



①



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
EIDGENÖSSISCHES INSTITUT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ CH 686 577 A5

⑤① Int. Cl.⁶: C 09 B 069/06
C 09 B 067/32
C 08 K 005/17

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ PATENTSCHRIFT A5

②① Gesuchsnummer: 01852/94

②② Anmeldungsdatum: 13.06.1994

③③ Priorität: 16.06.1993 DE A4319873.2

②④ Patent erteilt: 30.04.1996

④⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 30.04.1996

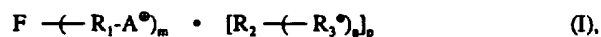
⑦③ Inhaber:
CLARIANT FINANCE (BVI) LIMITED,
CITCO BUILDING ROAD TOWN, TORTOLA (VG)

⑦② Erfinder:
Goldmann, Jürgen, Dr., Münchenstein (CH)
Kaul, Bansi Lal, Dr., Biel-Benken BL (CH)

⑦④ Vertreter:
Sandoz Technologie AG, Postfach, 4002 Basel (CH)

⑤④ Farbstoffsalze.

⑤⑦ Die Farbstoffsalze der Formel I



worin

F den Rest eines Farbstoffmoleküls,

R₁ die direkte Bindung oder ein Brückenglied,

R₂ einen C₈₋₂₄-aliphatischen Rest,

R₃ einen Rest der Formel -COO-, -SO₃-, -PO₃- oder -PO₂-,

A[⊕] einen Rest mit sterisch gehinderter Ammonium- oder Immoniumgruppe,

m 1, 2, 3 oder 4,

n 1, 2 oder 3 und

p 1, 2, 3 oder 4 bedeuten,

wobei

n · p = m,

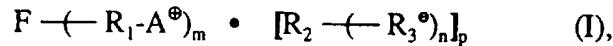
eignen sich ausgezeichnet zum Massfärben von Polymeren.



Beschreibung

Gegenstand der Erfindung sind salzförmige Farbstoffe, die sich zum Massefärben von natürlichen oder synthetischen Polymeren, insbesondere zum Färben von Polyolefinen, die auch zu feinen Fasern versponnen werden, eignen. Diese Farbstoffe werden auf dem Wege der Massefärbung appliziert, sie lösen sich in den Polymeren und ergeben darum eine transparente Färbung. Die Affinität der Farbstoffe zu den Polymeren, insbesondere zu den Polyolefinen ist ausgezeichnet, sie zeigen keine Tendenz, aus dem Substrat herauszumigrieren (ausblühen, abbluten).

Die neuen Farbstoffe entsprechen der Formel I



worin

F den Rest eines Farbstoffmoleküls,

R₁ die direkte Bindung oder ein Brückenglied,

R₂ einen C₈₋₂₄-aliphatischen Rest

R₃ einen Rest der Formel -COO-, -SO₃-, -PO₃- oder -PO₂-,

A[⊕] einen Rest mit sterisch gehinderter Ammonium- oder Immoniumgruppe,

m 1, 2, 3 oder 4,

n 1, 2 oder 3 und

p 1, 2, 3 oder 4 bedeuten,

wobei

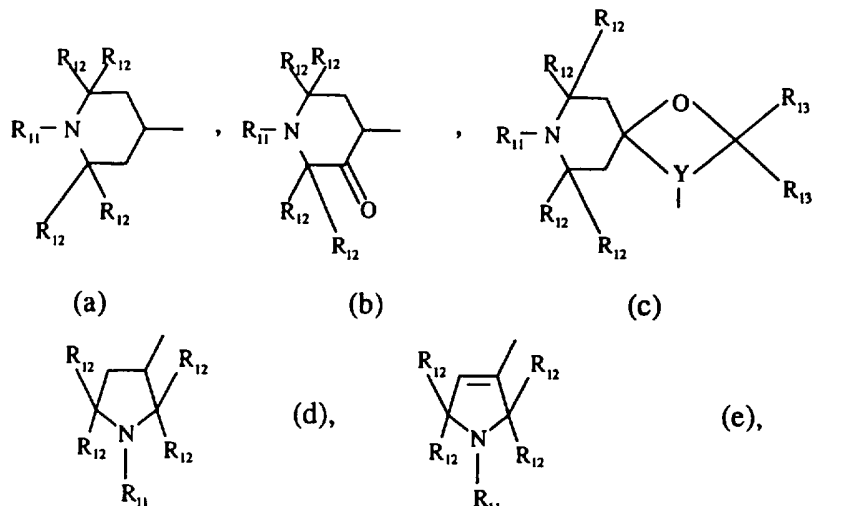
n · p = m.

