



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ CH 660 492 A5

⑤① Int. Cl. 4: C 09 B 47/32
C 09 B 67/34
D 21 H 1/46
D 21 H 3/80

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑫① Gesuchsnummer: 5824/84

⑦③ Inhaber:
CIBA-GEIGY AG, Basel

⑫② Anmeldungsdatum: 06.12.1984

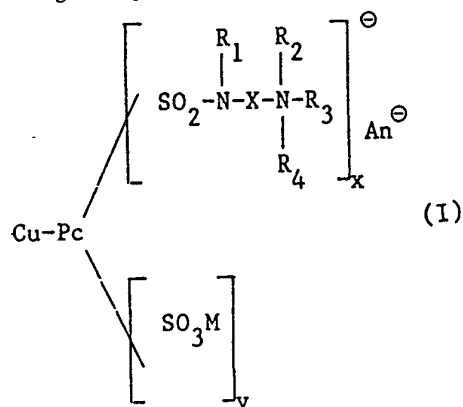
⑫④ Patent erteilt: 30.04.1987

⑫⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 30.04.1987

⑦② Erfinder:
Adam, Jean-Marie, Dr., Rosenau (FR)

⑤④ Kationische Kupferphthalocyanin-Verbindungen.

⑤⑦ Die neuen kationischen Kupferphthalocyaninverbindungen entsprechen der Formel



worin

Cu-Pc den Kupferphthalocyaninrest,

R₁ Wasserstoff oder Alkyl,

X Alkylen,

R₂, R₃ und R₄ unabhängig voneinander Alkyl, das durch Hydroxy-, Alkoxy oder Aminogruppen substituiert sein

kann,

R₁ mit R₂ oder R₂ mit R₃ oder R₂ mit R₃ und R₄ ringgeschlossen sein kann,

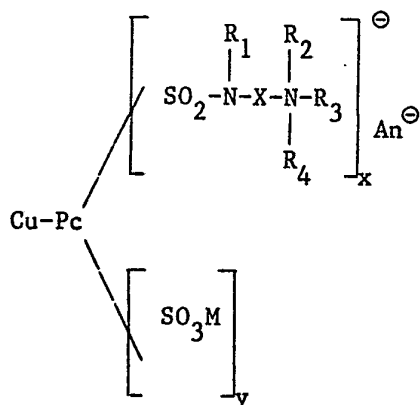
an ein Anion,

M Wasserstoff oder ein Alkalimetallkation bedeuten,

wobei x grösser als y und y grösser als 0 ist und die Summe von x und y gleich oder kleiner als 4 ist. Sie werden als Farbstoffe vor allem zum Färben und Bedrucken von Cellulosematerialien und Polyacrylnitrilmaterialien verwendet.

PATENTANSPRÜCHE

1. Kupferphthalocyaninverbindungen der Formel I



worin bedeutet:

Cu-Pc den Kupferphthalocyaninrest,
 R₁ Wasserstoff oder Alkyl,
 X Alkylen,
 R₂, R₃ und R₄ unabhängig voneinander Alkyl, das durch Hydroxy-, Alkoxy oder Aminogruppen substituiert sein kann,

R₁ mit R₂ oder R₂ mit R₃ oder R₂ und R₄ ringgeschlossen sein kann,

An ein Anion,

M Wasserstoff oder ein Alkalimetallkation, wobei x grösser als y und y grösser als 0 ist und die Summe von x und y gleich oder kleiner als 4 ist.

2. Kupferphthalocyaninverbindungen gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R₁ Wasserstoff bedeutet.

3. Kupferphthalocyaninverbindungen gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass X eine C₂-C₈-Alkylenbrücke bedeutet.

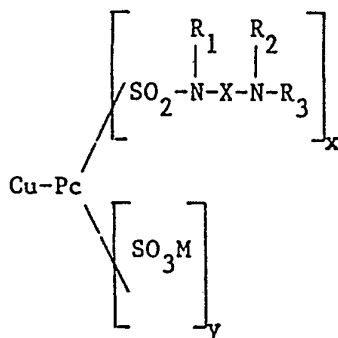
4. Kupferphthalocyaninverbindungen gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R₂, R₃ und R₄ unabhängig voneinander unsubstituiertes C₁-C₄-Alkyl bedeuten.

5. Kupferphthalocyaninverbindungen gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass M Wasserstoff bedeutet.

6. Kupferphthalocyaninverbindungen gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass y gleich oder grösser als 1 ist.

