



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 438 381 B1**

12

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

Veröffentlichungstag der Patentschrift: **05.04.95**

Int. Cl.⁸: **D06P 1/62, D06P 3/24,
D06P 1/00, D06M 13/256,
D06M 13/415**

Anmeldenummer: **91810014.0**

Anmeldetag: **10.01.91**

Stabilisierung von Färbungen auf Polyamidfasern.

Priorität: **19.01.90 CH 173/90**

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
24.07.91 Patentblatt 91/30

Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
05.04.95 Patentblatt 95/14

Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB IT LI NL SE

Entgegenhaltungen:
**CH-A- 478 947
CH-A- 480 402
CH-A- 534 136**

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

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

EP 0 438 381 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Färbungen auf Polyamidfasern, die mit Dispersions-, Säure- oder 1:2 Metallkomplexfarbstoffen gefärbt sind, neigen zu einer thermischen und/oder photochemischen Instabilität. Diese ist besonders ausgeprägt bei Polyamidfasern, die eine mit einem roten Farbstoff oder mit einer mindestens eine rote Komponente enthaltenden Farbstoffmischung erzeugte Färbung aufweisen.

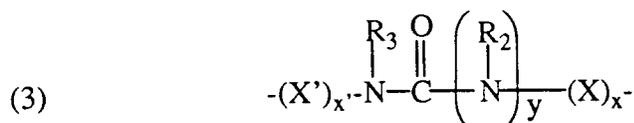
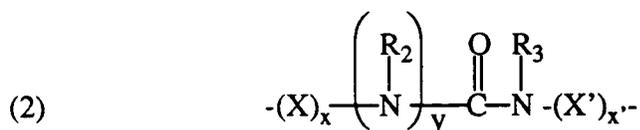
Es wurde nun gefunden, dass diese Nachteile durch eine Behandlung der gefärbten Polyamidfasern mit phenolischen wasserlöslichen Antioxidantien ganz oder zumindest in grossem Masse beseitigt werden können.

Die Erfindung betrifft daher die Verwendung einer Verbindung der Formel (1)



in welcher

A den Rest eines sterisch gehinderten Phenols der Benzolreihe,
Y einen Rest der Formeln (2) oder (3)



worin

X und X' unabhängig voneinander Alkylen, Oxaalkylen oder Thiaalkylen,

R₂ und R₃ unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine gegebenenfalls substituierte Alkylgruppe und x, x' und y unabhängig voneinander je 0 oder 1 sind,

Z einen aliphatischen oder einen carbocyclischen aromatischen Rest, wobei letzterer höchstens zwei mono- oder bicyclische Kerne enthält,

W die Sulfogruppe und

m und n unabhängig voneinander 1 oder 2 bedeuten, und deren wasserlösliche Salze zur Verbesserung der thermischen und/oder photochemischen Stabilität von Färbungen auf Polyamidfasern.

Aus US-A-3 665 031 ist bekannt, ungefärbte Polymere, wie z.B. Polyamide gegen den Einfluss von Hitze und/oder Sauerstoff (Luftoxidation) mit Hilfe von wasserlöslichen phenolischen Antioxidantien der Formel (1) zu schützen. Ein Einfluß auf Färbungen von Polyamidfasern ist nicht genannt.

A in Formel (1) bedeutet beispielsweise einen Monohydroxyphenyl-Rest, in dem mindestens eine o-Stellung zur Hydroxylgruppe durch eine Alkyl-, Cycloalkyl- oder Aralkylgruppe substituiert ist und der gegebenenfalls noch weitere Substituenten trägt.

Alkylgruppen in o-Stellung zur Hydroxylgruppe von A können gerade oder verzweigt sein und 1-12, vorzugsweise 4-8 C-Atome enthalten. Bevorzugt sind dabei α -verzweigte Alkylgruppen. Es handelt sich dabei beispielsweise um die Methyl-, Aethyl-, iso-Propyl-, tert. Butyl-, iso-Amyl-, Octyl-, tert. Octyl- und Dodecylgruppe. Besonders bevorzugt ist dabei die tert. Butylgruppe.

Cycloalkylgruppen in o-Stellung zur Hydroxylgruppe von A enthalten 6-10, vorzugsweise 6-8 C-Atome. Beispiele dafür sind die Cyclohexyl-, Methylcyclohexyl- und Cyclooctylgruppe.

Aralkylgruppen in o-Stellung zur Hydroxylgruppe von A enthalten 7-10, vorzugsweise 8-9 C-Atome. Beispiele dafür sind die α -Methyl- und α, α -Dimethylbenzylgruppe.

Der Rest A kann daneben noch durch weitere, vorstehend definierte Alkyl-, Cycloalkyl- oder Aralkylgruppen substituiert sein, wobei diese bevorzugt in o'- oder p-Stellung zur Hydroxylgruppe stehen, soweit diese Stellungen nicht durch die Bindung an Y besetzt sind. Vorteilhaft ist weiterhin mindestens eine m-

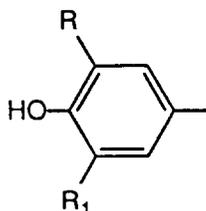
Stellung zur Hydroxylgruppe unsubstituiert, während die andere durch niedere Alkylgruppen, wie die Methylgruppe, substituiert sein kann.

Aus Gründen der leichten Zugänglichkeit und ihrer günstigen Stabilisierungswirkung sind Verbindungen der Formel (1) besonders bevorzugt, in denen A einen Rest der Formel (4)

5

10

(4)



15 in der

R und R₁ unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl oder tert. Butyl darstellen und die Summe der Kohlenstoffatome von R und R₁ mindestens 2 beträgt, bedeutet.

X und X' in Formeln (2) und (3) können geradkettig oder verzweigt sein und 1 bis 8, vorzugsweise 1 bis 5 C-Atome enthalten. Beispiele dafür sind der Methylen-, Äthylen-, Trimethylen-, Propylen-, 2-Thia-trimethylen- oder der 2-Oxapentamethylenrest.

20

Besonders bevorzugt sind Verbindungen, bei denen in den Resten X und X' nicht zwei Heteroatome an das gleiche gesättigte, d.h. tetraedrische Kohlenstoffatom gebunden sind.

R₂ oder R₃ in Formeln (2) und (3) können als Alkylgruppe geradkettig oder verzweigt sein und 1 bis 18, vorzugsweise 1 bis 8 C-Atome enthalten. Beispiele dafür sind die Methyl-, Äthyl-, iso-Propyl-, Pentyl-, Octyl-, Dodecyl- und Octadecylgruppe.

25

Als substituierte Alkylgruppe bedeuten R₂ oder R₃ beispielsweise eine Hydroxyalkyl-, Alkoxyalkyl-, Aminoalkyl-, Alkylaminoalkyl- oder eine Dialkylaminoalkylgruppe mit insgesamt 2 bis 10, vorzugsweise 2 bis 5 C-Atomen. Beispiele dafür sind die β-Hydroxyäthyl-, β-Methoxyäthyl-, β-Aminoäthyl-, β,β'-Diäthylamino-äthyl- oder die β-Butylaminoäthylgruppe.

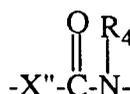
30

R₂ oder R₃ können auch eine Arylgruppe, bevorzugt die Phenylgruppe darstellen.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (1), in denen Y einen Rest der Formel (5)

35

(5)



worin

R₄ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl und X'' C₁-C₄-Alkylen bedeuten, darstellt.

Z in Formel (1) bedeutet beispielsweise den Rest eines unsubstituierten oder durch Carboxylgruppen substituierten niederen Alkans mit mindestens zwei C-Atomen, den Rest eines unsubstituierten oder durch Chlor oder Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkoxy-carbonylamino, Hydroxy, Carboxy, Phenyläthyl, Styryl, Phenyl, Phenoxy, Phenylthio, Phenylsulfonyl oder Acylamino substituierten Benzolkerns, wobei die Gruppe W direkt an diesen Benzolkern oder an einen monocyclischen Arylrest eines seiner Substituenten gebunden sein kann, oder es bedeutet den Naphthalin- oder Tetralinrest.

45

Als Rest eines niederen Alkans kann Z geradkettig oder verzweigt sein und 2 bis 5, vorzugsweise 2 C-Atome enthalten. Es handelt sich also beispielsweise um den Äthylen-, Propylen-, Trimethylen- oder Pentamethylenrest. Dieser Rest kann gegebenenfalls noch durch Carboxylgruppen substituiert sein. Ein Beispiel dafür ist der Carboxyäthylenrest.

50

Als Benzolrest kann Z in Formel (1) noch weiter substituiert sein. Es kann beispielsweise geradkettige oder verzweigte C₁-C₄-Alkylreste aufweisen, z.B. durch die Methyl-, Äthyl- oder iso-Propylgruppe substituiert sein; dabei ist die Methylgruppe bevorzugt. C₁-C₄-Alkoxygruppen als Substituenten eines Benzolrestes Z sind beispielsweise die Methoxy-, Äthoxy- oder Butoxygruppe. Ist Z als Benzolrest durch eine Acylaminogruppe substituiert, so leitet sich dessen Acylrest insbesondere von einer C₂-C₆-aliphatischen oder einer monocarbocyclischen aromatischen Carbonsäure ab. Beispiele sind der Rest der Essig-, Propion-, β-Methoxypropion-, Benzoe-, Aminobenzoe- oder Methylbenzoesäure. Beispiele für C₁-C₄-Alkoxy-

55

ycarbonylaminogruppen als Substituenten eines Benzolrestes Z sind der Methoxy-, Aethoxy- oder Butoxycarbonylaminorest.

Enthält die Gruppe Z als Substituenten Phenyläthyl-, Styryl-, Phenyl-, Phenoxy-, Phenylthio- oder Phenylsulfonylgruppen, so können diese gegebenenfalls durch Chlor oder Brom, C₁-C₄-Alkylgruppen, wie die Methyl- oder Ethylgruppe, C₁-C₄-Alkoxygruppen, wie die Methoxygruppe, Acylaminogruppen, wie die Acetyl- oder Benzoylaminogruppe oder Alkoxy-carbonylaminogruppen, wie die Methoxy- oder Aethoxycarbonylaminogruppe substituiert sein.

Gegebenenfalls können auch mehrere, gleiche oder verschiedene der oben genannten Substituenten des Benzolrestes Z oder seiner arylgruppenhaltigen Substituenten gleichzeitig vorhanden sein.

Als Naphthalinrest kann die Gruppe Z gegebenenfalls noch durch C₁-C₄-Alkyl- oder Alkoxygruppen, wie die Methyl- oder Methoxygruppe substituiert sein.