Als Farbstoffe F kommen alle von Sulfonsäuregruppen freien Farbstoffe in Betracht, zum Beispiel Azo-, Anthrachinon-, Phthalocyanin-, Perylen-, Indigo-, Thioindigo-, Chinacridon-, Dioxazin-, Isoindolin-, Isoindolinon- und Diketopyrrolo-pyrrol-Farbstoffe, insbesondere Azo-, Anthrachinon-, Phthalocyanin- und Perylenfarbstoffe. Die Farbstoffe können auch komplex gebundenes Metall enthalten. Als Brückenglied R₁ kommen zweiwertige Reste, z.B. solche der Formeln -O-, -CO-, -NR₃-, -O-CO-, -CO-O-, -SO₂-, -NR₃-CO-, -CO-NR₃-, -SO₂-NR₃ oder -NR₃-CO-NR₃- in Betracht, wobei R₃ Wasserstoff oder C₁₋₄-Alkyl bedeutet.

R₂ ist vorzugsweise ein einwertiger aliphatischer Rest, der sich von einer höheren gesättigten oder ungesättigten Fettsäure ableitet. Aus Preisgründen wird man zur Salzbildung mit den sterisch gehinderten Aminogruppen enthaltenden Farbstoffen vorzugsweise handelsübliche Fettsäuren oder Ölsäure oder Monosulfon-, Monophosphon- oder Monophosphinsäuren von C₈-C₂₄-Aliphaten, also Säuren, worin n = 1 verwenden.

In Abhängigkeit von den eingesetzten Farbstoffen F ist m eine Zahl von 1 bis 4; im allgemeinen, z.B. bei Azo-, Anthrachinon- und Perylenfarbstoffen ist m 1 oder 2, vorzugsweise 1, bei Phthalocyaninfarbstoffen kann m bis zu vier sein.

Bevorzugte Reste A mit sterisch gehinderter Aminogruppe entsprechen den Formeln a bis e:



worin

R₁₁ Wasserstoff oder C₁₋₄-Alkyl, vorzugsweise Wasserstoff oder Methyl, insbesondere Wasserstoff,

alle R₁₂ C₁₋₅-Alkyl, vorzugsweise Methyl,

die beiden R_{13} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_{1-2} -Alkyl, ein R_{13} auch Phenyl oder beide R_{13} zusammen eine Gruppe der Formel $-(CH_2)_{11}-$ und

5 Y eine Gruppe der Formel $\begin{array}{c} | \\ -N-CO- \text{ oder } -CO-N- \\ | \end{array}$ bedeuten.

Insbesondere bevorzugt sind die Reste der Formel (a) worin R_{11} Wasserstoff und alle R_{12} Methyl bedeuten.

10 In Salzform ist das sterisch gehinderte Stickstoffatom in den Resten der obigen Formeln protoniert.
Die Herstellung der neuen Farbstoffe erfolgt durch Umsetzung eines Mol einer ein sterisch gehindertes, protonierbares Stickstoffatom enthaltenden Verbindung der Formel II



15 worin A_1 ein Rest mit einem sterisch gehinderten, protonierbaren Stickstoffatom ist, mit p Mol einer Säure der Formel III



20

Die Herstellung der Verbindungen der Formel II liegt im Bereich des Fachmannes, sehr viele solcher Verbindungen sind schon literaturbekannt. Die Säuren der Formel m sind nach bekannten Verfahren leicht herzustellen, zum Teil sind sie Handelsprodukte. Die Protonierung (Salzbildung) verläuft auf allgemein bekannte Weise, schon beim einfachen Vermischen, z.B. in wässrigem Medium. Sie kann selbst beim Vermischen der Verbindungen der Formeln II und m mit dem Polymer durchgeführt werden.