7. Kupferphthalocyaninverbindungen gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass x minus y 0,1 bis 1,5 ist.

8. Verfahren zur Herstellung von Kupferphthalocyaninverbindungen gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel II



mit x- oder mehr Mol einer Verbindung der Formel III (R₄-An), worin die Symbole die unter Formel I angegebene Bedeutung haben, quaterniert.

2

9. Verwendung von Kupferphthalocyaninverbindungen der Formel I zum Färben und Bedrucken von Papier.

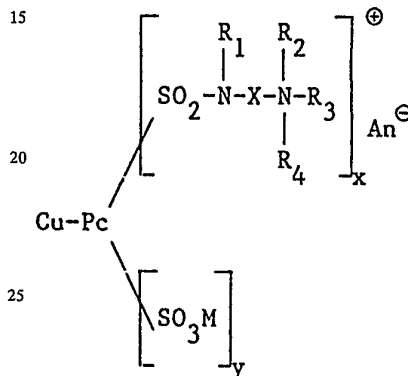
10. Präparat in Form einer wässrigen Lösung, enthaltend eine Verbindung der Formel I.

5

Die Erfindung betrifft neue kationische Kupferphthalocyanin-Verbindungen, Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung als Farbstoffe zum Färben und Bedrucken von Papier.

(I)

Die neuen kationischen Kupferphthalocyanin-Verbindungen entsprechen der Formel I



(I)

worin bedeutet:

Cu-Pc den Kupferphthalocyaninrest,

R₁ Wasserstoff oder Alkyl,

X Alkylen,

R₂, R₃ und R₄ unabhängig voneinander Alkyl, das durch Hydroxy-, Alkoxy oder Aminogruppen substituiert sein kann,

R₁ mit R₂ oder R₂ mit R₃ oder R₂ mit R₃ und mit R₄ ringgeschlossen sein kann,

An ein Anion,

M Wasserstoff oder ein Alkalimetallkation, wobei x grösser als y und y grösser als 0 ist und die Summe von x und y gleich oder kleiner als 4 ist.

R₁ in der Bedeutung von Alkyl stellt vor allem einen C₁-C₆ Alkylrest dar, der unverzweigt oder verzweigt sein kann; beispielsweise kommt in Frage ein Methyl-, Äthyl-, n- und iso-Propyl-, n-Pentyl- und ein n- und iso-Hexylrest.

In den bevorzugten Verbindungen der Formel I bedeutet R₁ Wasserstoff.

Der Alkylenrest X weist vorzugsweise 2-8 und insbesondere 3 C-Atome auf.

Bedeutet R₂, R₃ und R₄ (unabhängig voneinander) einen Alkylrest, so kann dieser unverzweigt oder verzweigt sein.

Vorzugsweise handelt es sich um einen C₁-C₄ Alkylrest; diese Reste können erfindungsgemäss substituiert sein; kommt

als Substituent eine Alkoxygruppe in Frage, so handelt es sich vor allem um eine C₁-C₄ Alkoxygruppe (unverzweigt und verzweigt wie Methoxy-, Äthoxy-, n- und iso-Propoxy);

kommt als Substituent eine Aminogruppe in Frage so handelt es sich beispielsweise um die NH₂-Gruppe, um die

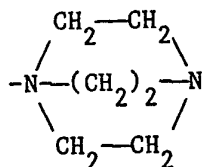
NH(C₁-C₄-Alkyl)-Gruppe und um die N(C₁-C₄-Alkyl)₂-Gruppe.

In den bevorzugten Verbindungen der Formel I bedeuten R₂, R₃ und R₄ unabhängig voneinander unsubstituiertes C₁-C₄-Alkyl und insbesondere CH₃.

Die Substituenten R₁ und R₂ können, sofern X für eine Äthylenbrücke steht zusammen mit der Gruppe -N-X-N- ringgeschlossen sein und beispielsweise einen Piperazinring bilden.

Ebenso können die Substituenten R_2 und R_3 zusammen mit dem N-Atom einen 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden, beispielsweise einen Pyrrolidin-, Piperidin-, Morpholin- oder einen gegebenenfalls substituierten Piperazin- oder Azacycloheptan-Ring; dabei kann der Piperazinring am Stickstoffatom durch eine C_1 - C_4 -Alkylgruppe substituiert sein, die ihrerseits Hydroxy- oder Aminogruppen tragen kann.