Die Sulfogruppe W in Formel (1) ist vorzugsweise frei, kann aber auch in Form ihrer Alkali- oder Erdalkalisalze, des Ammoniumsalzes oder der Salze organischer Stickstoffbasen vorliegen. Wegen der Schwerlöslichkeit gewisser Calcium-, Strontium- und Bariumsalze in wasserhaltigen Medien sowie aus ökonomischen Gründen sind dabei Verbindungen der Formel (1) bevorzugt, in denen die Gruppe W in Form ihres Lithium-, Natrium-, Kalium-, Magnesium- oder Ammoniumsalzes oder als Ammoniumsalz einer organischen Stickstoffbase vorliegt, dessen Kation der Formel (6)

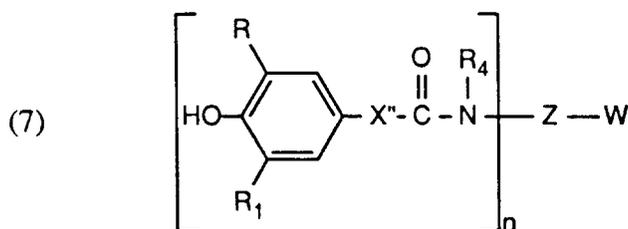


entspricht, worin

R', R'', R''', R'''' unabhängig voneinander Wasserstoff, einen C₁-C₄-Alkyl- oder β -Hydroxy-C₁-C₄-Alkylrest oder einen Cyclohexylrest bedeuten, wobei mindestens zwei dieser Reste miteinander ein carbo- oder heterocyclisches Ringsystem bilden können.

Beispiele für organische Stickstoffbasen, die mit der Gruppe W solche Ammoniumsalze bilden können, sind: Trimethylamin, Triäthylamin, Triäthanolamin, Diäthanolamin, Aethanolamin, Cyclohexylamin, Dicyclohexylamin, Hexamethylenimin oder Morpholin.

Besonders günstig in ihrer Stabilisierungswirkung sind Verbindungen der Formel (7)



In dieser Formel bedeuten

R und R₁ unabhängig voneinander Methyl oder tert. Butyl,

R₄ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl,

X'' C₁-C₄-Alkylen,

Z den Aethylenrest, einen zwei- oder dreiwertigen Rest des Benzols oder Naphthalins oder einen zweiwertigen Rest des Diphenyläthers,

W die Sulfogruppe und

n 1 oder 2.

Die Gruppe W kann in diesen Verbindungen frei oder auch in Form ihrer vorstehend definierten Salze vorliegen.

Die wasserlöslichen Verbindungen der Formel (1) sind bekannt, z.B. aus US-A-3 665 031 und können nach an sich bekannten Methoden hergestellt werden, z.B. durch Umsetzung von n Mol einer Verbindung der Formel (8)



mit einem Mol einer Verbindung der Formel (9)

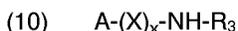


5 in welchen Formeln eines von
P und Q die Gruppe -NH-R₃, das andere die Gruppe



15 V im Falle von y = 1 die Gruppe -OAr, im Falle von y = 0 ein Chlor oder Bromatom oder eine reaktive Aminogruppe, wobei Ar ein aromatischer Rest der Benzol- oder Naphthalinreihe ist, und A, Z, W, R₂, X, X', x, m, n und y die angegebene Bedeutung haben, unter Abspaltung von HV.

Beispiele für unter Formel (8) fallende, zur Herstellung der erfindungsgemässen wasserlöslichen Verbindungen geeignete Ausgangsprodukte der Formel (10)



worin

A, X, x und R₃ die vorstehend angegebene Bedeutung haben, sind:

25 4-Hydroxy-3,5-di-tert.butyl-anilin, 4-Hydroxy-3,5-di-tert.butyl-benzylamin, γ -(4-Hydroxy-3,5-di-tert.butyl-phenyl)-propylamin, 4-Hydroxy-3-tert.butyl-5-methyl-anilin, 4-Hydroxy-3,5-di-cyclohexyl-anilin, 4-Hydroxy-3,5-di-tert.amyl-anilin, 4-Hydroxy-3,5-di-cyclohexyl-benzylamin, 4-Hydroxy-3-methylcyclohexyl-5-methyl-anilin, 2-Hydroxy-3- α,α -dimethylbenzyl-5-methyl-benzylamin, 4-Hydroxy-3,5-dibenzyl-anilin, γ -(4-Hydroxy-3,5-dibenzyl-phenyl)-propylamin, 2-Hydroxy-3-tert.butyl-5-dodecyl-anilin, 4-Hydroxy-3-tert.octyl-5-methyl-benzylamin,
30 4-Hydroxy-3,5-di-isopropyl-benzylamin, 4-Hydroxy-3-tert.butyl-6-methyl-benzylamin, 4-Hydroxy-3,5-di-tert.amyl-benzylamin, 2-Hydroxy-3,5-dimethyl-anilin und 2-Hydroxy-3-tert.butyl-5-methyl-benzylamin.

Beispiele für unter Formel (8) fallende Ausgangsprodukte der Formel (11)



40 worin

A, X, x, R₂, y und V die vorstehend angegebene Bedeutung haben, sind:

β -(4-Hydroxy-3,5-di-tert.butyl-phenyl)-propionsäurechlorid, 4-Hydroxy-3,5-di-tert.butyl-phenyl-acetylchlorid, 4-Hydroxy-3,5-di-tert.butyl-benzoylchlorid, 4-Hydroxy-3-tert.butyl-5-methyl-phenyl-acetylchlorid, 2-Hydroxy-3,5-dimethyl-benzoylchlorid, 2-Hydroxy-3-tert.butyl-5-methyl-benzoylchlorid, S-(4-Hydroxy-3-tert.butyl-5-methyl-benzyl)-thioglykolsäurechlorid, 4-Hydroxy-5-tert.butylphenyl-acetylchlorid, β -(4-Hydroxy-3,5-di-cyclohexyl-phenyl)-propionsäurebromid, (4-Hydroxy-3,5-di-cyclohexyl-phenyl)-acetylchlorid, β -(4-Hydroxy-3-benzyl-5-methyl-phenyl)-propionsäurechlorid, (4-Hydroxy-3-benzyl-5-methyl-phenyl)-acetylchlorid, 4-Hydroxy-3,5-di-isopropyl-phenyl-acetylchlorid, S-(4-Hydroxy-3,5-di-isopropyl-benzyl)-thioglykolsäurechlorid, β -[ω -(4-Hydroxy-3,5-di-tert.butyl-phenyl)-propyloxy]-propionsäurechlorid, [ω -(4-Hydroxy-3,5-di-tert.butyl-phenyl)-propyloxy]-acetylchlorid, β -Methyl- β -(4-hydroxy-3,5-di-tert.butyl-phenyl)-propionsäurechlorid, 4-Hydroxy-3,5-di-tert.amyl-benzyloxy-acetylchlorid, und 4-Hydroxy-5-tert.butyl-3-äthyl-benzyloxy-acetylchlorid.

Beispiele für unter Formel (9) fallende Ausgangsprodukte der Formel (12)



worin

W, m, Z, X', x', R₃ und n die vorstehend angegebene Bedeutung haben, sind:

2-Amino-benzolsulfonsäure, 3-Amino-benzolsulfonsäure, 4-Amino-benzolsulfonsäure, 5-Chlor-2-amino-benzolsulfonsäure, 5-Methyl-4-chlor-2-amino-benzolsulfonsäure, 2-Chlor-5-amino-benzolsulfonsäure, 4-Chlor-3-amino-benzolsulfonsäure, 5-Chlor-3-methyl-3-amino-benzolsulfonsäure, 2,5-Dichlor-4-amino-benzolsulfonsäure, 3-Brom-6-amino-benzolsulfonsäure, 3,4-Dichlor-6-amino-benzolsulfonsäure, 1-Amino-tetralin-4-sulfonsäure, 1-Aminobenzol-2,5-disulfonsäure, 1-Amino-benzol-2,4-disulfonsäure, 1,3-Diaminobenzol-4-sulfonsäure, 1,4-Diaminobenzol-2-sulfonsäure, 2-Amino-5-methyl-benzolsulfonsäure, 5-Amino-2,4-dimethyl-benzolsulfonsäure, 4-Amino-2-methyl-benzolsulfonsäure, 3-Amino-5-isopropyl-2-methyl-benzolsulfonsäure, 2-Amino-4,5-dimethyl-benzolsulfonsäure, 2-Amino-4,5-dimethoxy-benzolsulfonsäure, 5-Amino-2-methyl-benzolsulfonsäure, 2-Amino-5-ethyl-benzolsulfonsäure, 1-Amino-naphthalin-3-sulfonsäure, 1-Amino-naphthalin-4-sulfonsäure, 1-Amino-naphthalin-5-sulfonsäure, 1-Amino-naphthalin-6-sulfonsäure, 1-Amino-naphthalin-7-sulfonsäure, 1-Amino-naphthalin-8-sulfonsäure, 2-Amino-naphthalin-1-sulfonsäure, 2-Amino-naphthalin-5-sulfonsäure, 2-Amino-naphthalin-6-sulfonsäure, 1-Amino-naphthalin-3,6-sulfonsäure, 1-Amino-naphthalin-3,8-disulfonsäure, 2-Amino-naphthalin-4,8-disulfonsäure, 1,4-Diamino-naphthalin-6-sulfonsäure, 3-Amino-4-methoxy-benzolsulfonsäure, 1-Amino-2-methoxy-naphthalin-6-sulfonsäure, 3-Amino-4-hydroxy-benzolsulfonsäure, 3-Amino-6-hydroxy-benzol-1,5-disulfonsäure, 2-Amino-5-hydroxy-naphthalin-7-sulfonsäure, 2-Acetamido-5-amino-benzolsulfonsäure, 2-Amino-5-(p-amino-benzoylamino)-benzolsulfonsäure, 2-Amino-naphthalin-5,7-disulfonsäure, 2-Amino-naphthalin-6,8-disulfonsäure, 2-Amino-5-benzamido-benzolsulfonsäure, 4,4'-Diaminodiphenylether-2,2'-disulfonsäure, 2-Amino-4-carboxy-5-chlor-benzolsulfonsäure, 4-Amino-3-carboxy-benzolsulfonsäure, 5-Amino-3-sulfo-salicylsäure, 2-(β-Phenylethyl)-5-amino-benzolsulfonsäure, 1,2-Bis-[4-amino-2-sulfo-phenyl]-ethan, 4,4'-Diamino-stilben-2,2'-disulfonsäure, 4-Amino-stilben-2-sulfonsäure, 4,4'-Diamino-2'-methoxy-stilben-2-sulfonsäure, 4-Amino-diphenylether-3-sulfonsäure, 2-Amino-diphenylether-4-sulfonsäure, 2-Amino-2'-methyl-diphenylether-4-sulfonsäure, 2-Amino-4-chlor-4'-amyl-diphenylether-5-sulfonsäure, 2-Amino-4,4'-dichlor-diphenylether-2'-sulfonsäure, 2-Amino-4'-methyl-diphenylsulfon-4-sulfonsäure, 2,5-Diamino-2'-methyl-diphenylether-4-sulfonsäure, Benzidin-2,2'-disulfonsäure, 3,3'-Dimethyl-benzidin-6-sulfonsäure, Benzidin-2-sulfonsäure, 2'-Amino-diphenylsulfon-3-sulfonsäure, 5'-Amino-2'-methyl-diphenylsulfon-3-sulfonsäure, 2',5'-Diamino-4-methyldiphenylsulfon-3-sulfonsäure, 3'-Amino-4'-hydroxy-diphenylsulfon-3-sulfonsäure, 3,3'-Diamino-diphenylsulfon-4,4'-disulfonsäure, N-Ethyl-anilin-4-sulfonsäure, N-Methyl-2-naphthylamin-7-sulfonsäure, 2-Aminoethansulfonsäure, N-Methyl-, -Ethyl-, -Propyl-, -iso-Propyl-, -Amyl-, -Hexyl-, -Cyclohexyl-, -Octyl-, -Phenyl-, -Dodecyl- oder -Stearyl-2-amino-ethansulfonsäure, 2-Methyl-2-amino-ethansulfonsäure, ω-Amino-propan-sulfonsäure, ω-Amino-butansulfonsäure, ω-Amino-pentansulfonsäure, N-Methyl-γ-amino-propansulfonsäure, 1,2-Diamino-ethansulfonsäure, 2-Methylamino-propansulfonsäure und 2-Amino-2-carboxy-ethansulfonsäure.

