

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C09B 69/02

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 94106876.5

[45]授权公告日 2001年6月6日

[11]授权公告号 CN 1066768C

[22]申请日 1994.6.15 [24]颁证日 2001.2.3

[21]申请号 94106876.5

[30]优先权

[32]1993.6.16 [33]DE [31]P4319873.2

[73]专利权人 克莱里安特财务(BVI)有限公司

地址 英国英属维尔京群岛

[72]发明人 J·戈德曼 B·L·考尔

[56]参考文献

GB2220418A 1990.1.10 C09B69/04

审查员 王守彦

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 齐曾度 孟八一

权利要求书 3 页 说明书 13 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 盐形式染料

[57]摘要

1. 式 I 的化合物

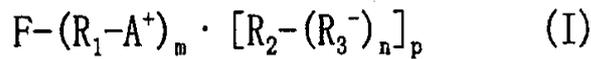


其中:F 是不含磺酸基的染料或颜料基团;R₁ 直接是化学键或桥基;R₂ 是 C₈₋₂₄ 脂族基;优选 C₈₋₂₄ 烷基或 C₈₋₂₄ 链烯基;R₃ 是式 -COO-、-SO₃-、PO₃- 或 -PO₂- 基团;A⁺ 是含空间受阻铵或亚铵的基团;m 是 1、2、3 或 4;n 是 1、2 或 3;P 是 1、2、3 或 4,前提条件是 n × p = m。

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 式 I 的化合物



其中:

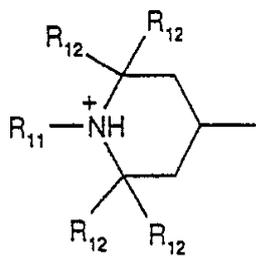
F 是源自偶氮、葱醌、酞菁、茈、靛蓝、硫靛、喹吖啶酮、二恶嗪、异二氢吲哚、异二氢吲哚酮或二酮吡咯并吡咯系列的染料或颜料的基团;

R_1 直接是化学键或者是式 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-NR'_3-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR'_3-CO-$ 、 $-CO-NR'_3-$ 、 $-SO_2-NR'_3-$ 或 $-NR_3-CO-NR_3-$ 的二价桥基, 其中 R'_3 是氢或 C_{1-4} 烷基;

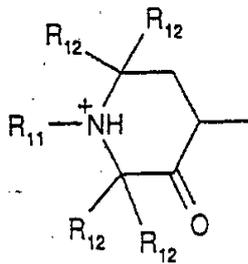
R_2 是 C_{8-24} 脂族基;

R_3 是式 $-COO-$ 、 $-SO_3-$ 、 $-PO_3-$ 或 $-PO_2-$ 基团;

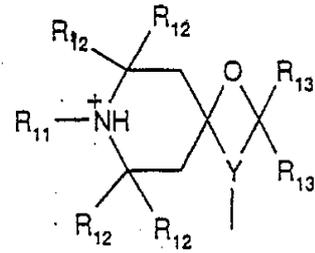
A^+ 是选自式 a) 至 e) 的基团:



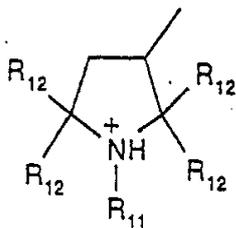
(a)



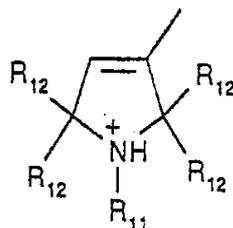
(b)



(c)



(d)



(e)

其中:

R_{11} 是氢或 C_{1-4} 烷基;

每个 R_{12} 独立地为 C_{1-5} 烷基;

R_{13} 中的一个基团选自氢、甲基和乙基, 而另一个 R_{13} 基团选自氢、甲基、乙基和苯基; 或者两个 R_{13} 基团均为 $-(CH_2)_{11}-$; 而

Y 是式 $-N-CO-$ 或 $-CO-N-$ 基团;

m 是 1、2、3 或 4;

n 是 1、2 或 3;

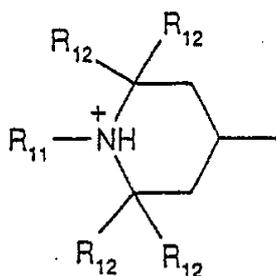
P 是 1、2、3 或 4;

前提条件是 $n \times p = m$.