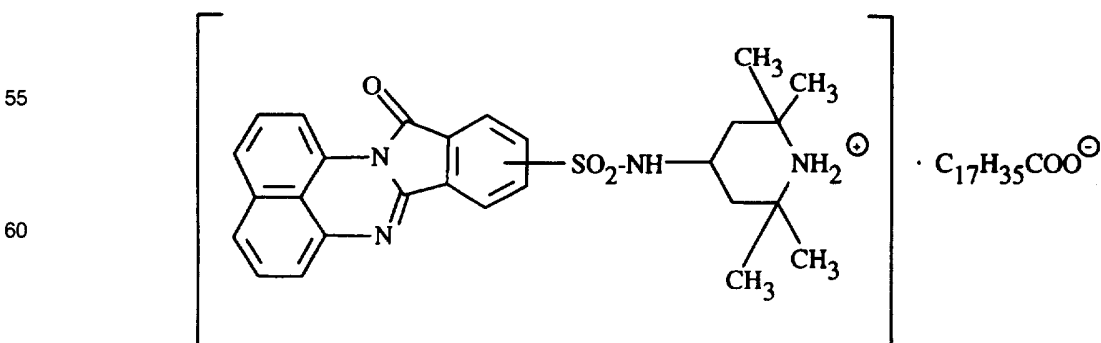
25 Das Massefärben der Polymeren erfolgt auf allgemein bekannte Weise. Im allgemeinen verwendet man 0,01 bis 3%, insbesondere 0,1 bis 1,5% der erfindungsgemässen Farbstoffe (der Formel I), bezogen auf das Gewicht des zu färbenden Polymeren. Unter den bevorzugten Polymeren, den Polyolefinen werden hier alle handelsüblichen Polyolefine, z.B. Polypropylen, Hoch-, Mittel- und Niederdruck-Polyäthylen, verstanden. Die faserbildenden erfindungsgemäss gefärbten Polymeren können wie übliche (ungefärbte) Polymere zu Fasern, insbesondere auch Fasern mit feinem Titer, versponnen werden. Das so gefärbte Material, insbesondere die so gefärbten Polyolefine zeichnen sich durch hervorragende Echtheiten, insbesondere Licht-, Wasch-, Reib-, Migrier- und Trockenreinigungsechtheit, aber auch durch ausserordentliche Stabilität des Substrats gegen den Abbau durch (UV-)Licht, Hitze und Oxidation, aus.

35 Die Polymeren können auch mit Farbstoffkonzentraten («Masterbatches» mit den erfindungsgemässen Farbstoffen oder Vorstufen zu diesen Farbstoffen) gefärbt werden. Diese Konzentrate eignen sich besonders gut zum Einfärben von Polypropylen, das zu feintitigen Fasern versponnen wird. Vorzugsweise enthalten diese Konzentrate neben dem Farbstoff eine mit Polypropylen gut verträgliche, inerte polymere Verbindung z.B. ein Polyolefin (etwa in Pulverform) oder Poly-ε-caprolacton. Diese Farbstoffkonzentrate enthalten im allgemeinen 10 bis 70% Farbstoff (bezogen auf das Gewicht des fertigen Konzentrates). Die Herstellung solcher Konzentrate erfolgt auf eine dem Fachmann geläufige Weise, z.B. durch Vermischen (Verrühren, Verkneten) der Bestandteile, gegebenenfalls in Gegenwart eines leicht (z.B. durch Destillation) entfernbaren, inerten Lösungsmittels.

45 In den folgenden Beispielen bedeuten die Teile Gewichtsteile und die Prozente Gewichtsprozente. Die Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben.

Beispiel 1

50 Synthese des Farbstoffsalzes der Formel



a) In 358 Teile Chlorsulfonsäure werden unter Rühren, im Verlauf von 45 Minuten, 54 Teile 12-H-Phthaloperin-12-on eingetragen, wobei die Temperatur bei $24^{\circ} \pm 1^{\circ}$ konstant gehalten wird. Zur Vervollständigung der Reaktion wird noch ca. 24 Stunden weiter gerührt. Das so erhaltene Sulfochlorid wird portionenweise in ein mit Rührer und Kühlung versehenes Gefäss, in dem 600 Teile Eis und 100 Teile Wasser vorgelegt werden, so eingetragen, dass die Temperatur nicht über 20° steigt. Zu diesem Zweck werden mit dem Sulfochlorid weitere 1200 Teile Eis portionenweise zugefügt und danach noch 15 Minuten gerührt. Die schliesslich entstandene Suspension wird abfiltriert und der Rückstand mit Eis/Wasser-Gemisch (2000 Teile) gewaschen.