Beispiele für unter Formel (9) fallende Ausgangsprodukte der Formel (13)



worin

W, m, Z, X', x', R₂, y, V und n die vorstehend angegebene Bedeutung haben, sind:

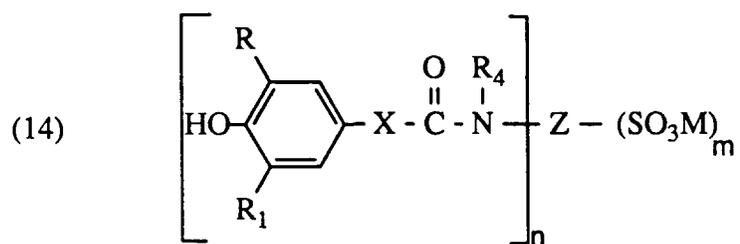
2-Sulfo-benzoylchlorid, 3-Sulfo-benzoylchlorid, 4-Sulfo-benzoylchlorid, 3,5-Disulfo-benzoylchlorid, 3-Sulfo-phthaloylchlorid, 3,4-Disulfo-phthaloylchlorid, 4-Sulfo-phenylacetylchlorid, β-(4-Sulfo-phenyl)-propionsäurechlorid, 3-Sulfo-6-methyl-benzoylchlorid.

Die oben genannten Ausgangsprodukte sind zum Teil bekannt und können nach an sich bekannten Methoden hergestellt werden.

Die Herstellung der erfindungsgemäss verwendbaren Verbindungen der Formel (1) ist in der US-A-3 665 031 näher beschrieben.

Als erfindungsgemäss verwendbare Verbindungen der Formel (1) kommen z.B. Verbindungen der Formel

55



5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Verbindung Nr.	R	R ₁	X	R ₄	Z-SO ₃ M	M	m/n	Fp °C	λ _{max} nm
7	tertC ₄ H ₉	tertC ₄ H ₉	C ₂ H ₄	H		Na	1/1		
8	tertC ₄ H ₉	tertC ₄ H ₉	C ₂ H ₄	H		H	1/1		
9	tertC ₄ H ₉	tertC ₄ H ₉	C ₂ H ₄	H		Na	1/1		
10	tertC ₄ H ₉	tertC ₄ H ₉	C ₂ H ₄	H		H	1/1	198	282
11	tertC ₄ H ₉	tertC ₄ H ₉	C ₂ H ₄	H		Na	1/1		
12	tertC ₄ H ₉	tertC ₄ H ₉	C ₂ H ₄	H		H	1/1	100	251

Tabelle 1: (Fortsetzung)

Tabelle 1: (Fortsetzung)

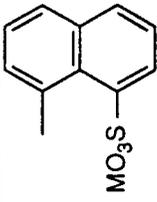
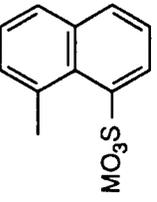
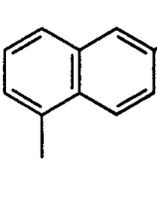
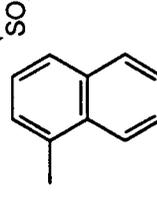
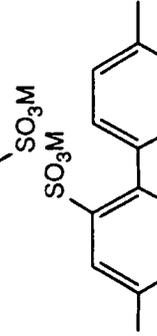
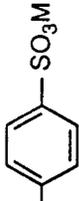
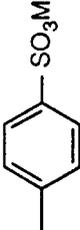
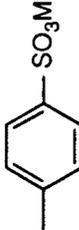
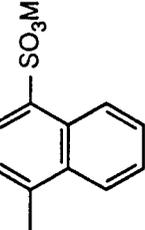
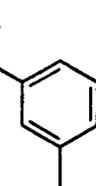
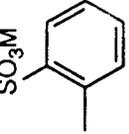
Verbindung Nr.	R	R ₁	X	R ₄	Z-SO ₃ M	M	m/n	Fp °C	λ _{max} nm
13	tertC ₄ H ₉	tertC ₄ H ₉	C ₂ H ₄	H		H	1/1	>200	298
14	tertC ₄ H ₉	tertC ₄ H ₉	C ₂ H ₄	H		Na	1/1		
15	tertC ₄ H ₉	tertC ₄ H ₉	C ₂ H ₄	H		H	1/1		280
16	tertC ₄ H ₉	tertC ₄ H ₉	C ₂ H ₄	H		Na	1/1		
17	(tertC ₄ H ₉) ₂	(tertC ₄ H ₉) ₂	(C ₂ H ₄) ₂	(H) ₂		H	2/2		260

Tabelle 1: (Fortsetzung)

Verbindung Nr.	R	R ₁	X	R ₄	Z-SO ₃ M	M	m/n	Fp °C	λ _{max} nm
18	tertC ₄ H ₉	tertC ₄ H ₉	C ₂ H ₄	CH ₃	-CH ₂ -CH ₂ -SO ₃ M	H	1/1	224	276
19	tertC ₄ H ₉	tertC ₄ H ₉	C ₂ H ₄	CH ₃	-CH ₂ -CH ₂ -SO ₃ M	Na	1/1		
20	tertC ₄ H ₉	tertC ₄ H ₉	C ₂ H ₄	H		H	1/1		273
21	tertC ₄ H ₉	tertC ₄ H ₉	-	H		H	1/1		280
22	tertC ₄ H ₉	tertC ₄ H ₉	NH	H		Na	1/1		
23	tertC ₄ H ₉	tertC ₄ H ₉	CH ₂	H		H	1/1	>210- 220	
24	tertC ₄ H ₉	tertC ₄ H ₉	CH ₂	H		H	1/1	>250	
25	tertC ₄ H ₉	tertC ₄ H ₉	C ₂ H ₄	H		H	1/1	>180	

5

10

15

20

25

30

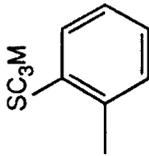
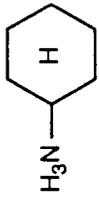
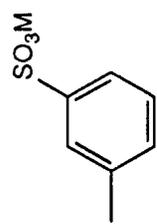
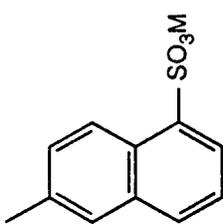
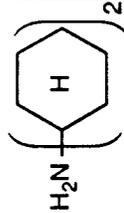
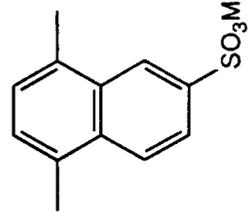
35

40

45

50

Tabelle 1: (Fortsetzung)

Verbindung Nr.	R	R ₁	X	R ₄	Z-SO ₃ M	M	m/n	Fp °C	λ _{max} nm
26	tertC ₄ H ₉	tertC ₄ H ₉	C ₂ H ₄	H			1/1	210	
27	tertC ₄ H ₉	tertC ₄ H ₉	NH	H		H	1/1		
28	tertC ₄ H ₉	tertC ₄ H ₉	NH	H			1/1		
29	tertC ₄ H ₉	tertC ₄ H ₉	C ₂ H ₄	H	-CH ₂ -CH ₂ -SO ₃ M	H	1/1	240	
30	(tertC ₄ H ₉) ₂	(tertC ₄ H ₉) ₂	(C ₂ H ₄) ₂	(H) ₂		H	1/2	192	

55

Tabelle 1: (Fortsetzung)

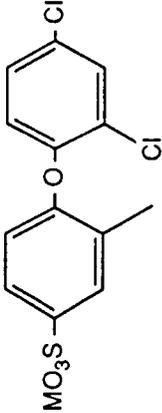
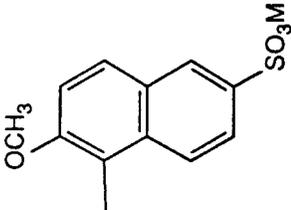
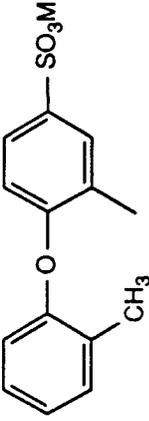
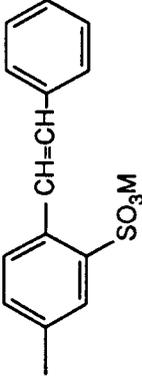
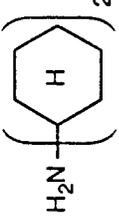
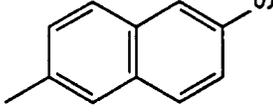
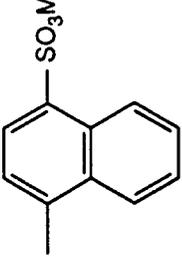
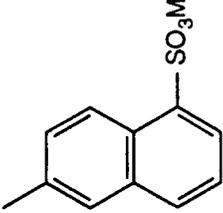
Verbin- dung Nr.	R	R ₁	X	R ₄	Z-SO ₃ M	M	m/n	Fp °C	λ _{max} nm
31	tertC ₄ H ₉	tertC ₄ H ₉	C ₂ H ₄	H		H	1/1	142	
32	tertC ₄ H ₉	tertC ₄ H ₉	C ₂ H ₄	H		H	1/1	185	
33	tertC ₄ H ₉	tertC ₄ H ₉	C ₂ H ₄	H		H	1/1	>300	
34	tertC ₄ H ₉	tertC ₄ H ₉	C ₂ H ₄	H		H	1/1	>300	