2. 权利要求 1 的化合物, 其中 R_1 是式 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-NR'_3-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR'_3-CO-$ 、 $-CO-NR'_3-$ 、 $-SO_2-NR'_3-$ 或 $-NR'_3-CO-NR'_3-$ 的二价桥基, 其中 R'_3 是氢或 C_{1-4} 烷基。

3. 权利要求 1 的化合物, 其中 R_2 是由任何 C_8-C_{24} 脂族的脂肪酸、油酸或一磺酸、一膦酸或一次膦酸衍生的。

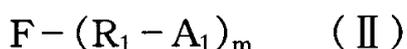
4. 权利要求 1 的化合物, 其中 A^+ 式 a) 的基团:



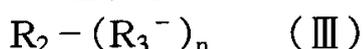
其中 R_{11} 和 R_{12} 如权利要求 1 中所定义。

5. 制备权利要求 1 式 I 的化合物的方法, 它包括使 1mol 式 II 化合物与 Pmol 式 III 的酸反应,

式(II)化合物为:



式(III)化合物为:



其中 A_1 的定义同权利要求 1 中 A^+ 的定义, 其它符号的定义同权利要求 1。

6. 一种着色聚合物组合物, 它包括:

i) 聚合材料, 和

ii) 按存在的聚合材料重量计算, 0.01—5% 权利要求 1 式 I 化合物或能在聚合组合物形成期间形成式 I 化合物的前体。

7. 基材染色方法, 包括将权利要求 1 的式 I 化合物应用于基材。

8. 权利要求 7 的方法, 其中将 0.01—5% 的权利要求 1 定义的式 I 化合物应用于基材。

9. 权利要求 8 的方法, 其中基材是聚烯烃。

说 明 书

盐形式染料

本发明涉及合成聚合物的本体染色。

合成聚合物的本体染色有许多困难。

一方面，本体染色的染料必须能经得住聚合物熔体的高温（通常在150—300℃范围），而且能够均匀地用于整个熔体以达到均匀的染色。

另一方面，染料不但要对聚合物有良好的亲合力，而且不能在染色后从基材中泳移出来（即不能溢出或浮散）。

已发现本发明染料能满足所有这些要求。

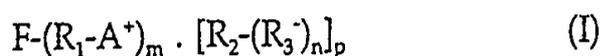
本体染色一般是通过以下方法进行的：

- (i) 将粉末状染料与颗粒状、片状或粉末状聚合物混合（干混），
- (ii) 升温使所得混合物熔融（优选150—300℃，不依赖于欲染色的聚合物的熔点），
- (iii) 将所得本体挤出，优选呈纤维、薄膜或丝线状。

已发现本发明染料在本体染色过程中溶于聚合物中，从而形成均匀透明染色。它们也显示出对聚合物良好的亲合力，没有从聚合物中泳移出来的趋势，即它们不浮散或溢出。

本发明染料特别适用于聚烯烃本体染色，特别是能纺成纤维或成为线状或丝状的聚烯烃。

本发明提供式I的化合物：



其中:

F 是不含磺酸基的染料或颜料分子基团;

R_1 直接是化学键或桥基;

R_2 是 C_{8-24} 脂族基; 优选 C_{8-24} 烷基或 C_{8-24} 链烯基;

R_3 是式 $-COO-$ 、 $-SO_3-$ 、 $-PO_3-$ 或 $-PO_2-$ 基团;

A^+ 是含空间受阻铵或亚铵的基团;

m 是 1、2、3 或 4;

n 是 1、2 或 3;

P 是 1、2、3 或 4;

前提条件是 $n \times p = m$ 。

形成本发明的基团 F 并反应得到本发明盐的合适的染料是例如 1971 年第三版和增补版的 Color Index (也参见 Color Index International 1987) “染料”、“分散染料”或“溶剂染料”中给出的染料。

F 优选是 F' , 其中 F' 为源自偶氮、葱醌、酞菁、苝、靛蓝、硫靛、喹吖啶酮、二噁嗪、异二氢吡啶、异二氢吡啶酮或二酮吡咯并吡咯系列, 特别是偶氮、葱醌、酞菁或苝系列, 特别是酞吡啶酮 (phthalopnerrone) 系列的染料或颜料基团。