Das so erhaltene Sulfochlorid des 12-H-Phthaloperin-12-ons wird langsam, im Verlauf von 30 Minuten, zu einem Gemisch aus 500 Teilen Wasser, 300 Teilen Eis und 64,2 Teilen 2,2,6,6-Tetramethyl-4-aminopiperidin gegeben, man rührt 12 Stunden, wobei die Temperatur auf $20^{\circ} \pm 2^{\circ}$ steigen darf. Darauf wird die orangefarbene Suspension abfiltriert, der Rückstand erst mit 300 Teilen Wasser gewaschen, dann in eine Lösung von 21,2 Teilen Soda in 500 Teilen Wasser eingerührt, 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, abfiltriert, mit Wasser neutral gewaschen und bei 80° , unter Anlegen eines Vakuums von ca. 30 mbar getrocknet.

b) 24,4 Teile der so erhaltenen Verbindung werden in 200 Teilen entmineralisierten Wassers, dem 5,8 Teile konzentrierte Salzsäure zugefügt wurden, 2 Stunden verrührt und dann unter Rühren mit einer auf 90° erhitzten Lösung von 14,2 Teilen Stearinsäure in 500 Teilen entmineralisierten Wassers und 2 Teilen Natriumhydroxid versetzt. Man rührt die orangefarbene Suspension 2 Stunden bei 50° , filtriert den Farbstoff ab, wäscht ihn viermal mit je 100 Teilen Wasser salzfrei und trocknet ihn bei 80° und einem Vakuum von ca. 30 mbar.

Der so erhaltene Farbstoff eignet sich ausgezeichnet zum Massefärben von Polyolefinen, insbesondere auch zum Massefärben von Polypropylen, das anschliessend zu feintitrigen Fasern versponnen wird.

Beispiel 2

(Herstellung eines Farbstoffkonzentrats)

In 320 Teilen Aceton werden 68,4 Teile Poly-ε-caprolacton und 2,8 Teile Stearinsäure bei ca. 50° gelöst und sodann mit 4,8 Teilen des gemäss Beispiel 1a) hergestellten 12-H-Phthaloperin-12-on-sulfonsäure-2',2',6',6'-tetramethylpiperidyl-4-amids versetzt und 2 Stunden bei 55° gerührt.

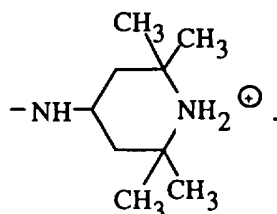
Danach wird das Aceton abdestilliert und man erhält so ein Farbstoffkonzentrat, das sich sehr leicht und gut in den meisten Polymeren verteilt.

Beispiel 3

(Anwendungsbeispiel)

99,8 Teile handelsübliches Polypropylen werden zusammen mit 0,1 Teil Stearinsäure und 0,1 Teil des gemäss Beispiel 1a) hergestellten 12-H-Phthaloperin-12-on-sulfonsäure-2',2',6',6'-tetramethylpiperidyl-4-amids 30 Sekunden bei 160° im «Gelimat» geliert und unmittelbar darauf zwischen zwei Stahlplatten bei einem Druck von 31 kg/cm^2 verpresst. Man erhält so eine sehr egal gefärbte Polypropylenplatte.