Tabelle 1: (Fortsetzung)

Verbin- dung Nr.	R	R ₁	X	R ₄	Z-SO ₃ M	M	m/n	Fp °C	λ_{\max} nm
35	tertC ₄ H ₉	tertC ₄ H ₉	NH	CH ₃	-CH ₂ -CH ₂ -SO ₃ M	H	1/1		
36	tertC ₄ H ₉	tertC ₄ H ₉	NH	H	-CH ₂ -CH ₂ -SO ₃ M		1/1	153-155	
37	tertC ₄ H ₉	tertC ₄ H ₉	C ₂ H ₄	H		H	1/1	>250	
38	tertC ₄ H ₉	tertC ₄ H ₉	C ₂ H ₄	H		H	1/1	208	
39	tertC ₄ H ₉	tertC ₄ H ₉	CH ₂	H		H	1/1	>210	

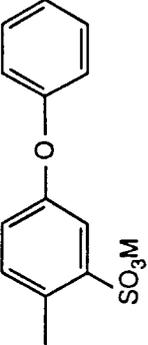
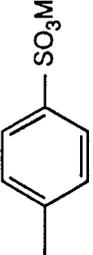
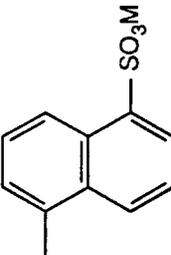
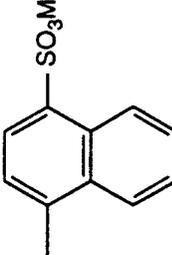
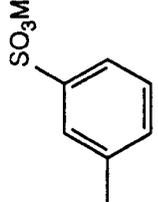
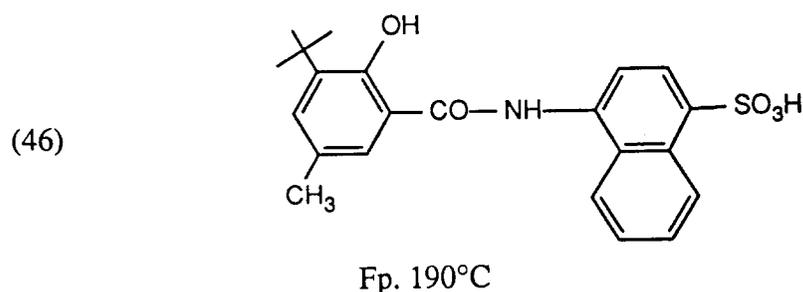
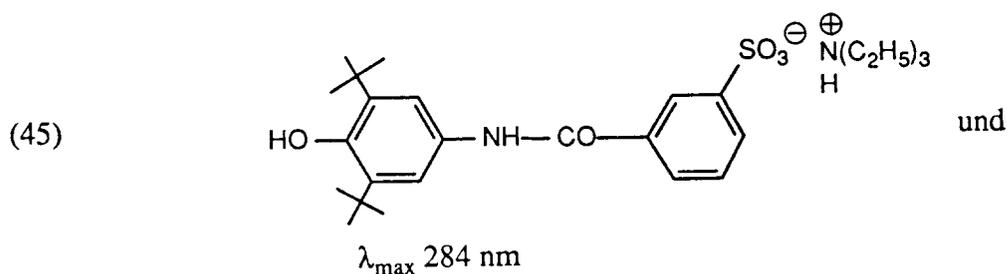
Verbin- dung Nr.	R	R ₁	X	R ₄	Z-SO ₃ M	M	m/n	Fp °C	λ _{max} nm
40	tertC ₄ H ₉	tertC ₄ H ₉	C ₂ H ₄	H		H	1/1	>200	
41	tertC ₄ H ₉	tertC ₄ H ₉	C ₂ H ₄	C ₂ H ₅		H	1/1	180	
42	tertC ₄ H ₉	tertC ₄ H ₉	C ₂ H ₄	H		H	1/1	204	
43	isoC ₃ H ₇	isoC ₃ H ₇	C ₂ H ₄	H		H	1/1	210	
44	tertC ₄ H ₉	tertC ₄ H ₉	-	H		Na	1/1		

Tabelle 1: (Fortsetzung)

sowie die Verbindungen der Formeln



25 Die Verbindungen der Formel (1) werden aus wässrigem Bad appliziert, das die Verbindungen in einer Menge von 0,01 bis 10, vorzugsweise 0,25 bis 3 Gew.-% enthält.

Die Applikation des wasserlöslichen phenolischen Antioxidants kann während oder nach dem Färben, nach einem Auszieh- oder Kontinueverfahren erfolgen. Die Applikation während dem Färben ist bevorzugt.

30 Beim Ausziehverfahren kann das Flottenverhältnis innerhalb eines weiten Bereiches gewählt werden, z.B. 1:3 bis 1:100, vorzugsweise 1:10 bis 1:40. Man arbeitet zweckmässig bei einer Temperatur von 30 bis 130 °C, vorzugsweise 50 bis 95 °C.

Beim Kontinueverfahren beträgt der Flottenauftrag zweckmässig 40-700, vorzugsweise 40-500 Gew.-%. Das Fasermaterial wird dann einem Hitzebehandlungsprozess unterworfen, um die applizierten Farbstoffe und die Antioxidantien zu fixieren. Dieses Fixieren kann auch nach der Kalt-Verweil-Methode erfolgen.

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

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

Man erhält nach der vorliegenden Erfindung Färbungen mit guter thermischer und/oder photochemischer Stabilität.

45 Als die erfindungsgemäss zu stabilisierenden Färbungen kommen solche in Betracht, die durch Dispersions-, Säure- oder Metallkomplexfarbstoffe, besonders Azo-, 1,2-Metallkomplexfarbstoffe, z.B. 1:2-Chrom-, 1:2-Kobaltkomplexfarbstoffe oder Cu-komplexfarbstoffe erzeugt werden. Bevorzugt, aber ohne Beschränkung darauf, sind Färbungen, welche durch rote Farbstoffe oder durch eine rote Komponente aufweisende Farbstoffmischungen erzeugt werden.

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

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

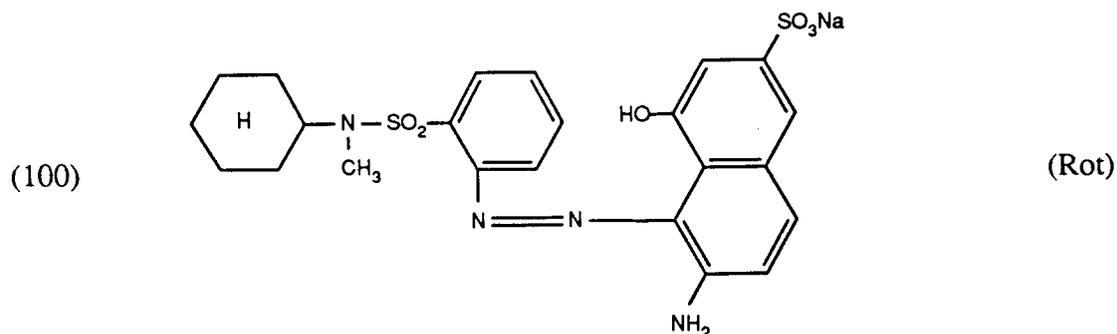
55 Die erfindungsgemäße Verwendung eignet sich vor allem Färbungen auf Polyamidmaterial, das Licht und/oder Hitze ausgesetzt wird und z.B. als Teppiche oder Autopolsterstoff vorliegt.

Die Verwendung eignet sich jedoch auch zur thermischen Stabilisierung von zum sogenannten "Moulding"-Prozess vorgesehenes gefärbtes Polyamid-Material. Dieses Verfahren ist ein Formungsprozess, der kurzzeitig bei hohen Temperaturen arbeitet (z.B. Büstenhalterherstellung).

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

Beispiel 1: Es werden 2 Muster von je 10 g einer PA-6-Maschenware z.B. in einem ©AHIBA Färbeapparat bei einem Flottenverhältnis von 1:30 gefärbt. Dazu werden 2 Flotten bereitet, die 0,5 g/l Mononatriumphosphat und 1,5 g/l Dinatriumphosphat (= pH 7) und 0,2 % des Farbstoffes der Formel

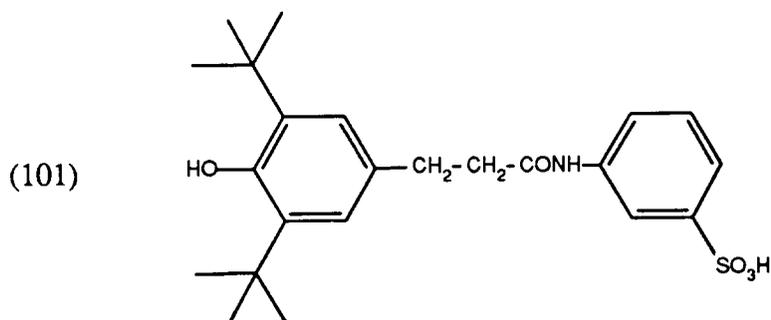
10



20

gelöst enthalten. Die Flotte (1) erhält keinen weiteren Zusatz, die Flotte (2) dagegen 1 % der Verbindung
 25 der Formel

30



35

40 Man beginnt bei 30 °C mit dem Färben, verweilt 10 Minuten bei dieser Temperatur und erhitzt mit 2½ °/Min auf 95 °C. Nach einer Färbezeit von 20 Minuten bei 95 °C gibt man 2 % Essigsäure (80 %) hinzu und färbt noch 20 Minuten. Sodann kühlt man auf 50 °C ab, spült, zentrifugiert und trocknet die Muster.