F 源自的染料可以是金属化的或不含金属的。优选的金属是以选自 Cr、Ni、Cu、Co、Mn 和 Al 的金属化形式存在。

优选的 R_1 是 R'_1 , 其中 R'_2 是二价桥基, 特别是式 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-NR'_3-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR'_3-CO-$ 、 $-CO-NR'_3-$ 、 $-SO_2-NR'_3-$ 或 $-NR'_3-CO-NR'_3-$, 其中 R'_3 是氢或 C_{1-4} 烷基。

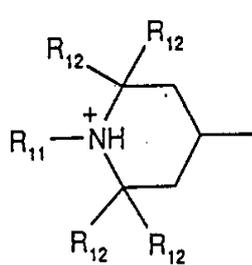
R_2 优选是 R'_2 , 其中 R'_2 是源自高级饱和或不饱和脂肪酸的一价脂族基团。更优选 R_2 是 R_2'' , 其中 R_2'' 是源自任何 (优选市售的) C_8-C_{24} 脂族基, 特别是 C_{8-24} 烷基或 C_{8-24} 链烯基的脂肪酸、油酯或一磺酸、

一磷酸或一次磷酸。

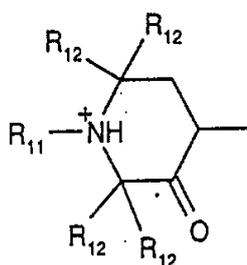
n 优选是1。

根据F 源自的染料, m 是1 至4 的任意数。F 优选是源自偶氮、蒽醌或萘(特别是酞吡啉酮)时, m 是1 或2, 当F 源自酞菁时, m 是1 至4。

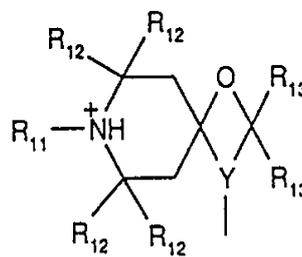
A⁺ 优选是A_i⁺, 其中A_i⁺ 是式a) 至e) 的基团:



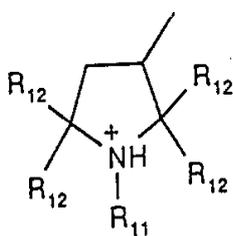
(a)



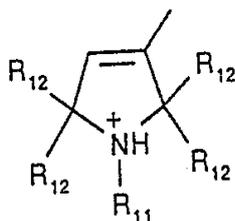
(b)



(c)



(d)



(e)

其中:

R₁₁ 是氢或C₁₋₄ 烷基(优选氢或甲基, 特别是氢);

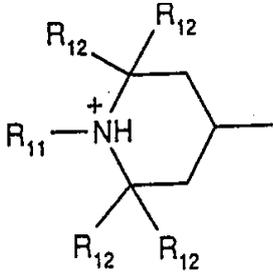
每个R₁₂ 独立地为C₁₋₅ 烷基, 优选甲基;

R₁₃ 中的一个基团选自氢、甲基和乙基而另一个R₁₃ 基团选自氢、甲基、乙基和苯基;

或两个R₁₃ 均为-(CH₂)_n-, 而

Y 是式-N-CO- 或-CO-N- 基团。

A^+ 更优选为 A_2^+ , 其中 A_2^+ 是式 a) 基团



式(I) 化合物可通过 1 mol 式II 化合物与 P mol 式III 的酸反应制得。

式(II) 化合物为:



其中 A_1 是含空间受阻胺或亚胺的基团, 具有可质子化的氮原子,

式(III) 化合物为:



式II 化合物是已知的或可通过已知方法由已知化合物制得的。

式III 化合物是已知的或可通过已知方法由已知化合物制得的。

质子化(成盐) 是采用已知方法, 优选通过在水介质中简单混合各成分来进行。

式II 和III 的化合物可与聚合物混合在一起形成式I 化合物。

本体染色可通过已知方法进行。

另外, 本发明提供一种着色聚合物组合物, 它包括:

