



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

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

(22) Anmeldungsdatum: 13.06.1994

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

(30) Priorität: 16.06.1993 DE A4319873.2

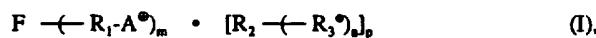
(74) Vertreter:
Sandoz Technologie AG, Postfach, 4002 Basel (CH)

(24) Patent erteilt: 30.04.1996

(45) Patentschrift veröffentlicht: 30.04.1996

(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 Massefärbeln von Polymeren.

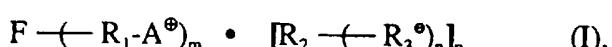


CH 686 577 A5

Beschreibung

Gegenstand der Erfindung sind salzförmige Farbstoffe, die sich zum Massefärbeln 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.

R_1 den Rest eines Farbstoffmoleküls,
 R_1 die direkte Bindung oder ein Brückenglied.

R₂ einen C₈₋₂₄-aliphatischen Rest

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

A^\oplus einen Rest mi

m 1, 2, 3 oder 4,

n 1, 2 oder 3 und

p 1, 2

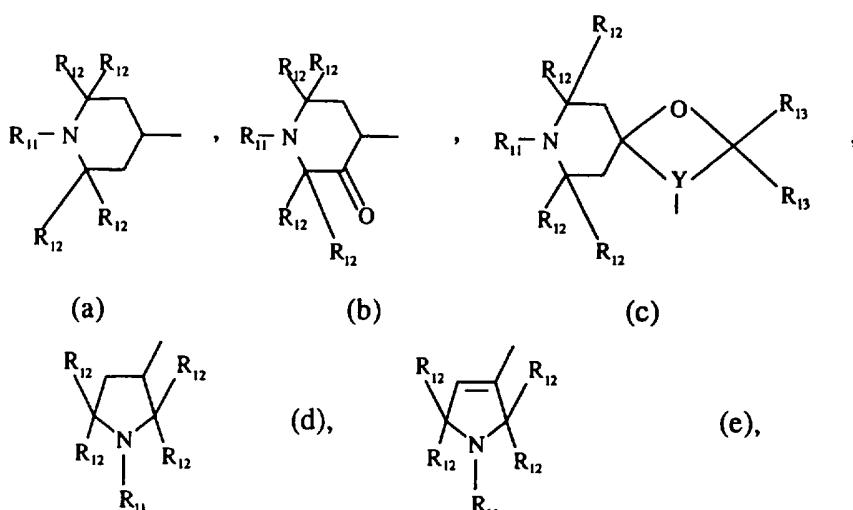
wobei

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 gebundene Metall enthalten. Als Brückenglied R1 kommen zweiwertige Reste, z.B. solche der Formeln $-O-$, $-CO-$, $-NR_3-$, $-O-CO-$, $-CO-O-$, $-SO_2-$, $-NR_3-CO-$, $-CO-NR_3-$, $-SO_2-NR_3$ oder $-NR_3-CO-NR_3-$ in Betracht, wobei R_3 Wasserstoff oder C_{1-4} -Alkyl bedeutet.

R_2 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 Oelsäure oder Monosulfon-, Monophosphon- oder Monophosphinsäuren von C_8-C_{24} -Aliphaten, also Säuren, worin $n = 1$ verwenden.

In Abhangigkeit 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–C₄-Alkyl, vorzugsweise Wasserstoff oder Methyl, insbesondere Wasserstoff, alle R₁₂, C₁–C₅-Alkyl, vorzugsweise Methyl.

die beiden R₁₃ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁₋₂-Alkyl, ein R₁₃ auch Phenyl oder beide R₁₃ zusammen eine Gruppe der Formel -(CH₂)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 R₁₁ Wasserstoff und alle R₁₂ 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 gehinder-tes, protonierbares Stickstoffatom enthaltenden Verbindung der Formel II



15 worin A₁ 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.