Die Färbungen werden auf ihre Lichtechtheiten nach SN-ISO 105-BO2 (Xenon) und DIN 75202 (Fakra)
 45 sowie in einem Hitzetest bei 130 °C 60 Stunden lang in einem Umlufttrockenschrank auf Farbtonbeständigkeit geprüft.

Ergebnisse:

50

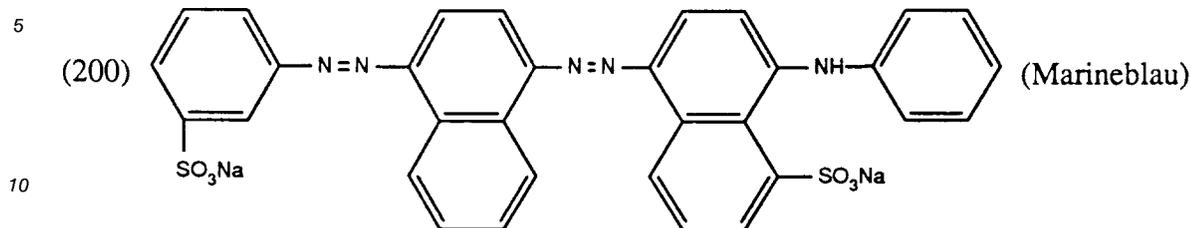
Färbung	Lichtechtheiten		Hitzetest 130 °C; 60 h
	XENON	FAKRA 72 h	
1	-7	-4	stumpfes bräunliches Hellrot brillantes Hellrot
2	7	-6-7	

55

Aus diesen Ergebnissen ist ersichtlich, dass die Verbindung (101) der Färbung sowohl einen photochemischen als auch thermischen Schutz verleiht.

EP 0 438 381 B1

Beispiel 2: Man verfährt wie in Beispiel 1 beschrieben, setzt jedoch anstelle des Farbstoffes (100) 0,4 % des Farbstoffes der Formel



ein.

15 Die Prüfung erbrachte folgendes Ergebnis:

20

Färbung	Lichtechtheiten		Hitzetest 130 ° C; 60 h
	XENON	FAKRA 72 h	
3	4	<4	grau*
4	4-5	4	blau; Spur grauer als Original

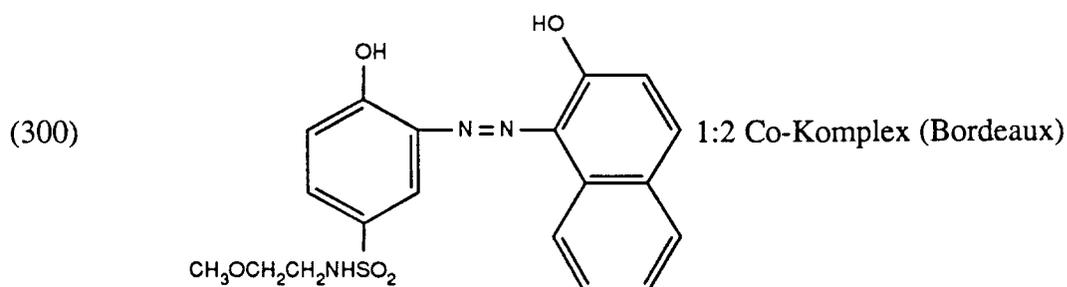
* Farbstoff zerstört

25

Es ist ersichtlich, dass die Verbindung (101) der Färbung vor allem einen thermischen Schutz gibt.

Beispiel 3: Man verfährt wie in Beispiel 1 beschrieben, setzt jedoch anstelle des Farbstoffes (100) 0,15 % des Farbstoffes der Formel

30



40

Die Prüfung der Lichtechtheiten und der Hitzebeständigkeit erbrachte folgende Ergebnisse:

45

Färbung	Lichtechtheiten		Hitzetest 130 ° C; 60 h
	XENON	FAKRA 72 h	
5	7-8	4	*hellbraun
6	7-8	-7	fast unverändert

* Farbstoff zerstört

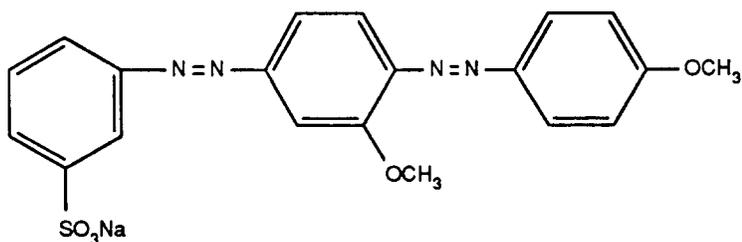
50

Auch hier kann sowohl eine Licht-, als auch Wärmestabilisierung des Farbstoffes festgestellt werden.

Beispiel 4: Es werden 2 Muster von je 10 g einer PA-6-Maschenware z.B. in einem ©AHIBA Färbeapparat bei einem Flottenverhältnis von 1:30 beige gefärbt. Dazu werden 2 Flotten bereitet, die 0,5 g/l Mononatriumphosphat und 1,5 g/l Dinatriumphosphat (= pH 7) und 0,2 % der Farbstoffmischung aus 0,04 % des Farbstoffes der in Beispiel 1 angegebenen Formel (100), 0,08 % des Farbstoffes der Formel

55

(400)



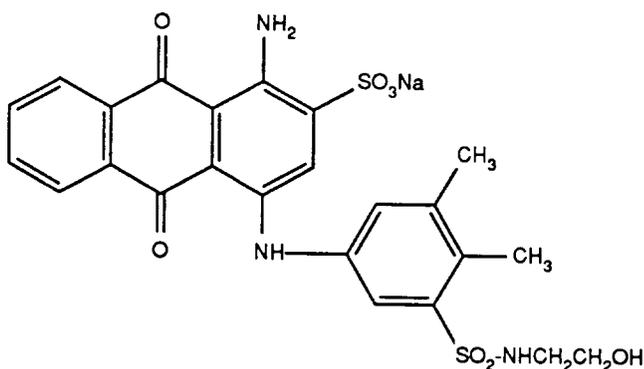
(gelb)

5

10

0,08 % des Farbstoffes der Formel

(401)



(blau)

15

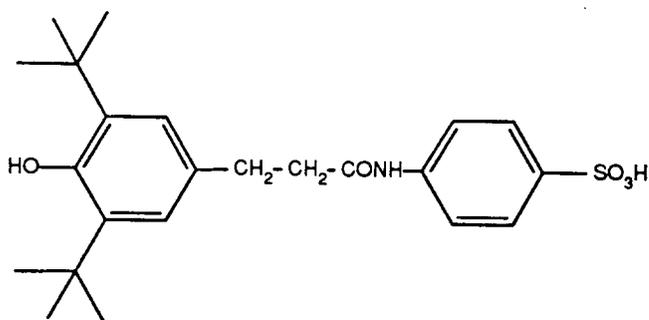
20

25

gelöst enthalten. Die Flotte (1) erhält keinen weiteren Zusatz, die Flotte (2) dagegen 1 % der Verbindung der Formel

30

(402)



35

40

Die Prüfung der Färbungen erbrachte folgendes Resultat:

45

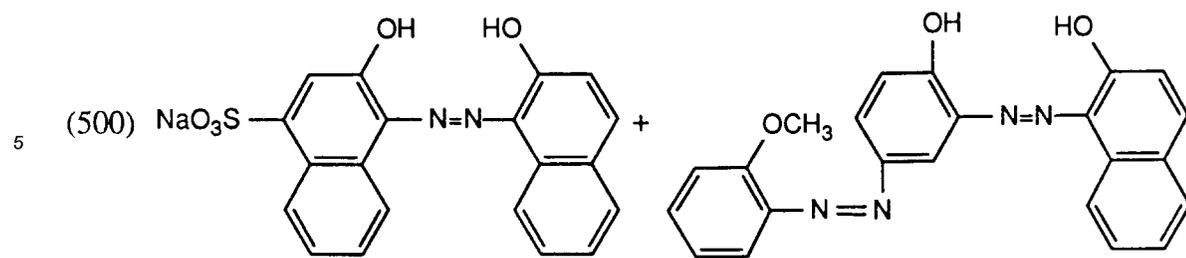
Färbung	Lichteinheiten		Hitzetest 130 °C; 60 h
	XENON	FAKRA 72 h	
7	5-6	1-2	- olivgrün
8	5-6	2-3	-unverändert beige

50

Die Prüfergebnisse zeigen, dass durch den Zusatz der Verbindung (402) neben einer Heisslichtstabilisierung vor allem eine Hitzestabilisierung der Rotkomponente (100) bewirkt wird.

Beispiel 5: Fünf Muster von je 10 g einer PA-6-Maschenware werden, jeweils getrennt, mit folgender Farbstoffkombination von 0,002 % des Farbstoffes der in Beispiel 3 angegebenen Formel (300) und 0,04 % des Farbstoffgemisches (402) (403), und aus 81 Teilen des Farbstoffes der Formel

55

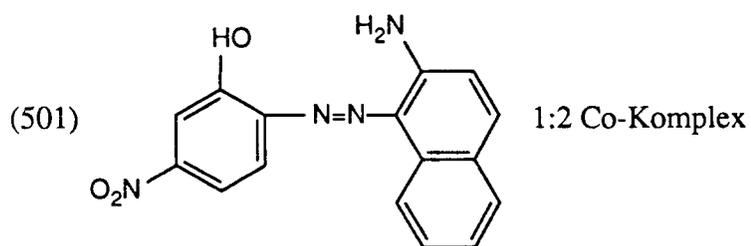


10

1:2 Cr-Komplex

und 12 Teilen des Farbstoffes der Formel

15

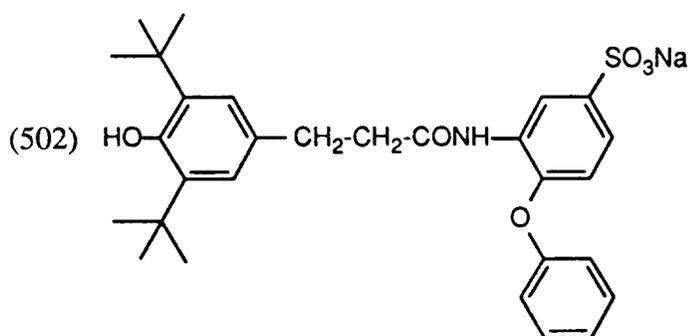


25

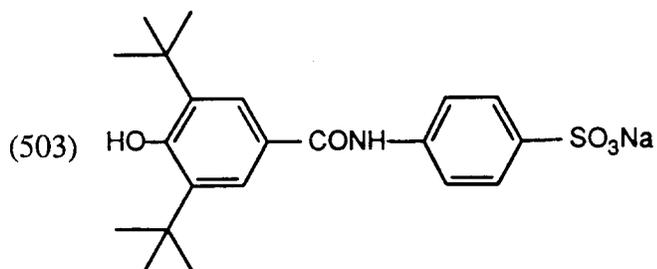
wie in Beispiel 1 vermerkt, gefärbt.