In der folgenden Tabelle sind weitere erfindungsgemässe Farbstoffsalze und die Nuance ihrer Ausfärbungen in Polypropylen angegeben. Die Gruppe $A_2\oplus$ ist in jedem Fall ein Rest der Formel



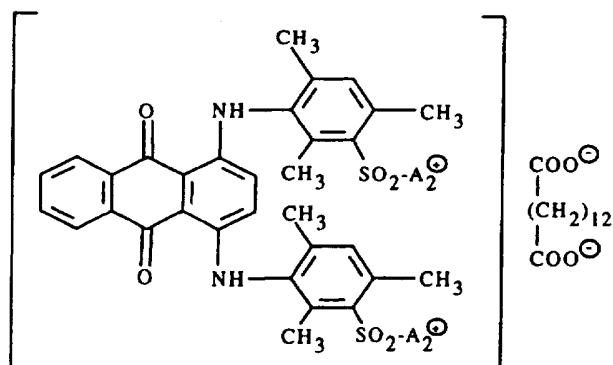
Bsp. Nr.Nuance

5

4

10

15



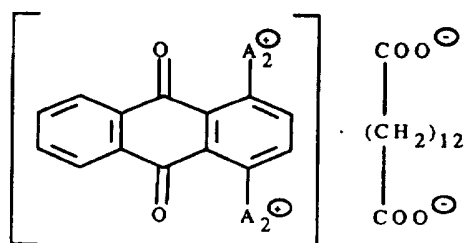
blau

20

5

25

30

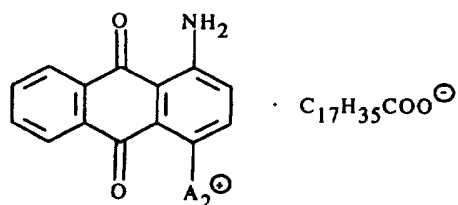


blau

35

6

40



blau

45

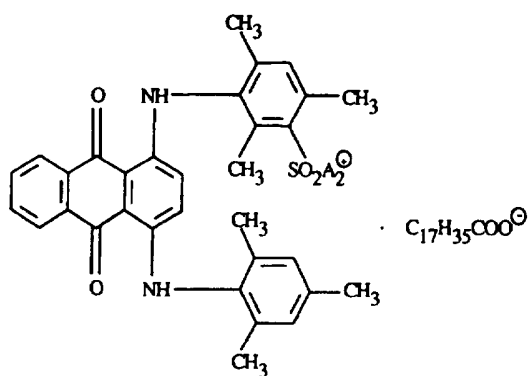
50

7

55

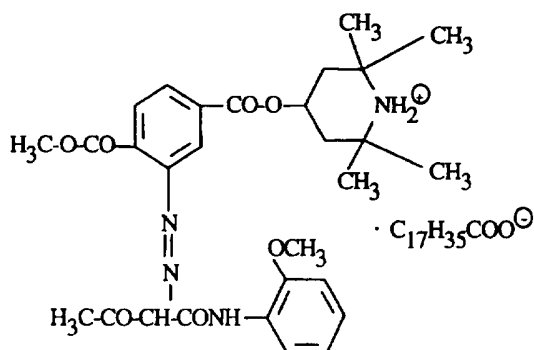
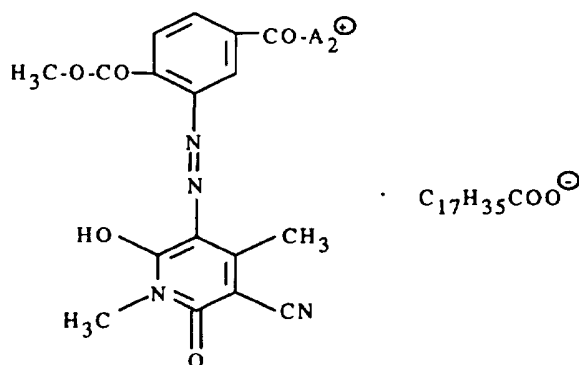
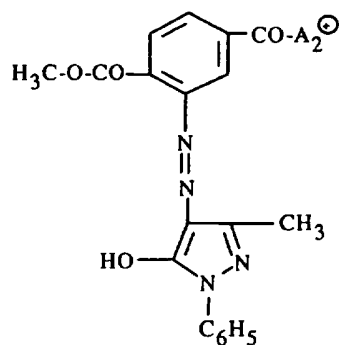
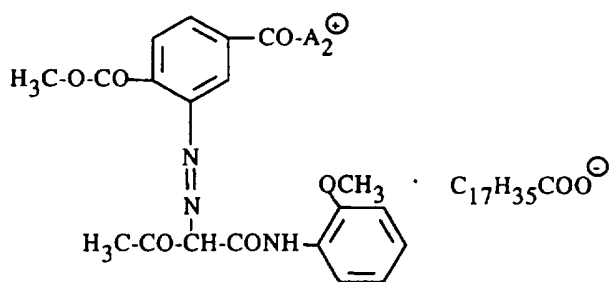
60