Ist R_2 zusammen mit R_3 und R_4 unter Einschluss des N-Atoms ringgeschlossen, so handelt es sich vor allem um einen gegebenenfalls durch z.B. OH, NH_2 , COOH, CN oder Niederalkyl substituierten Pyridinring oder um den Ring der Formel



Das ringgeschlossene System kann aber auch noch weitere Heteroatome wie N, O oder S-Atome enthalten.

Als Anionen «An» kommen sowohl anorganische wie organische farblose Anionen in Frage; beispielsweise sind genannt: Halogen, wie Chlorid, Bromid- oder Jodid-, Tetrafluorborat, Sulfat-, Methylsulfat-, Aminosulfonat-, Perchlorat-, Carbonat-, Bicarbonat-, Phosphat-, Phosphormolybdat-, Phosphorwolframat-, Phosphorwolframmolybdat-, Benzolsulfonat-, Naphthalinsulfonat-, 4-Chlorbenzolsulfonat-, Oxalat-, Maleinat-, Formiat-, Acetat-, Propionat-, Lactat-, Succinat-, Chloroacetat-, Tartrat-, Methansulfonat- oder Benzoationen oder komplexe Anionen wie das von Chlorzinkdoppelsalzen.

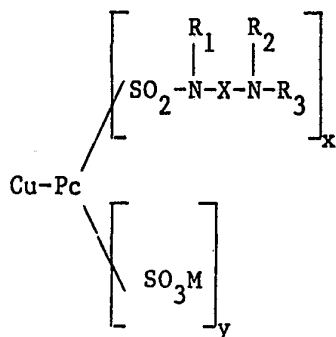
Bedeutet M ein Alkalimetallkation so handelt es sich vor allem um das Natrium-, Kalium-, Lithium- und Ammoniumkation.

In den bevorzugten Verbindungen der Formel I bedeutet M Wasserstoff und x minus y ist 0,1 bis 1,5 und y ist gleich oder grösser als 1.

Die neuen kationischen Verbindungen der Formel I haben eine sehr gute Löslichkeit in kaltem Wasser und weisen keine pH-Empfindlichkeit, vor allem im pH-Bereich von 4-10 auf.

Die neuen kationischen Verbindungen der Formel I können nach bekannter Art und Weise hergestellt werden beispielsweise derart, dass man:

a) eine Verbindung der Formel II

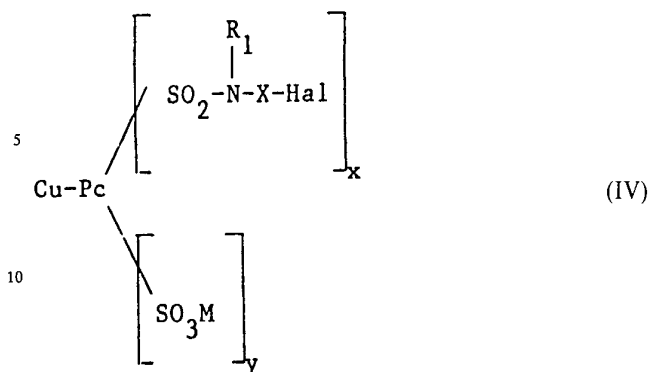


mit x- oder mehr Mol einer Verbindung der Formel III

R_4 -An

worin die Symbole die unter Formel I angegebene Bedeutung haben quaternisiert, oder

b) eine Verbindung der Formel IV



15 mit x- oder mehr Mol einer Verbindung der Formel V



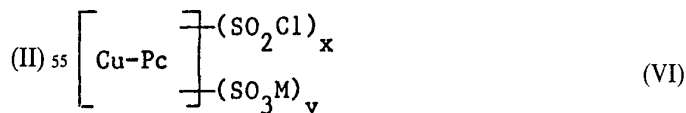
25 worin Hal ein Halogenatom bedeutet und die anderen Symbole die unter Formel I angegebene Bedeutung haben, umsetzt.

Die Quaternierungsreaktion der Verbindung II mit der Verbindung III erfolgt nach bekannter Art und Weise z.B. in Eisessig oder in einem inerten Lösungsmittel wie Dimethylformamid oder Chlorbenzol, gegebenenfalls in Gegenwart einer anorganischen Base, oder gegebenenfalls in wässriger Suspension, oder ohne Lösungsmittel in einem Überschuss des Quaternierungsmittels bei einer Temperatur von ca. 20° bis 120 °C.

