



CH 677 167 B5



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ CH 677 167 B5

⑤① Int. Cl.⁵: B 05 D 5/06
D 06 L 3/12

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. 677 167 G

⑳ Gesuchsnummer: 1697/86

㉔ Anmeldungsdatum: 25.04.1986

㉔ Priorität(en): 08.05.1985 DE 3516496

㉔ Gesuch
bekanntgemacht: 30.04.1991

㉔ Auslegeschrift
veröffentlicht: 30.04.1991

㉔ Patent erteilt: 31.10.1991

㉔ Patentschrift
veröffentlicht: 31.10.1991

㉔ Inhaber:
Sandoz AG, Basel

㉔ Erfinder:
Weible, Karl-Heinz, Aesch BL

⑤④ **Verfahren zum Löschen der Fluoreszenz von optischen Aufhellern.**

⑤⑦ Mit optischen Aufhellern behandelte oder zu behandelnde Substrate, z.B. textile Materialien, Papier oder Leder, werden mit einem UV-Absorber behandelt, um die Fluoreszenz zu löschen oder zu unterdrücken.

CH 677 167 A3



①9



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

①1 **CH 677 167 G A3**

⑤1 Int. Cl.⁵: **B 05 D** 5/06
D 06 L 3/12

Patentgesuch für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

①2 **AUSLEGESCHRIFT** A3

②1 Gesuchsnummer: 1697/86

②2 Anmeldungsdatum: 25.04.1986

③0 Priorität(en): 08.05.1985 DE 3516496

④2 Gesuch
bekanntgemacht: 30.04.1991

④4 Auslegeschrift
veröffentlicht: 30.04.1991

⑦1 Patentbewerber:
Sandoz AG, Basel

⑦2 Erfinder:
Weible, Karl-Heinz, Aesch BL

⑤6 Recherchenbericht siehe Rückseite

⑤4 **Verfahren zum Löschen der Fluoreszenz von optischen Aufhellern.**

⑤7 Mit optischen Aufhellern behandelte oder zu behandelnde Substrate, z.B. textile Materialien, Papier oder Leder, werden mit einem UV-Absorber behandelt, um die Fluoreszenz zu löschen oder zu unterdrücken.

REPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FR 8606732
FA 378913

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A	FR-A-2 248 365 (SANDOZ) * Revendication 1 * ---	1,5-8, 10
A	GB-A-2 066 317 (APITAL PRODUZIONI INDUSTRIALI S.p.A.) * Revendication 1 * -----	1,5-8, 10
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.4)
		D 06 L D 21 H
Date d'achèvement de la recherche 09-11-1987		Examineur
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande I : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Löschen oder Unterdrücken der Fluoreszenz von mit optischen Aufhellern behandelten oder zu behandelnden Substraten.

Die Wirkung der optischen Aufheller beruht bekanntlich auf deren Fähigkeit, das für das menschliche Auge unsichtbare UV-Licht zu absorbieren und im blauen bis violetten Bereich des Spektrums wieder als Fluoreszenzstrahlung abzugeben. Durch diese additive Blaustrahlung wird das etwas gelbliche Grundweiss von Textilien oder anderen Substraten kompensiert; die optische Aufheller enthaltenden Substrate erscheinen dadurch dem menschlichen Auge weisser als die ohne optische Aufheller. Die optischen Aufheller werden daher in grossem Umfange zur Verbesserung des Weissendrucks von Textilien, Papier, Leder, Anstrichstoffen, Pigmenten usw. eingesetzt.

Es gibt aber Fälle, in denen die Anwesenheit der optischen Aufheller ausserordentlich stört. Beispielsweise, wenn ein einen optischen Aufheller enthaltendes Textilgut überfärbt oder bedruckt wird, setzt sich der Gesamteindruck der Farbe am Tageslicht aus der Adsorption der oder des verwendeten Farbstoffe(s) und der Fluoreszenzstrahlung des optischen Aufhellers zusammen. Bei Betrachtung der Färbung oder des Druckes im Glühlampenlicht (Normlichtart C), das praktisch keine UV-Strahlung enthält, fehlt dann diese Fluoreszenzstrahlung, und der Beobachter bemerkt eine starke Änderung des Farbtones.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zum Löschen oder Unterdrücken der Fluoreszenz von mit optischen Aufhellern behandelten oder zu behandelnden Substraten, dadurch gekennzeichnet, dass man auf diese Substrate vor oder nach dem optischen Aufhellen einen UV-Absorber aufbringt und fixiert.