Das Färbebad 1 enthält keinen weiteren Zusatz, während die Bäder 2-6 dagegen jeweils 1 % der Verbindungen der Formeln (502)-(506) in gelöster Form enthalten.

30



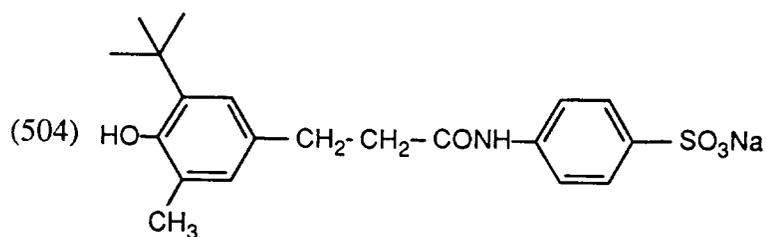
40



50

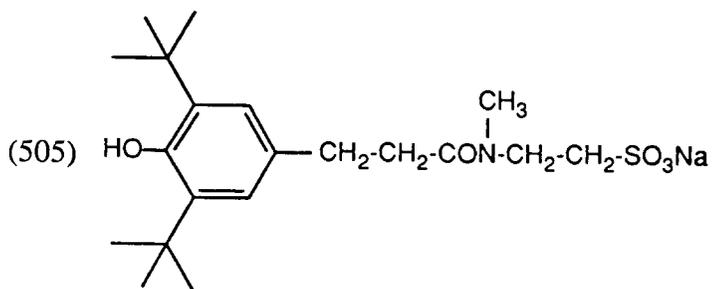
55

5



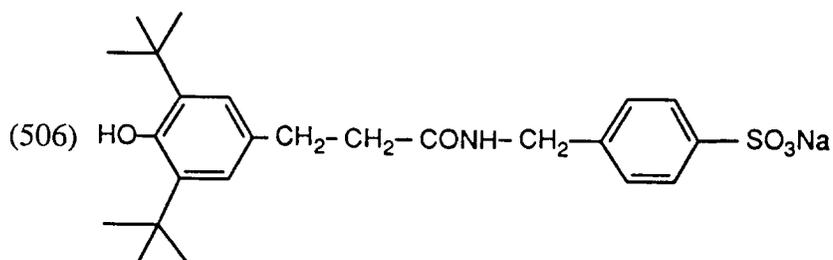
10

15



20

25



30

Die Färbungen werden auf ihre Lichtechtheiten nach DIN 75.202 (FAKRA), auf ihren Verlust an mechanischen Eigenschaften (Prüfung nach SN 198.461) und auf ihre Hitzebeständigkeit geprüft. Folgende Ergebnisse resultierten:

35

Färbebad	Lichtechtheit*		Reissfestigk./Dehnung		Hitzetest 130°C, 60 h
	FAKRA 72 h	FAKRA 144 h	in % nach 216 h Fakra		
1.	2 H	1 H	2,9	22,4**	Farbtonänderung von grau → beige alle Graufärbungen spur gelber; keine Farbstoff- zerstörung
2.	4-5	3	62,4	77,0	
3.	3-4	1-2	46,2	63,8	
4.	4-5	3-4	64,2	79,4	
5.	4-5	3	62,0	77,1	
6.	4-5	3-4	52,3	72,5	

55

*Bewertung gegen Graumassstab; **Material unbrauchbar

Aus den aufgeführten Resultaten ist ersichtlich, dass die Graufärbungen hinsichtlich ihrer photochemischen und thermischen Stabilität durch die beim Färben eingesetzten Verbindungen (502-506) deutlich verbessert werden.

Beispiel 6: Zwei Muster eines PA66-Trikots werden wie in Beispiel 1 beschrieben mit folgenden Mengen Farbstoff violett gefärbt: 0,15 % des Farbstoffes der in Beispiel 1 angegebenen Formel (100) und 0,075 % des Farbstoffes der in Beispiel 4 angegebenen Formel (401). Das Färbebad 1 enthält keinen weiteren Zusatz, während das Färbebad 2 zusätzlich 1,5 % der Verbindung der in Beispiel 4 angegebenen Formel (402) enthält.

Das gut gespülte und getrocknete Trikotmaterial wird anschliessend einer Hitzebehandlung unter sogenannten "Moulding"-Bedingungen (unter "Moulding" versteht man einen Hitzeverformungsprozess, wie er z.B. bei der Büstenhalterherstellung verwendet wird) unterworfen. Dazu wird das Material auf einer Präzisionsbügelpresse "System BASF" (Hersteller K. Schröder KG, D-Weinheim/Bergstr.) kontrolliert erhitzt. Der Versuch erbrachte folgendes Ergebnis:

Presse Temp./Zeit	Farbnuance im Vergleich zum Original	
	Färbung 1	Färbung 2
190 °C; 1 min	spur trüber	keine Verängerung
200 °C; 1 min	deutlich trüber	keine Veränderung
210 °C; 30 sek.	trüber	keine Veränderung
210 °C; 1 min	stark trüber	spur trüber

Die Resultate der Kurzzeitkontakthitzebehandlungen zeigen, dass die die Verbindung (402) enthaltende Färbung zu keinen oder geringeren Farbtonumschlägen (= Farbstoffzerstörung) neigt.

Patentansprüche

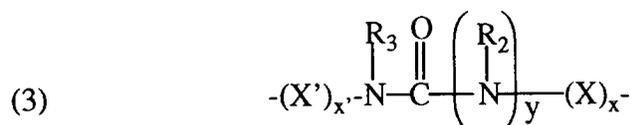
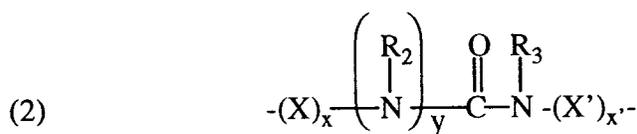
1. Verwendung einer Verbindung der Formel



in welcher

A den Rest eines sterisch gehinderten Phenols der Benzolreihe,

Y einen Rest der Formeln (2) oder (3)



worin

X und X' unabhängig voneinander Alkylen, Oxaalkylen oder Thiaalkylen,

R₂ und R₃ unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine gegebenenfalls substituierte Alkylgruppe und

x, x' und y unabhängig voneinander je 0 oder 1 sind,

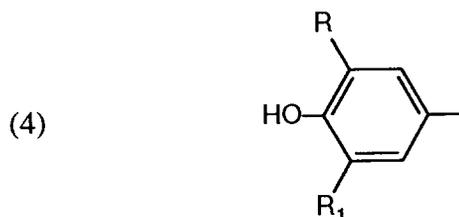
Z einen aliphatischen oder einen carbocyclischen aromatischen Rest, wobei letzterer höchstens zwei mono- oder bicyclische Kerne enthält,

W die Sulfogruppe und

m und n unabhängig voneinander 1 oder 2 bedeuten, und deren wasserlöslichen Salze, zur Verbesse-

rung der thermischen und/oder photochemischen Stabilität von Färbungen auf Polyamidfasern.

2. Verwendung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel (1) verwendet, worin A einen Monohydroxyphenyl-Rest bedeutet, in dem mindestens eine o-Stellung zur Hydroxylgruppe durch Alkyl mit 1-12 C-Atomen, Cycloalkyl mit 6-10 C-Atomen oder Aralkyl mit 7-10 C-Atomen substituiert ist und der gegebenenfalls noch weitere Substituenten trägt.
3. Verwendung gemäss einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel (1) verwendet, worin A einen Rest der Formel (4)



in der

R und R₁ unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl oder tert. Butyl darstellen und die Summe der Kohlenstoffatome von R und R₁ mindestens 2 beträgt, bedeutet.

4. Verwendung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3, worin in den Verbindungen der Formeln (2) und (3) X und X' geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1-8 C-Atomen bedeuten.
5. Verwendung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4, worin in den Verbindungen der Formeln (2) und (3) R₂ und R₃ geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₈-Alkyl bedeuten.
6. Verwendung gemäss einem der Ansprüche 1 und 4, worin in den Verbindungen der Formeln (2) und (3) R₂ und R₃ Hydroxyalkyl, Alkoxyalkyl, Aminoalkyl, Alkylaminoalkyl oder Dialkylaminoalkyl je mit insgesamt 2-10 C-Atomen oder Phenyl bedeuten.
7. Verwendung gemäss Anspruch 1, worin in Formel (1) Y einen Rest der Formel (5)



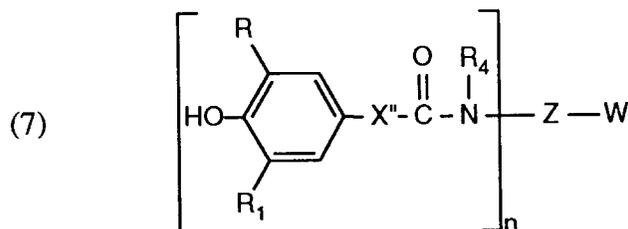
darstellt, worin

R₄ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl und X'' C₁-C₄-Alkyl bedeuten.

8. Verwendung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass Z in Formel (1) den Rest eines unsubstituierten oder durch Carboxylgruppen substituierten Alkans mit mindestens 2 C-Atomen, den Rest eines unsubstituierten oder durch Chlor oder Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkoxy-carbonylamino, Hydroxy, Carboxy, Phenylethyl, Styryl, Phenyl, Phenoxy, Phenylthio, Phenylsulfonyl oder Acylamino substituierten Benzolkernes, wobei die Gruppe W direkt an diesen Benzolkern oder an einen monocyclischen Arylrest eines seiner Substituenten gebunden sein kann, oder es den Naphthalin- oder Tetralinrest bedeutet.