35 Geeignete Quaternierungsverbindungen der Formel III sind z.B. Alkylhalogenide, wie Methyl- oder Äthylchlorid, Methyl-, Äthyl- oder Butylbromid oder Methyl- oder Äthyljodid, vor allem jedoch Alkylsulfate wie Dimethyl-, Diäthyl- und Dibutylsulfat, und Alkylester von aromatischen Sulfonsäuren, wie Methyl-p-toluolsulfonat, Methylbenzolsulfonat sowie die n- und iso-Propyl- und n-, sec.- und tert.-Butylester von Benzolsulfonsäure.

Die Umsetzung der Verbindung IV mit dem tert.Amin der Formel V erfolgt vorzugsweise bei Temperaturen zwischen etwa 0 bis 80 °C und insbesondere bei Raumtemperatur. Als Reaktionsmedium kann hierbei ein Überschuss desamins, ein organisches Lösungsmittel und/oder Wasser dienen. Als tert.Amine kommen vor allem Trimethylamin und Triäthylamin in Betracht.

50 Die Ausgangsverbindungen der Formel II werden beispielsweise erhalten, indem man ein Kupferphthalocyaninsulfonsäurechlorid der Formel VI



mit einem Amin der Formel VII



60 (III) in welchen Formeln die Symbole die unter Formel I angegebene Bedeutung haben umgesetzt.

Die Kupferphthalocyaninsulfonsäurechloride der Formel VI können die Sulfonsäurechlorid-Gruppen in den 3- oder 4-Stellungen der Benzol-Kerne tragen. Sie werden in üblicher

Weise durch Behandeln von Kupferphthalocyanin oder Kupferphthalocyaninsulfonsäuren mit Chlorsulfonsäure und Thionylchlorid erhalten. Zur Isolierung werden die Chlorsulfonsäure-Lösungen auf Eis gegeben, die ausgefallenen Kupferphthalocyaninsulfonsäurechloride abgesaugt und in Form von wässrigen Pasten weiter verarbeitet.

Als Beispiele für Amine der Formel VII sind genannt:

1-Amino-2-dimethylamino-äthan,
1-Amino-2-diäthylamino-äthan,
1-Methylamino-2-dimethylamino-äthan,
1-Amino-3-dimethylamino-propan,
1-Amino-3-diäthylamino-propan,
1-Methylamino-3-dimethylamino-propan,
4-Amino-1-diäthylamino-pentan,
N-Methyl-piperazin, und
N-(3-Aminopropyl)-pyrrolidin

Die Ausgangsverbindungen der Formel IV werden analog zu denjenigen der Formel II erhalten, indem man ein Kupferphthalocyaninsulfonsäurechlorid der Formel VI mit einer Verbindung der Formel VIII



worin R_1 und X die angegebene Bedeutung haben und Hal ein Halogenatom darstellt, umgesetzt.

Nach der Reaktion der Verbindung II mit III bzw. IV mit V werden die neuen kationischen Verbindungen gegebenenfalls vom Reaktionsmedium getrennt und getrocknet. Falls gewünscht oder erforderlich, kann man in den kationischen Verbindungen der Formel I das Anion An nach bekannter Art und Weise gegen ein anderes Anion austauschen.

Die neuen Verbindungen lassen sich aber auch direkt, nach Einengen des Reaktionsmediums, in eine flüssige Handelsform überführen, oder als Pulver- bzw. Granulat-Präparationen zum Einsatz bringen.

Verwendung finden die neuen kationischen Verbindungen der Formel I als Farbstoffe zum Färben und unter Zusatz von Binde- und gegebenenfalls Lösungsmitteln zum Bedrucken von mit kationischen Farbstoffen anfärbbaren Materialien, insbesondere Textilmaterialien die z.B. vorteilhaft aus Homo- oder Mischpolymerisaten des Acrylnitrils bestehen oder synthetische Polyamide oder Polyester, welche durch saure Gruppen modifiziert sind. Man färbt vorzugsweise in wässrigem, neutralem oder saurem Medium nach dem Ausziehverfahren, gegebenenfalls unter Druck oder nach dem Kontinuumverfahren. Das Textilmaterial kann dabei in verschiedenartigster Form vorliegen, beispielsweise als Faser, Faden, Gewebe, Gewirke, Stückware und Fertigware wie Hemden oder Pullover.