Unter UV-Absorber werden Substanzen verstanden, die Lichtwellen in der Nähe des UV-Bereiches (<400 nm, besonders zwischen 250–350 nm) stark absorbieren, ohne dass sie dafür Licht anderer Wellenlängen emittieren. Geeignete UV-Absorber sind beispielsweise Benzotriazole, wie 2-(2-Hydroxy-3-tert.-butyl-5-methylphenyl-5-chlorbenzotriazol, Benzophenone wie das 2-Hydroxybenzophenon und Derivate gegebenenfalls in den 2',4,4' und/oder 5-Stellungen substituiert, beispielsweise das 4-Chloro-2,2',4'-trihydroxybenzophenon, 2,2',4-Trihydroxybenzophenon, 2,4-Dihydroxy-4'-methoxybenzophenon, 2,2',4,4'-Tetrahydroxybenzophenon, 2,4-Dihydroxybenzophenon, oder 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon, Benzoesäurederivate wie Benzoessäureresorcinmonoeester, Salicylate wie Salicylsäure-4-C₁₋₁₂-alkylphenylester, Dibenzoylbenzolderivate wie p-Di(4-hydroxysalicyloyl)-benzol oder 2,4-Dibenzoylresorcin, Derivate der α -Cyanoacrylsäureester und Benzylidenmalodinitrile usw. Solche UV-Absorber sind bekannt und beispielsweise in US-Patentschriften 3 214 463 und 3 383 241, DE-AS 1 101 437 und 1 213 407 und GB-Patentschrift 796 003 beschrieben.

Es können auch Mischungen von UV-Absorbern eingesetzt werden.

Der UV-Absorber wird vorteilhaft von einem wässrigen Medium auf das Substrat aufgebracht. Wenn die UV-Absorber wasserunlösliche Produkte sind, können sie als Emulsionen oder Dispersionen in Wasser verwendet werden. Die Emulsionen werden vorteilhaft hergestellt, indem der UV-Absorber in einem Lösungsmittel, beispielsweise White Spirit, gelöst wird und diese Lösung vorzugsweise in Gegenwart eines Emulgiermittels mit Wasser versetzt wird. Bevorzugte Emulgiermittel sind nichtionogene Emulgatoren wie beispielsweise Alkoxylierungsprodukte, vorzugsweise äthoxylierte C₈₋₂₀ Alkohole, C₄₋₁₂ alkylsubstituierte Phenole, C₈₋₂₀ Fettsäure oder Rizinusöl. Vorzugsweise enthalten die nicht-ionogenen Emulgiermittel von 5 bis 50, speziell 5 bis 30 Äthylenoxyeinheiten. Der UV-Absorber kann auch, wie schon erwähnt, als eine wässrige Dispersion von kleinen Teilchen, gegebenenfalls in Gegenwart eines Dispergators, eingesetzt werden. Geeignete Dispergatoren sind beispielsweise solche, die für Dispersionsfarbstoffe verwendet werden, zum Beispiel Ligninsulfonate oder Formaldehyd/Naphthalinsulfonsäure-Kondensate.

Erfindungsgemäss kann der UV-Absorber nach allen bekannten Methoden des Färbens oder Bedruckens, wie Behandlung im langen Bad bei Temperaturen von 20 bis 140°C, Imprägnieren und Verweilen bei Raum- oder erhöhter Temperatur, beispielsweise zwischen 20 und 90°C während 30 Minuten bis 48 Stunden je nach Temperatur, Foulardieren und Fixieren durch Einwirkung von Sattedampf, überhitztem Dampf, Heissluft, Behandlung mit Hochfrequenz- oder Kontakthitze, auf dem Substrat aufgebracht und fixiert werden. Auch kann der UV-Absorber im sogenannten Thermodruck eingesetzt werden. Weiterhin kann der UV-Absorber durch Vermittlung von organischen Hochpolymeren, beispielsweise in Form von wässrigen oder nicht wässrigen Anstrichfarben oder nach der Methode des Pigmentdruckes auf dem Substrat fixiert werden.

Die Wahl der Applikations und Fixiermethode und die Menge des UV-Absorbers richten sich nach dem Substrat, den verwendeten Farbstoffen, den optischen Aufhellern und deren Echtheiten und den Eigenschaften der verwendeten UV-Absorber. Im allgemeinen werden gute Löscheffekte erhalten, wenn der UV-Absorber in einer Menge von 0,1 bis 5% vom Warengewicht eingesetzt wird.

Wie schon erwähnt, kann der UV-Absorber erfindungsgemäss nach dem optischen Aufhellen, bzw. vor, während oder nach dem Färben oder Bedrucken eines mit einem optischen Aufheller behandelten Substrates eingesetzt werden. Die Behandlung mit dem UV-Absorber kann auch vor, während oder nach dem Färben oder Bedrucken erfolgen, bevor das betreffende Substrat mit einem optischen Aufheller behandelt wird. Dies ist z.B. der Fall bei Bekleidungsstücken, die nach dem Gebrauch gewaschen werden. Handelsübliche Waschmittel oder Seifen für den Haushalt enthalten heute meistens optische Aufheller, um die damit gewaschene Wäsche weisser erscheinen zu lassen.