65



blau

<u>Bsp.Nr.</u>	<u>Nuance</u>
8	gelb
10	
15	
20	gelb
25	
30	
10	gelb
35	
40	
45	
50	
11	gelb
55	
60	
65	



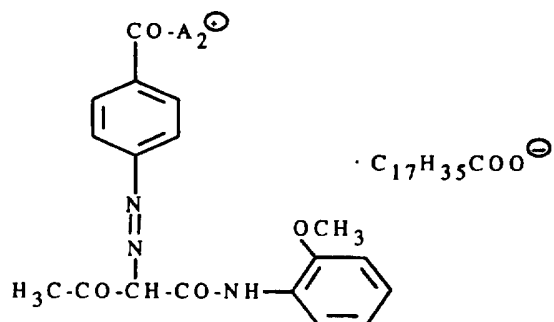
Bsp.Nr.Nuance

5

12

10

15

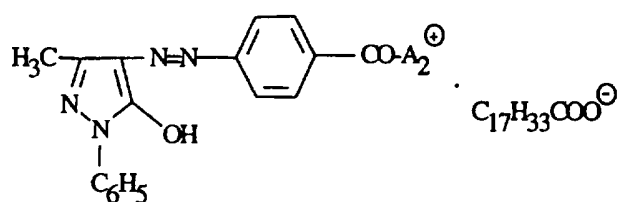


gelb

20

13

25

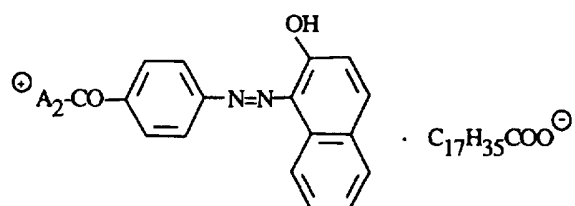


gelb

30

14

35



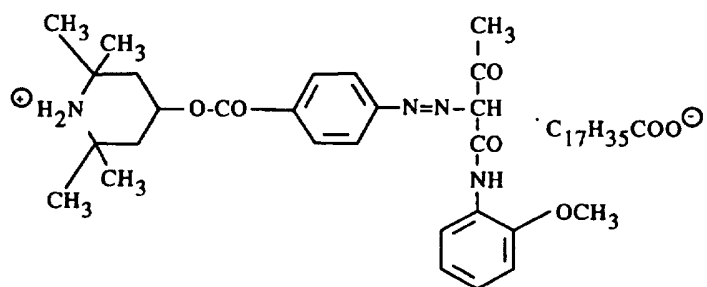
rot

40

15

45

50



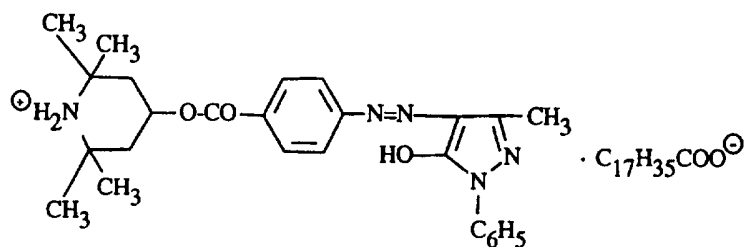
gelb

55

16

60

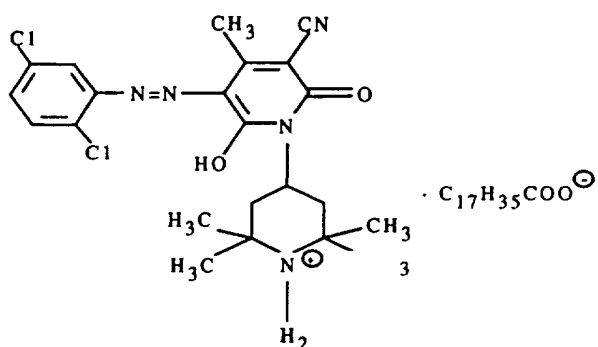
65



gelb

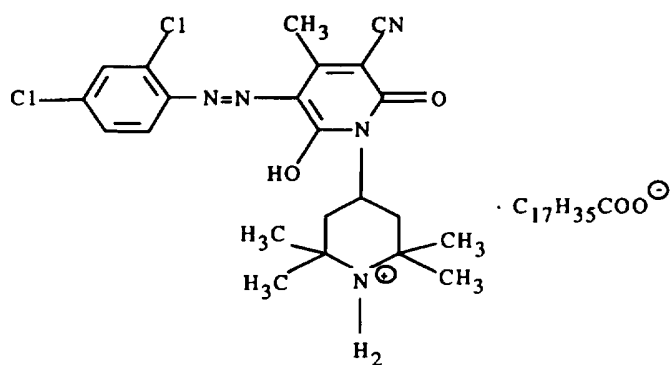
Bsp.Nr.Nuance

17



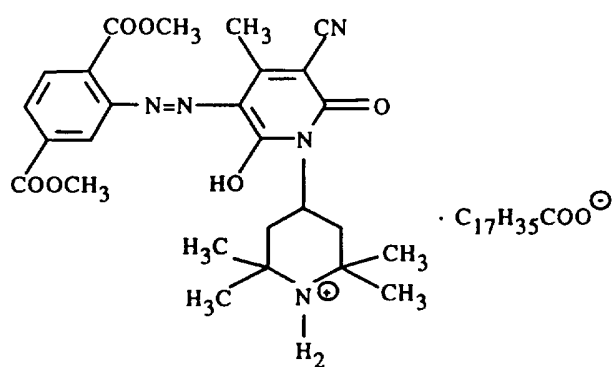
gelb

18



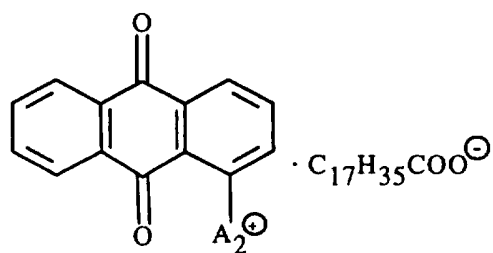
gelb

19



gelb

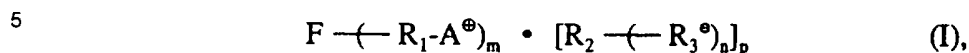
20



rot

Patentansprüche

1. Die Farbstoffsalze der Formel I



worin

F den Rest eines Farbstoffmoleküls,

R₁ die direkte Bindung oder ein Brückenglied,

R₂ einen C₈₋₂₄-aliphatischen Rest,

R₃ einen Rest der Formel -COO-, -SO₃-, -PO₃- oder -PO₂-

A[⊕] einen Rest mit sterisch gehinderter Ammonium- oder Immoniumgruppe,

m 1, 2, 3 oder 4,