Durch die Applikation der Farbstoffe lassen sich egale türkisfarbene Färbungen bzw. Drucke herstellen, die sich durch sehr gute Allgemeinechtheiten auszeichnen.

Des weiteren können die neuen kationischen Farbstoffe auch zum Färben und Bedrucken von natürlichen und regenerierten Cellulosematerialien vor allem von Baumwolle und Viscose verwendet werden, wobei man ebenfalls türkisfarbene farbstarke Ausfärbungen enthält. Die neuen Farbstoffe haben auf diesen Textilmaterialien ein gutes Ziehvermögen, einen guten Ausziehgrad und die erhaltenen Färbungen weisen sehr gute Echtheiten, vor allem Nassechtheiten auf.

Eine weitere Verwendung der neuen kationischen Farbstoffe der Formel I liegt in der Anwendung zum Färben von Papier aller Arten, vor allem von gebleichtem, ungeleimtem und geleimtem ligninfreiem Papier. Ganz besonders geeignet sind diese Verbindungen zum Färben von ungeleimtem Pa-

pier (Tissues) als Folge ihrer sehr hohen Affinität zu diesem Substrat.

Die neuen Verbindungen ziehen sehr gut auf diese Substrate auf, wobei die Abwasser farblos bleiben, was ein eminenter ökologischer Vorteil insbesondere im Hinblick auf die heutigen Abwasser-Gesetze ist.

Die erhaltenen Färbungen sind nassecht, d.h. sie zeigen keine Neigung zum Ausbluten, wenn gefärbtes Papier in nassem Zustand mit feuchtem weissem Papier in Berührung gebracht wird. Diese Eigenschaft ist besonders für sogenannte «Tissues» erwünscht, bei denen vorhersehbar ist, dass das gefärbte Papier in nassem Zustand (z.B. getränkt mit Wasser, Alkohol, Tensid-Lösung etc. . .) in Berührung mit anderen Flächen wie Textilien, Papier und dergleichen kommt, die gegen Verschmutzung geschützt werden müssen.

Die hohe Affinität für Papier und die grosse Ausziehgeschwindigkeit der neuen Farbstoffe ist für das Kontinuierliche Färben von Papier von grossem Vorteil und ermöglicht einen viel breiteren Einsatz dieses bekannten wirtschaftlichen Verfahrens.

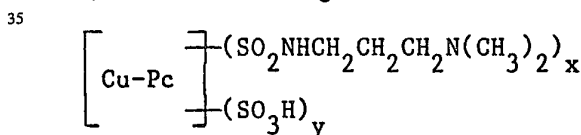
Die neuen Farbstoffe können nach den verschiedensten Verfahren auf das Papiermaterial appliziert werden z.B. in der Massefärbung, in der Leimpresse und aus wässrigen Tinten nach der INK-JET Methode.

Schlussendlich können die neuen Farbstoffe noch zum Färben von Leder (durch z.B. Sprühen, Bürsten und Tauchen) verwendet werden und zur Bereitung von Tinten.

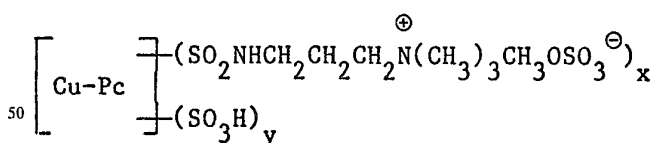
Die folgenden Beispiele veranschaulichen die Erfindung ohne sie darauf zu limitieren. Die Temperaturen sind in Grad Celsius angegeben. Teile (T) bedeuten Gewichtsteile und %-Angaben sind Gewichtsprozente.

Beispiel 1

11,5 Teile der Verbindung der Formel



mit $x = 2,1$ und $y = 1,1$ werden in 50 T Dimethylformamid bei 50° gelöst und mit 4 T Dimethylsulfat versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 1 Stunde auf 100° erhitzt, anschliessend auf Raumtemperatur gekühlt und mit 100 Teilen Aceton verdünnt. Der ausgefallene Farbstoff der Formel:

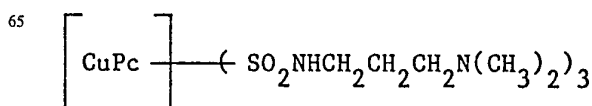


mit $x = 2,1$ und $y = 1,1$ ist in Wasser gut löslich und färbt Papier in klaren Türkistönen unabhängig vom pH. Eine 3%ige wässrige Färbung hat einen Ausziehgrad über 85%.