Werden nun mit einem solchen Waschmittel hellfarbig gefärbte bzw. bedruckte Textilien gewaschen, so ergibt sich nach dem Trocknen ein anderer Farbton als vorher. Dies wird besonders im gelbbeigen Bereich beanstandet.

Erfindungsgemäss kann der UV-Absorber auch vor oder nach der Behandlung mit dem optischen Aufheller durch Bedrucken nach bekannten Methoden örtlich mustergemäss auf das Substrat aufgebracht werden. Dadurch wird eine Musterung, die erst beim Bestrahlen mit UV-Licht sichtbar wird, wie es beispielsweise im Theater oder in Discotheken verwendet wird, erreicht.

Je nach angewandten Verfahren werden die optischen Aufhellungseffekte örtlich oder auf der ganzen Fläche gelöscht oder unterdrückt. Diese optischen Aufhellungseffekte sind durch handelsübliche optische Aufheller erzeugt, beispielsweise bekannte anionische oder kationische optische Aufheller sowie Dispersionsaufheller wie sie in Waschmitteln, für die Vorbehandlung der Baumwolle oder anderen natürlichen oder synthetischen Fasern oder für das optische Aufhellen von Papier oder von synthetischen Fasern in der Masse, eingesetzt werden. Als Beispiele von solchen Aufhellern seien Derivate der Bis-(triazinylamino)-stilbendisulfonsäure, Triazolyl-Derivate von Stilbensulfonsäuren, Bis(stilben)-Verbindungen, Pyrazolin-, Cumarin-, Bis(benzimidazolyl)-, Bis(oxyazolyl)-, Naphthalimid-, Cyanin-, Benzoxazolyl- und Oxacyanin-Derivate genannt.

Das erfindungsgemässe Verfahren kann auf alle Substrate, die mit einem optischen Aufheller behandelt wurden oder werden, durchgeführt werden, beispielsweise textile Materialien, Papier oder Leder. Unter textilen Materialien werden z.B. Garne, Gewebe, Gewirke oder Vliese verstanden. Sie bestehen aus natürlichen oder synthetischen Fasern wie beispielsweise Wolle, Baumwolle, Leinen, Seide, Polyamid, Polyester, Acetat, Triacetat, Polyacrylnitril, PVC oder Polyolefine oder aus Mischungen davon.

Der UV-Absorber wird zweckmässigerweise durch Vorversuche ausgewählt, um ein optimales Löschen oder Unterdrücken der Fluoreszenz zu erzielen. Beispielsweise für das Löschen der Fluoreszenz von mit optischen Aufhellern (Dispersionsaufhellern) behandelten oder zu behandelnden Polyester substraten sind UV-Absorber aus der Benzotriazolreihe geeignet.

Das erfindungsgemässe Verfahren ist besonders geeignet zur Behandlung von synthetischen Textilmaterialien, speziell Polyester materialien.

Die nachfolgenden Beispiele dienen der Erläuterung der Erfindung, ohne sie zu begrenzen. Die Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben.

Beispiel 1

Ein in der Masse optisch aufgehelltes Fasergarn aus PES wird in einem Kreuzspulfärbeapparat, bei einem Flottenverhältnis von 1:30 mit einer Flotte behandelt, die pro Liter

0.17 g 2-(2-Hydroxy-3-tert.-butyl-5-methylphenyl)-5-chlorobenzotriazol in wässriger Dispersion
0.5 g Ammonsulfat, und

0.3 g Eisessig
enthält.

Zuerst wird die Flotte innerhalb von 40 Minuten von 40 bis 125° erhitzt. Dann wird das Garn während 30 Minuten bei 125° behandelt. Nach dem Abkühlen wird das Garn gespült und für das Färben fertiggestellt.

Bei Betrachten des behandelten Materials unter einer UV-Lampe ist keinerlei Fluoreszenz mehr festzustellen.

Beispiel 2

Ein vorgängig mit C.I. Fluorescent Brightening Agent 330 nach dem Thermosol-Verfahren optisch aufgehelltes Gewebe aus 100% PES wird mit einem Streifenmuster bedruckt, getrocknet, während 7 Minuten in überhitztem Dampf von 175° behandelt, anschliessend warm und kalt gespült und getrocknet. Beim Betrachten unter einer UV-Lampe zeigt sich ein dunkles Streifenmuster auf einem hellen, bläulich-weissen Untergrund.

Die verwendete Druckpaste hat folgende Zusammensetzung:

4 g/kg 2-(2-Hydroxy-3-tert.-butyl-5-methylphenyl)-5-chlorobenzotriazol in Form einer wässrigen Dispersion

400 g/kg einer 13% Verdickung auf Guar-Basis (Indalca H 735, Hersteller Cesalpinia-Hercules S.A., Bergamo, Italien)

und mit Wasser auf 1000 g gestellt.

