel und ein hydrophiles Lösungsmittel aus der Reihe der gesättigten heterocyclischen Verbindungen enthält, wobei der UV-Absorber Benzoesäureresorcinmonoester, Salicylsäurephenylester oder eine Verbindung der Formel I

$$\begin{array}{c}
\text{OH} \\
\text{R}_1
\end{array}$$

55

60

65

35

45

50

worin R₁ Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Cyano, C₁₋₄-Alkyl oder C₁₋₄-Alkoxy und R₂ unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Cyano, C₁₋₄-Alkyl oder C₁₋₄-Alk-oxy bedeuten, ist.

2. Färbereihilfsmittel gemäss Anspruch 1, worin der UV-Absorber Benzoesäureresorcinmonoester, 4-Chlor-2,2'4'-trihydroxybenzophenon, 2,2',4-Trihydroxy-benzophenon, 2,4-Dihydroxy-4'-methoxy-benzophenon, 2,2',4,4'-Tetrahydroxy-benzophenon, 2,4-Dihydroxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-methoxy-benzophenon oder Salicylsäurephenylester oder eine Mischung von zwei oder mehreren dieser Verbindungen ist.

3. Färbereihilfsmittel gemäss Anspruch 1 oder 2, worin das Emulgiermittel nicht-ionogen ist.

CH 674 787G A3

4. Färbereihilfsmittel gemäss Anspruch 3, worin das Emulgiermittel ein polyäthoxylierter Fettalkohol, Mono- oder Di- C_{4-12} -alkyl-phenol, Fettsäure oder Öl ist.

5. Färbereihilfsmittel gemäss den Ansprüchen 1–4, enthaltend von 20 bis 50 Gew.-% eines UV-Absorbers, 10 bis 30 Gew.-% Emulgiermittel und 10 bis 50 Gew.-% Lösungsmittel.
6. Verfahren zum Färben von Fasern oder Fäden oder deutsche hergestellten Materialien aus hochmolekularen, organischen Polyestern mit Dispersionsstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass man in Genand deutsche State genwart von Färbereihilfsmitteln gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche färbt.
7. Die nach dem Verfahren gemäss Anspruch 6 hergestellten Färbereierzeugnisse.