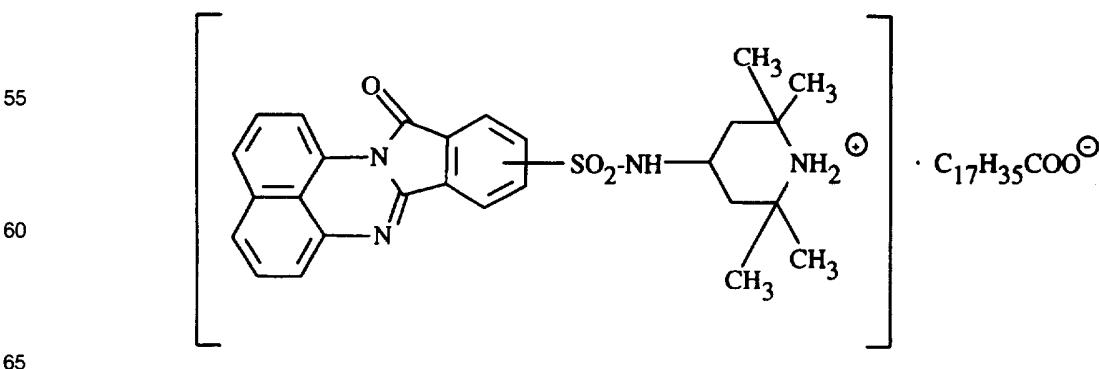
25 Das Massefarben der Polymeren erfolgt auf allgemein bekannte Weise. Im allgemeinen verwendet man 0,01 bis 3%, insbesondere 0,1 bis 1,5% der erfindungsgemäßen Farbstoffe (der Formel I), bezogen auf das Gewicht des zu färbenden Polymeren. Unter den bevorzugten Polymeren, den Polyolefinen werden hier 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.

30 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 feintitriegen Fasern versponnen wird. Vorzugsweise enthalten diese Konzentrate neben dem Farbstoff eine mit Polypropylen gut verträgliche, inerte 35 polymere Verbindung z.B. ein Polyolefin (etwa in Pulverform) oder Poly-ε-caprolacton. Diese Farbstoffkonzentraten 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.

40 45 In den folgenden Beispielen bedeuten die Teile Gewichtsteile und die Prozent Gewichtsprozente. Die Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben.

Beispiel 1

50 Synthese des Farbstoffsalzes der Formel



a) In 358 Teile Chlorsulfonsäure werden unter Röhren, 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 röhrt 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 Röhren mit einer auf 90° erhitzten Lösung von 14,2 Teilen Stearinsäure in 500 Teilen entmineralisierten Wassers und 2 Teilen Natriumhydroxid versetzt. Man röhrt 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 feintittrigen Fasern versponnen wird.

Beispiel 2
(Herstellung eines Farbstoffkonzentrats)

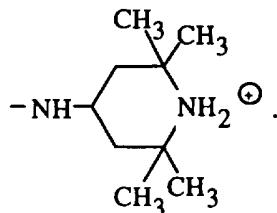
In 320 Teilen Aceton werden 68,4 Teile Poly- ϵ -caprolacton und 2,8 Teile Stearinsäure bei ca. 50° gelöst und sodann mit 4,8 Teilen des gemäss Beispiel 1a) hergestellten 12-H-Phthaloperin-12-on-sulfosäure-2',2',6',6'-tetramethylpiperidyl-4'-amids versetzt und 2 Stunden bei 55° gerührt.

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-sulfosäure-2',2',6',6'-tetramethylpiperidyl-4'-amids 30 Sekunden bei 160° im «Gelimat» gelöst 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 A₂ \oplus ist in jedem Fall ein Rest der Formel



60

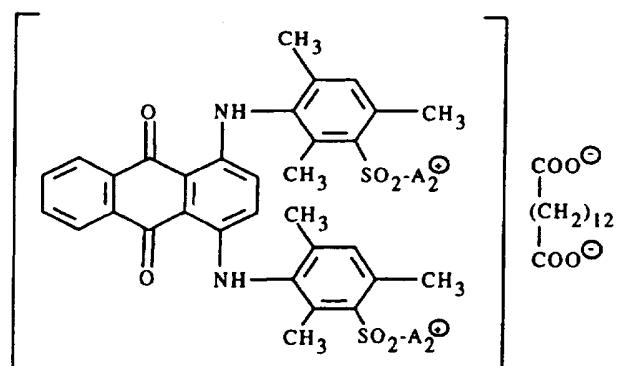
65

Bsp. Nr.