Beispiel 3

Eine mit C.I. Fluorescent Brightening Agent 328 nach dem Thermosol-Verfahren optisch aufgehellte Kettenwirkware aus PA 66 wird während 30 Minuten bei 98° und pH 5 mit einer Flotte behandelt, die, bezogen auf das Gewicht der Ware, 0.5% 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon in Form einer Lösung in White Spirit enthält, der als Emulgator noch ein Ölsäurepolyglykolester zugesetzt wurde. Nach der Behandlung wird mit kaltem Wasser gespült.

Beim Betrachten des behandelten Materials unter einer UV-Lampe ist nur noch eine geringe Fluoreszenz festzustellen.

Beispiel 4

Eine mit C.I. Fluorescent Brightening Agent 328 nach dem Thermosol-Verfahren optisch aufgehellte Kettenwirkware aus PA 66 wird während 30 Minuten bei 98° und pH 5 mit einer Flotte behandelt, die, bezogen auf das Gewicht der Ware, 0.5% 2-Hydroxy-4-methoxy-5-sulfo-benzophenon enthält. Nach der Behandlung wird mit kaltem Wasser gespült.

Beim Betrachten des behandelten Materials unter einer UV-Lampe ist ein starker Rückgang der Fluoreszenz festzustellen.

Beispiel 5

Ein mit C.I. Fluorescent Brightening Agent 340 nach dem Ausziehverfahren optisch aufgehelltes

Gewebe aus PAC wird während 1 Stunde bei 98° und pH 6 mit einer Flotte behandelt, die, bezogen auf das Gewicht der Ware, 1% 2,2'-Dihydroxy-4,4'-dimethoxybenzophenon in Form einer wässrigen Dispersion enthält. Nach der Behandlung wird warm und kalt gespült.

Beim Betrachten des behandelten Materials unter einer UV-Lampe ist nur noch eine geringe Fluoreszenz festzustellen.

Beispiel 6

Eine Maschenware, hergestellt aus texturierten Garnen aus PA 66, wird bei einem Flottenverhältnis von 1:15 nach folgender Vorschrift gefärbt:

0.1% C.I. Acid Orange 145

1.0% 2,2'-Dihydroxy-4,4'-dimethoxy-5-sulfonatriumbenzophenon
pH 4,5, eingestellt mit Essigsäure.

Das Material wird in das vorbereitete Bad eingebracht und unter ständiger mechanischer Bewegung von 60° auf 98° mit 1°/min aufgeheizt und dann noch weitere 30 min. bei 98° gefärbt. Anschliessend wird einmal bei 50° und einmal kalt gespült und dann bei ca. 80° getrocknet.

Wird ein Teil des so gefärbten Stoffes mit 3 g/l eines handelsüblichen Feinwaschmittels, das optische Aufheller enthält (Markenname: Wollana, Hersteller ESWA AG, Schweiz) bei einem Flottenverhältnis von 1:30 während 30 min. bei 40° gewaschen und anschliessend gespült und getrocknet, so beobachtet man beim Vergleichen der gewaschenen mit der ungewaschenen Probe nur eine geringe Veränderung des Farbtones der gewaschenen Probe.

Wird die gleiche Färbung ohne Zusatz des Benzophenons hergestellt und dann dem vorher beschriebenen Waschprozess unterworfen, so beobachtet man beim Vergleichen der gewaschenen mit der nichtgewaschenen Probe eine starke Veränderung des Farbtones des gewaschenen Probe in Richtung Violett.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Löschen oder Unterdrücken der Fluoreszenz von mit optischen Aufhellern behandelten oder zu behandelnden Substraten, dadurch gekennzeichnet, dass man auf diese Substrate vor oder nach dem optischen Aufhellen einen UV-Absorber aufbringt und fixiert.

2. Verfahren gemäss Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der UV-Absorber auf ein mit einem optischen Aufheller behandeltes Substrat aufgebracht und fixiert wird.

3. Verfahren gemäss Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der UV-Absorber auf das Substrat aufgebracht und fixiert wird, bevor das Substrat mit einem optischen Aufheller behandelt wird.

4. Verfahren gemäss Patentanspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Behandlung mit dem UV-Absorber vor, während oder nach dem Färben oder Bedrucken des Substrats erfolgt.

5. Verfahren gemäss Patentanspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das mit dem opti-

schen Aufheller behandelte Substrat mustergemäss mit dem UV-Absorber bedruckt wird.

6. Mittel zum Löschen oder Unterdrücken der Fluoreszenz eines mit einem optischen Aufheller behandelten oder zu behandelnden Substrates, enthaltend einen UV-Absorber.

7. Substrate behandelt nach dem Verfahren gemäss Patentanspruch 1.