i) 聚合材料, 和

ii) 0.01-5%式I化合物(基于存在的聚合材料重量计算), 或能在聚合组合物形成期间形成式I化合物的反应剂。

为避免怀疑, 可将适量的式II和III的化合物共同混合就地形成式I化合物, 并与聚合物混合形成聚合组合物。

加入到聚合物中的式I化合物的量优选0.01-3%, 特别是0.1-1.5%(基于存在的聚合物重量计算)。

优选的聚合物包括所有市售的聚烯烃, 例如聚丙烯、高、低和中密度聚乙烯(即HDPE、MDPE、LLDPE和LDPE)。

可采用已知方法使染色的聚合物成为丝线, 例如聚合物可纺成细纤度纤维。

所得到的染色聚合物显示出好的牢度, 特别是好的耐光性、耐磨性、耐洗涤性、耐泳移性和耐干洗性。所述聚合物也显示出非常好的耐气候(例如光(特别是紫外光)、热和氧化)劣化的稳定性。

本发明聚合物组合物也可用作浓色体组合物(以后称作浓缩物)以将浓缩形式的颜色引入聚合物。

这些浓缩物可用于转变为细纤维或丝线的聚丙烯的染色。

这些浓缩物优选也可含有对欲染色的聚合物有良好的亲合力的惰性聚合物, 即粉末状聚烯烃或聚 ϵ -己内酰胺。

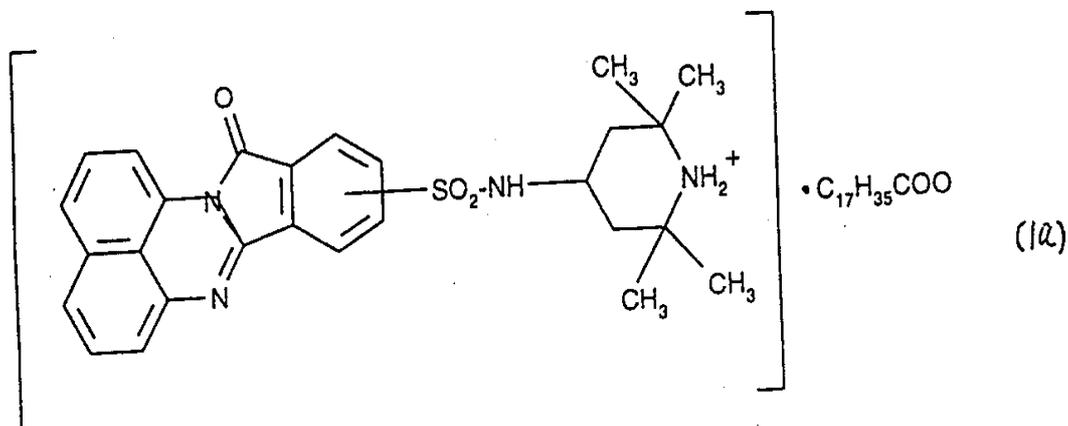
按照本发明的这种浓缩物包含10-70%染料和90-30%聚合物并任选地包含上面定义的惰性聚合物。

制备这类浓缩物的方法是已知的, 例如通过将成分混合或捏合并任选地在易于除去(例如通过蒸馏)的惰性溶剂存在下进行。

下面本发明将通过下列实施例进行说明, 所有份数和百分数均按重量计, 除非另有说明, 所有温度均是 $^{\circ}\text{C}$ 。

实施例I

式1a化合物的制备



a) 在不断搅拌下，用45分钟时间将54份1-H-酞吡啉-12酮加入到358份氯磺酸中，同时温度保持 $24^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ 。为完成反应，将混合物搅拌24小时。将得到的磺酰氯分批加入到包含600份冰和100份水的容器中，同时搅拌并充分冷却，使温度不超过 20°C 。为确保反应的实际进行，另向酰氯悬浮液中加入1200份冰并进一步搅拌15分钟。将所得悬浮液过滤并用2000份冰/水混合物洗涤残留物。

将所得到的1-H-酞吡啉-12酮的磺酰氯用30分钟时间缓慢加入到500份水、300份冰和64.2份2,2,6,6-四甲基-4-氨基哌啉的混合物中，搅拌12小时，而温度可升至 $20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ ，将得到的橙色悬浮液过滤并用300份水洗涤残留物，然后在21.2份苏打的500份水溶液中在室温下搅拌2小时，过滤并用水洗涤至中性，在30毫巴真空下在 80°C 干燥。

b) 将24.4份上面所得的式a)的化合物加入到200份软水中(其中已加入5.8份HCl)，搅拌2小时，并在继续搅拌下，使之与14.2份硬脂酸的500份软水的溶液(90°C)和2份NaOH反应。