Nuance

5

4



blau

10

15

20

5

25

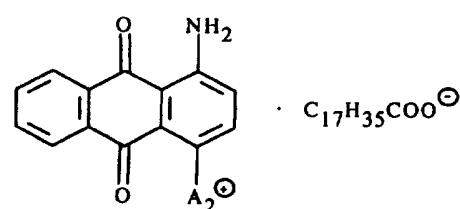
30

35

40

45

6



blau

50

7

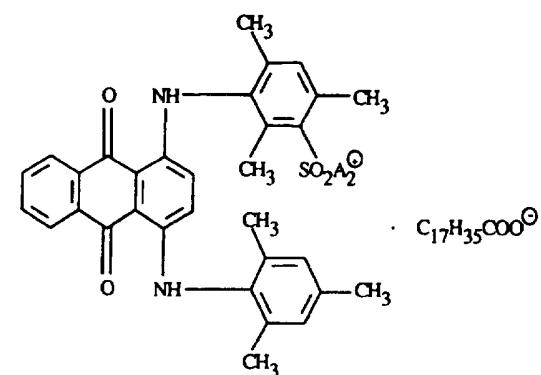
55

60

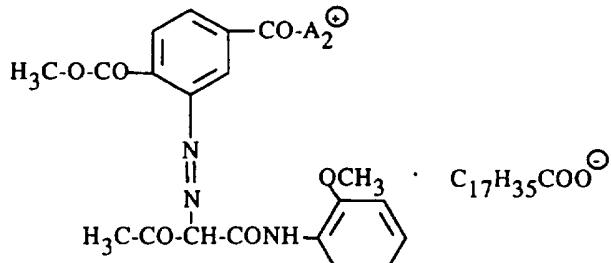
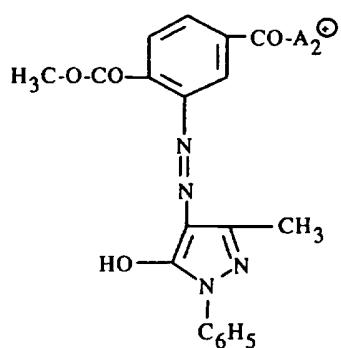
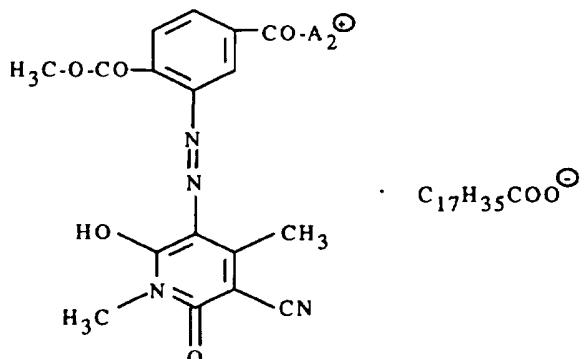
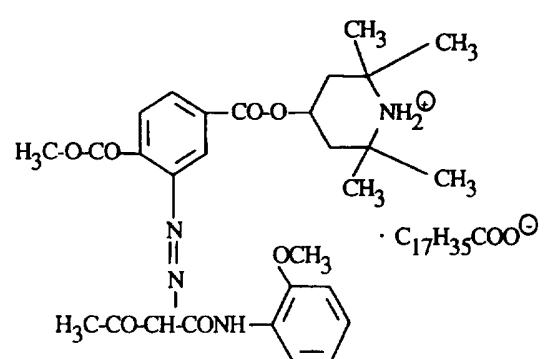
55

60

65



blau

<u>Bsp.Nr.</u>		<u>Nuance</u>	
5	8		gelb
10			
15			
20	9		gelb
25			
30			
35	10		gelb
40			
45			
50	11		gelb
55			
60			
65			

Bsp.Nr.Nuance

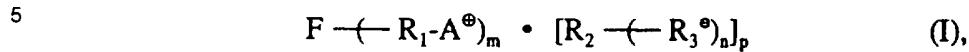
5	12		gelb
10		$\cdot C_{17}H_{35}COO^\ominus$	
15			
20	13		gelb
25		$\cdot C_{17}H_{33}COO^\ominus$	
30	14		rot
35		$\cdot C_{17}H_{35}COO^\ominus$	
40	15		gelb
45		$\cdot C_{17}H_{35}COO^\ominus$	
50			
55	16		gelb
60		$\cdot C_{17}H_{35}COO^\ominus$	

Bsp.Nr.Nuance

5			
10	17		gelb
15			
20	18		gelb
25			
30			
35			
40	19		gelb
45			
50			
55	20		rot
60			
65			

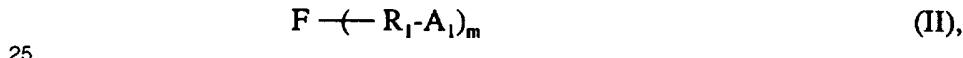
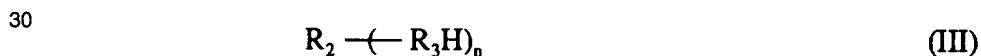
Patentansprüche

1. Die Farbstoffsalze der Formel I



worin

- 10 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 gehinderten, protonierbaren 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.

- 35 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.
 40 5. Verwendung nach Anspruch 4 zum Färben von nicht textilen Polyolefinen.

45

50

55

60

65