9. Verwendung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel (7)

5



10

verwendet, worin

R und R₁ unabhängig voneinander Methyl oder tert. Butyl,

15

R₄ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl,

X'' C₁-C₄-Alkylen,

Z den Aethylenrest, einen zwei- oder dreiwertigen Rest des Benzols oder Naphthalins oder einen zweiwertigen Rest des Diphenyläthers,

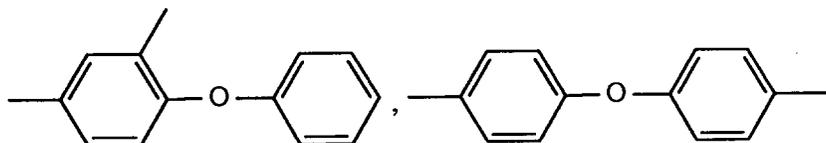
W die Sulfogruppe und

20

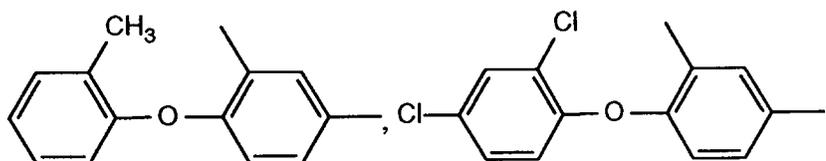
n 1 oder 2 bedeuten.

10. Verwendung gemäss Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel (7) verwendet, worin R und R₁ tert.-Butyl, X'' Methylen oder Ethylen, R₄ Wasserstoff, Methyl oder Ethyl und Z Ethylen, o-, m- oder p-Phenylen, 1,4-Naphthylen, 1,8-Naphthylen, 2-Methoxy-1,6-Naphthylen, 1,5-Naphthylen, 2,5-Naphthylen, 2,6-Naphthylen, 1,4,6-Naphthalintriyl oder die Reste

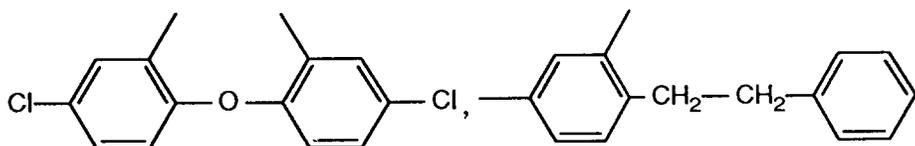
25



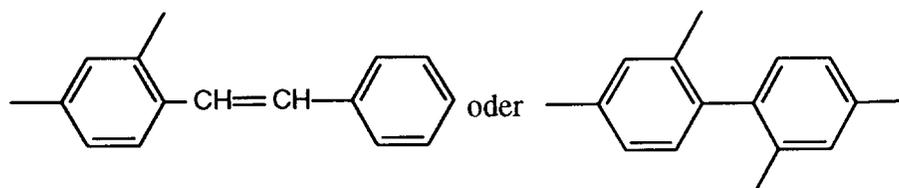
30



35



40



45

50

worin die Sulfogruppe W auch in Form ihrer Alkali- oder Ammoniumsalze vorliegen kann.

11. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass man die Verbindung der Formel (1) nach einem Auszieh- oder Kontinuuverfahren auf die Fasern aufzieht.

55

12. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 11, zur Verbesserung der thermischen und/oder photochemischen Stabilität von mit Säure- oder Metallkomplexfarbstoffen gefärbten Polyamidfasern.

13. Verwendung nach Anspruch 12, zur Verbesserung der thermischen und/oder photochemischen Stabilität von mit roten Säure- oder 1:2 Metallkomplexfarbstoffen oder einer eine rote Komponente enthaltenden Farbstoffmischung gefärbten Polyamidfasern.

Claims

1. The use of a compound of formula



wherein

A is the radical of a sterically hindered phenol of the benzene series

Y is a radical of formula (2) or (3)



wherein

X and X' are each independently of the other alkylene, oxaalkylene or thiaalkylene,

R₂ and R₃ are each independently of the other hydrogen or an unsubstituted or substituted alkyl group, and

x, x' and y are each independently of the other 0 or 1,

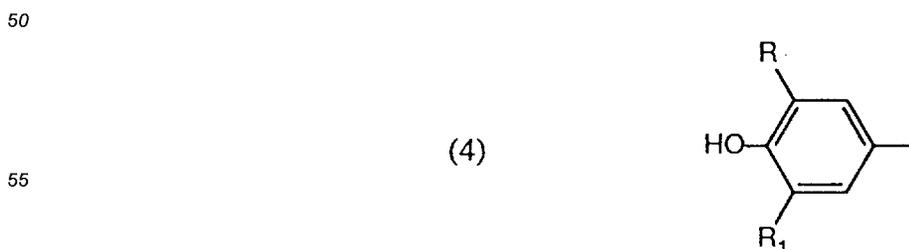
Z is an aliphatic or a carbocyclic aromatic radical, which last-mentioned radical contains not more than two mono- or bicyclic nuclei,

W is the sulfo group, and

m and n are each independently of the other 1 or 2, and the water-soluble salts thereof, for improving the thermal and/or photochemical stability of dyeings on polyamide fibres.

2. The use according to claim 1, which comprises the use of a compound of formula (1) wherein A is a monohydroxyphenyl radical which is substituted in at least one ortho-position to the hydroxyl group by alkyl of 1 to 12 carbon atoms, cycloalkyl of 6 to 10 carbon atoms or aralkyl of 7 to 10 carbon atoms, and which may carry additional substituents.

3. The use according to one of claims 1 and 2, which comprises the use of a compound of formula (1) wherein A is a radical of formula (4)



wherein

R and R₁ are each independently of the other hydrogen, methyl or tert-butyl, and the sum of the carbon atoms of R and R₁ is not less than 2.

- 5 4. The use according to any one of claims 1 to 3, wherein X and X' in the compounds of formulae (2) and (3) are straight-chain or branched alkylene of 1 to 8 carbon atoms.
5. The use according to any one of claims 1 to 4, wherein R₂ and R₃ in the compounds of formulae (2) and (3) are straight-chain or branched C₁-C₈alkyl.
- 10 6. The use according to any one of claims 1 to 4, wherein R₂ and R₃ in the compounds of formulae (2) and (3) are hydroxyalkyl, alkoxyalkyl, aminoalkyl, alkylaminoalkyl or dialkylaminoalkyl, each containing a total of 2 to 10 carbon atoms, or are phenyl.
- 15 7. The use according to claim 1, wherein Y in formula (1) is a radical of formula (5)

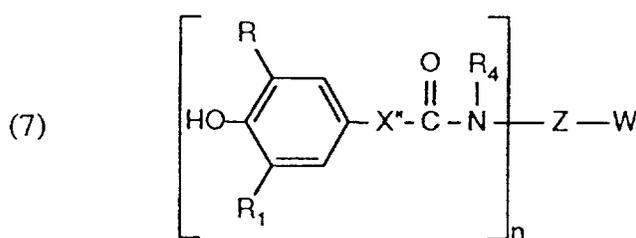


wherein

R₄ is hydrogen or C₁-C₄alkyl and

X'' is C₁-C₄alkylene.

- 25 8. The use according to any one of claims 1 to 7, wherein Z in formula (1) is the radical of an unsubstituted or carboxy-substituted alkane of at least 2 carbon atoms, the radical of an unsubstituted benzene nucleus or of a benzene nucleus which is substituted by chlorine or bromine, C₁-C₄alkyl, C₁-C₄alkoxy, C₁-C₄alkoxycarbonylamino, hydroxy, carboxy, phenylethyl, styryl, phenyl, phenoxy, phenylthio, phenylsulfonyl or acylamino, and the group W may be attached direct to said benzene nucleus or to a monocyclic aryl radical of one of the substituents thereof, or is a naphthalene or tetralin radical.
- 30 9. The use according to claim 1, which comprises the use of a compound of formula (7)



40 wherein

R and R₁ are each independently of the other methyl or tert-butyl,

R₄ is hydrogen or C₁-C₄alkyl,

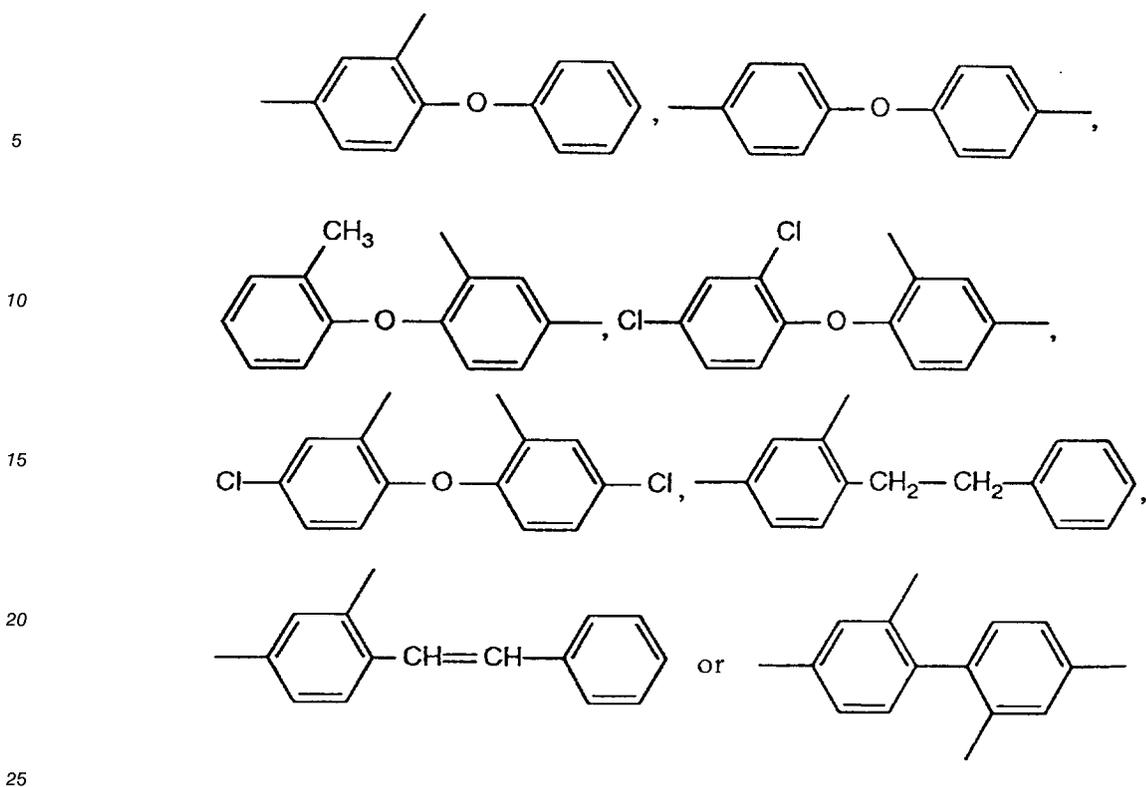
X'' is C₁-C₄alkylene,

50 Z is ethylene, a divalent or trivalent radical of benzene or naphthalene or is a divalent radical of diphenyl ether,

W is the sulfo group, and

n is 1 or 2.