将所得橙色悬浮液在 50°C 搅拌2小时并将染料滤除。然后用100份

水(每次洗涤)将该染料洗涤4次,然后在30毫巴真空下在80℃干燥。

所得染料特别适合于聚烯烃的本体染色,特别是要纺成细丝线的聚丙烯的本体染色。

实施例2(浓缩物的制备)

在50℃,将68.4份聚ε-己内酰胺和2.8份硬脂酸溶于320份丙酮中,然后加入4.8份实施例1a的12H-酞吡啉-12-酮-2',2',6',6'-四甲基哌啶基-4'-酰胺产物,并在55℃搅拌2小时。

然后蒸馏除去丙酮,所得到的染料浓缩物可容易地加入到多数聚合物中并与其混合。

实施例3(应用实施例)

用0.1份硬脂酸和0.1份2H-酞吡啉-12-酮-2',2',6',6'-四甲基哌啶基-4'-酰胺(实施例1a产物)将99.8份市售聚丙烯在“Gelimat”机中胶凝化30秒,然后立即在31kg/cm²的压力下的两个钢板之间挤压。得到非常均匀染色的聚丙烯片材。

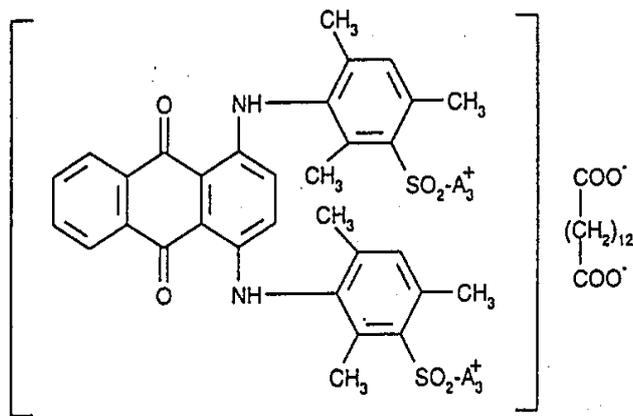
实施例4-19

按照类似于实施例1的方法,由适当反应物得到表中给出的染料盐。