n 1, 2 oder 3 und

p 1, 2, 3 oder 4 bedeuten,

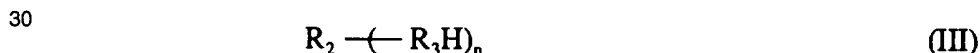
wobei

n · p = m.

2. Verfahren zur Herstellung der Farbstoffsalze der Formel I, gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man 1 Mol einer ein sterisch gehindertes, protonierbares Stickstoffatom enthaltenden Verbindung der Formel II



worin A₁ ein Rest mit einem sterisch gehinderten, protonierbaren Stickstoffatom ist, mit p Mol einer Verbindung der Formel III



umsetzt.

3. Farbstoffkonzentrate enthaltend 10 bis 70% Farbstoffsalze der Formel I, gemäss Anspruch 1, bezogen auf das Gewicht des fertigen Konzentrates, oder einer Vorstufe zu einem solchen Farbstoff, und 30 bis 90% einer inerten, mit den zu färbenden Polymeren verträglichen polymeren Verbindung.

4. Verwendung der Farbstoffsalze der Formel I, gemäss Anspruch 1, in reiner Form, in Form einer Vorstufe und/oder als Farbstoffkonzentrat gemäss Anspruch 3, zum Färben von nicht textilen Polymeren.

5. Verwendung nach Anspruch 4 zum Färben von nicht textilen Polyolefinen.