- 55 10. The use according to claim 9, which comprises the use of compounds of formula (7) wherein R and R₁ are tert-butyl, X'' is methylene or ethylene, R₄ is hydrogen, methyl or ethyl, and Z is ethylene, o-, m- or p-phenylene, 1,4-naphthylene, 1,8-naphthylene, 2-methoxy-1,6-naphthylene, 1,5-naphthylene, 2,5-naphthylene, 2,6-naphthylene, 1,4,6-naphthalenetriyl or the radicals



and wherein the sulfo group W may also be in the form of its alkali metal salts or ammonium salts.

- 30
11. The use according to any one of claims 1 to 10, wherein the compound of formula (1) goes on to the fibres by an exhaust or continuous process.
12. The use according to any one of claims 1 to 11 for improving the thermal and/or photochemical stability of polyamide fibres dyed with acid or metal complex dyes.
- 35
13. The use according to claim 12 for improving the thermal and/or photochemical stability of polyamide fibres dyed with red acid or 1:2 metal complex dyes or with a mixture of dyes comprising a red component.

Revendications

40

1. Utilisation d'un composé de formule



45

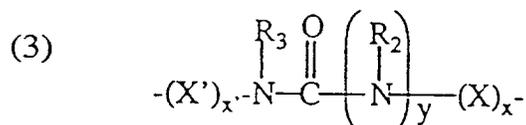
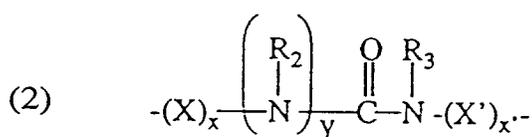
dans laquelle

A est le résidu d'un phénol à encombrement stérique important de la série benzénique,

Y représente un résidu de formule (2) ou (3)

50

55



dans lesquelles X et X' représentent indépendamment un groupe alkylène, oxa-alkylène ou thia-alkylène,

R₂ et R₃ représentent indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle pouvant être substitué et

x, x' et y sont indépendamment l'un de l'autre égaux à 0 ou 1,

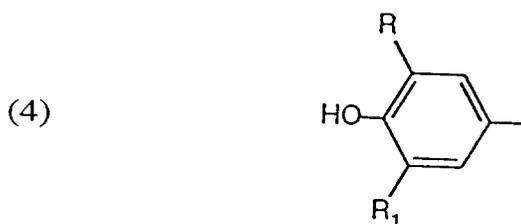
Z représente un résidu aliphatique ou un résidu aromatique carbocyclique, ce dernier pouvant contenir au plus deux noyaux mono- ou bicycliques,

W représente un groupe sulfo et

m et n valent indépendamment l'un de l'autre 1 ou 2, et

leur sels hydrosolubles pour améliorer la stabilité thermique et/ou photochimique de teintures sur des fibres en polyamide.

2. Utilisation conforme à la revendication 1, caractérisée en ce que l'on utilise un composé de formule (1), dans lequel A représente un résidu mono-hydroxyphényle, dans lequel au moins une position en ortho par rapport au groupe hydroxyle est substituée par un groupe alkyle en C₁₋₁₂, cycloalkyle en C₆₋₁₀ ou aralkyle en C₇₋₁₀ et qui porte éventuellement encore d'autres substituants.
3. Utilisation conforme à une des revendications 1 et 2, caractérisée en ce que l'on utilise un composé de formule (1) dans lequel A représente un résidu de formule (4)



dans laquelle

R et R₁ représentent indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène, un groupe méthyle ou ter-butyle et la somme des atomes de carbone de R et R₁ est au moins égale à 2.

4. Utilisation conforme à une des revendications 1 à 3 dans laquelle, dans les composé de formule (2) et (3), X et X' représentent un groupe alkylène à chaîne linéaire ou ramifiée comportant de 1 à 8 atomes de carbone.
5. Utilisation conforme à une des revendications 1 à 4 dans laquelle, dans les formule (2) et (3), R₂ et R₃ représentent un groupe alkyle à chaîne linéaire ou ramifiée comportant de 1 à 8 atomes de carbone.
6. Utilisation conforme à une des revendications 1 à 4 dans laquelle, dans les formule (2) et (3), R₂ et R₃ représente un groupe hydroxyle, alcoxyalkyle, aminoalkyle, alkylaminoalkyle ou dialkylaminoalkyle comportant chacun en tout de 2 - 10 atomes de carbone ou un résidu phényle.

7. Utilisation conforme à la revendication 1 dans laquelle, dans la formule (1), Y représente un résidu de formule (5)

5



10 dans laquelle R₄ représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C₁₋₄ et X'' représente un groupe alkylène en C₁₋₄.

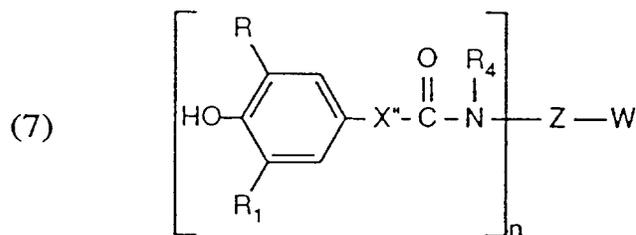
8. Utilisation conforme à une des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que Z dans la formule (1) représente le résidu d'un alcane comportant au moins deux atomes de carbone et qui est non substitué ou porte un ou plusieurs groupes carboxyle, le résidu d'un noyau benzénique non substitué ou substitué par un résidu chloro, bromo, alkyle en C₁₋₄, alcoxy en C₁₋₄, (alcoxy en C₁₋₄)-carbonylamino, hydroxy, carboxy, phényléthyle, styryle, phényle, phénoxy, phénylthio, phénylsulfonyle ou acylamino, le groupe W pouvant être lié directement à ce noyau benzénique ou à un résidu aryle monocyclique d'un de ses substituants, ou il représente un résidu naphthalène ou tétraline.

15

20

9. Utilisation conforme à la revendication 1, caractérisée en ce que l'on utilise un composé de formule (7)

25



30

dans laquelle

35

R et R₁ représentent indépendamment l'un de l'autre un groupe méthyle ou ter-butyle,

R₄ représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C₁₋₄,

X'' représente un groupe alkylène en C₁₋₄,

Z représente un résidu éthylène, un résidu divalent ou trivalent de benzène ou de naphthalène ou un résidu divalent d'un résidu éther de diphenyle,

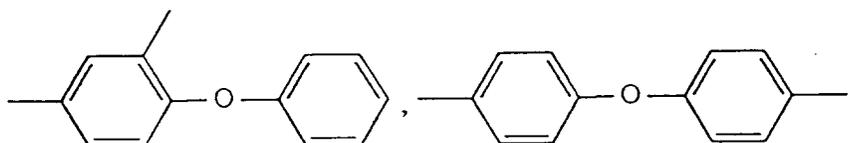
40

W représente un groupe sulfo et

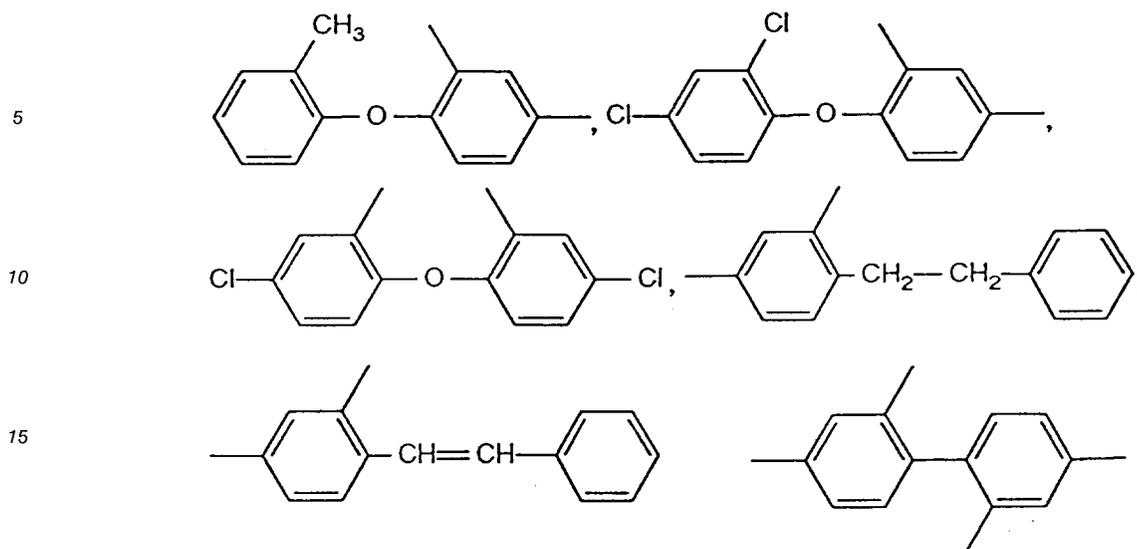
n est égal à 1 ou 2.

10. Utilisation conforme à la revendication 9, caractérisée en ce que l'on utilise des composés de formule (7) dans lesquels R et R₁ représentent un résidu *t*-butyle, X'' représente un groupe méthylène ou éthylène, R₄ représente un atome d'hydrogène, un groupe méthyle ou éthyle et Z un groupe éthylène, *o*-, *m*- ou *p*-phénylène, 1,4-naphtylène, 1,8-naphtylène, 2-méthoxy-1,6-naphtylène, 1,5-naphtylène, 2,5-naphtylène, 2,6-naphtylène, 1,4,6-naphtalènentriyl ou les résidus

50



55



20

où le groupe sulfo W peut se trouver également sous forme de sel de métal alcalin ou de sel d'ammonium.

25

11. Utilisation conforme à une des revendications 1 à 10, caractérisée en ce que le composé de formule (1) est appliqué aux fibres selon un procédé par épuisement ou en continu.

12. Utilisation conforme à une des revendications 1 à 11 pour l'amélioration de la stabilité thermique et/ou photochimique de fibres de polyamide teintées avec des colorants acides ou métallifères.

30

13. Utilisation conforme à la revendication 12 pour améliorer la stabilité thermique et/ou photochimique de fibres en polyamide teintées avec des colorants acides rouges ou des complexes colorant-métal de stoechiométrie 2:1 rouges ou avec un mélange de colorants contenant un composant rouge.

35

40

45

50

55