实施例号

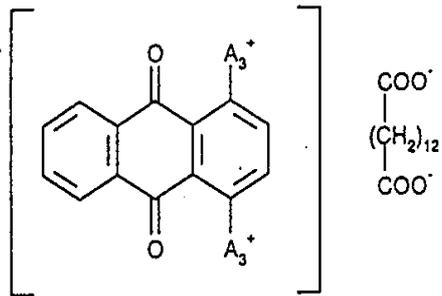
差异

4



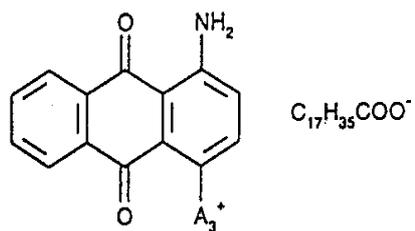
蓝

5



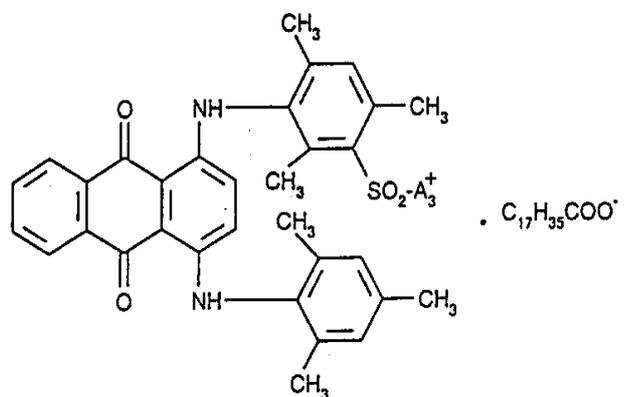
蓝

6



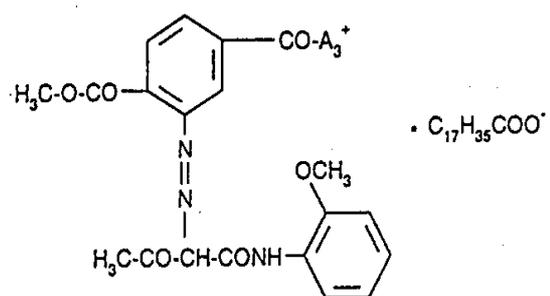
蓝

7



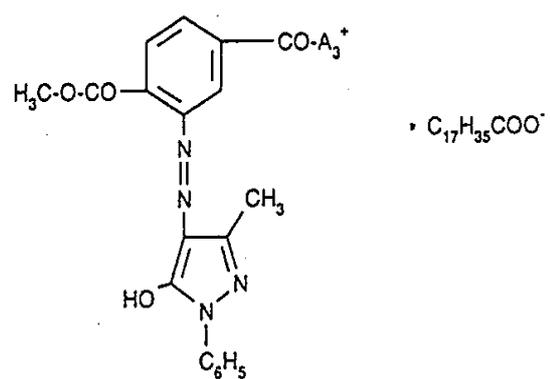
藍

8



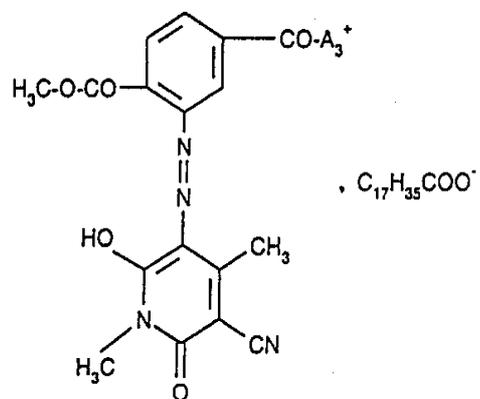
黃

9



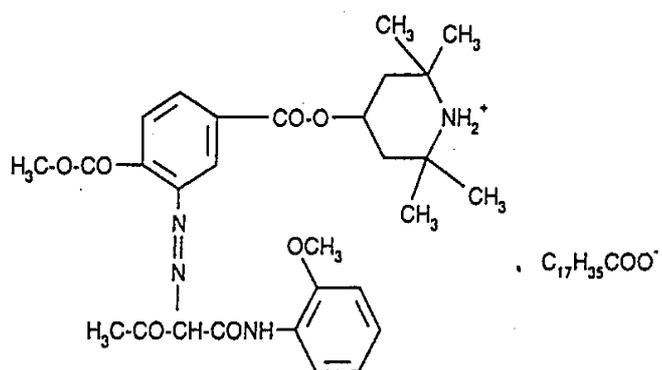
黃

10



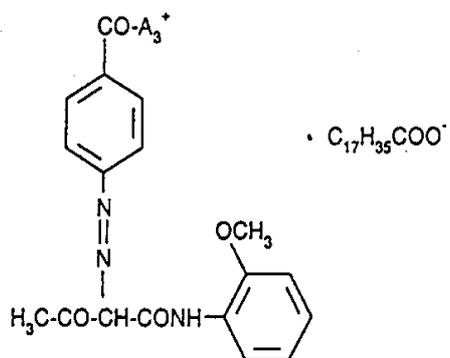
黄

11



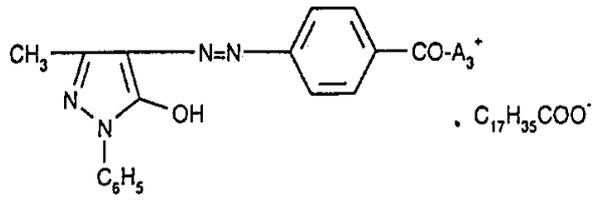
黄

12



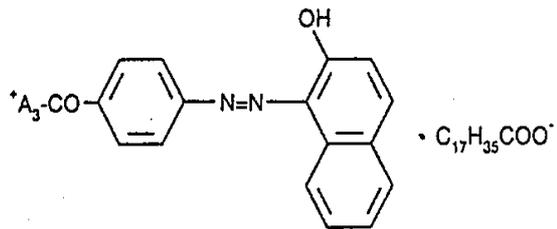
黄

13



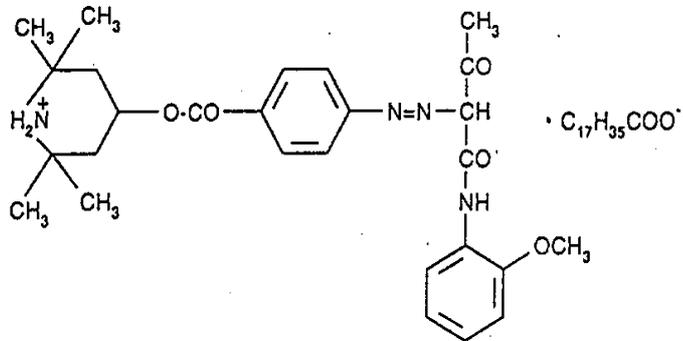
黄

14



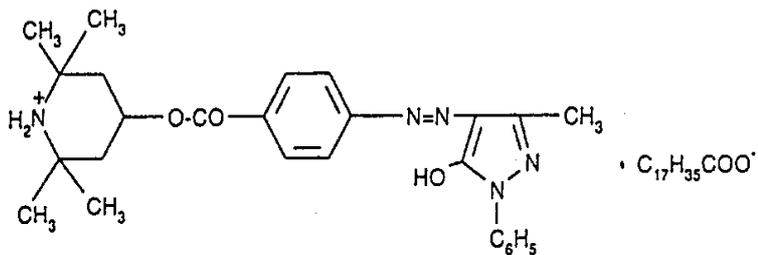
红

15



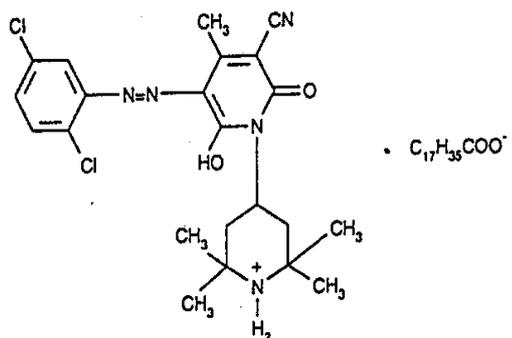
黄

16



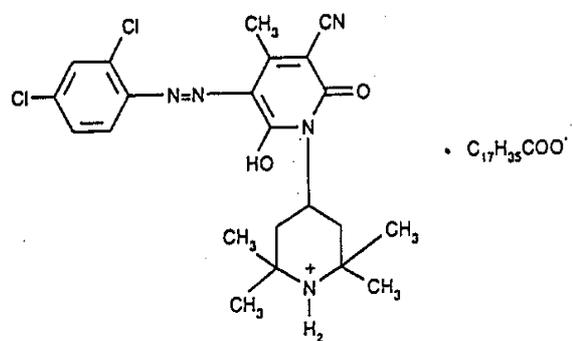
黄

17



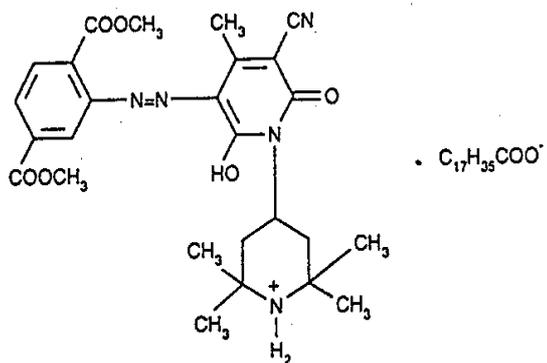
黄

18



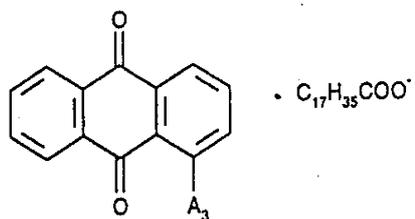
黄

19



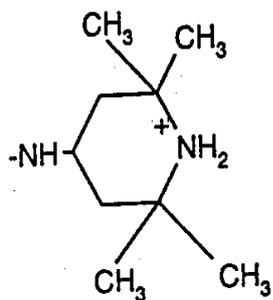
黄

20



红

其中A₃⁺是式



使用在制备实施例4-19的化合物中使用的任一合适的胺、酰胺、酰亚胺或酯代替实施例1a的2H-酞吡啉-12酮-2',2',6',6'-四甲基哌啶基-4'酰胺产物,可重复实施例2和3。