Ersetzt man die im obigen Beispiel verwendete Ausgangsverbindung durch analoge Ausgangsverbindungen mit $x = 2,2$ und $y = 1,6$ oder $x = 1,7$ und $y = 1,5$ so erhält man Farbstoffe von denen eine 3%ige wässrige Färbung einen Ausziehgrad über 85% besitzt.

Vergleichsbeispiel

11,5 Teile der Verbindung der Formel:



hergestellt nach DAS 1 061 010, Beispiel 1 wurde gemäss Beispiel 1 mit Dimethylsulfat quaterniert. Eine 3%ige wässrige Färbung des erhaltenen kationischen Farbstoffes zeigt einen Ausziehgrad von nur 75%.

Beispiel 2

11,5 Teile der Ausgangsverbindung gemäss Beispiel 1 werden in 80 Teilen Wasser angeschlämmt und mit 4 Teilen Dimethylsulfat versetzt. Man rührt 1 Stunde bei 25° und heizt mit einer Aufheizungsrate von 10° pro Stunde bis auf 55°; anschliessend werden 15 Teile Ameisensäure zugegeben. Die so erhaltene flüssige Farbstofflösung kann direkt zum Färben von Papier verwendet werden.

Beispiel 3

Ein aus 50% gebleichtem Kiefernulfat-Zellstoff und 50% gebleichtem Laubholzsulfat-Zellstoff bestehender Trockenstoff wird im Holländer mit Wasser angeschlagen und bis zum Mahlgrad 30 SR gemahlen, so dass der Trockengehalt etwas über 2,5% liegt, und anschliessend mit Wasser auf exakt 2,5% Trockengehalt des Dickstoffes eingestellt.

200 Teile des Dickstoffes werden mit 5 Teilen einer schwach essigsäuren 1,5%igen wässrigen Lösung des Farbstoffs aus Beispiel 1 versetzt und ca. 5 Minuten verrührt. Man verdünnt dann die Masse mit etwa 500 Teilen Wasser und stellt hieraus in üblicher Weise durch Absaugen über einen Blattbildner Papierblätter her. Die Papierblätter weisen eine kräftige türkisblaue Färbung auf.

Beispiel 4

Zu 200 g eines 2,5%igen Papierbreies, bestehend aus 50% gebleichten Kiefernulfat und 50% gebleichtem Birkenulfat mit einem Mahlgrad von SR 35° werden 0,5 g der Farbstoff-Flüssigeinstellung gemäss Beispiel 3, unter Rühren zugegeben. Anschliessend wird mit 10 g einer 1%igen Harzleim-Lösung und 20 g einer 1%igen Aluminiumsulfat-Lösung geleimt und mit 500 g Wasser verdünnt. Nach 15-minü-

tigem Rühren wird der gefärbte Papierbrei auf einen Blattbildner mit Filterpapierunterlage gegossen und abgesaugt. Das Papierblatt wird zwischen zwei Filterpapierblättern und gleich grossen Filzen in einer Presse abgegauscht und danach auf einem Heisszylinder bei 100 °C ca. 5 Minuten getrocknet. Man erhält ein brillant türkis gefärbtes Papier.

Wenn das auf diese Weise gefärbte Papier in Wasser aufschlägt und die erhaltene Suspension mit 1% aktivem Chlor (bezogen auf Papierstoff) bei pH 7 bis 2 behandelt, erhält man eine praktisch farblose Papiermasse zurück.

Beispiel 5

In einer Leimpresenlösung bestehend aus 50 g nicht ionogener Stärke und 20 g Leimungsmittel (ABS-Polymer) verrührt man 10 g der nach Beispiel 3 erhaltenen Farbstoff-Flüssigeinstellung und färbt die Rohpapiere oder schwach geleimten Papiere bei einer Durchgangsgeschwindigkeit von ca. 5 bis 7 m/min bei 20 °C und einem Aufdruck von ca. 25% (Labor-Foulard Typ, Fa. W. Mathis, Niederhasli, Schweiz). Man erhält gleichmässig brillant türkis gefärbte Papiere, die sich mit Hilfe von Chlorlauge gut bleichen lassen.

Beispiele 6

10 Teile Baumwollgewebe (gebleichte mercerisierte Baumwolle) werden in einem Labor-Baumfärbeapparat in 200 Teile einer Flotte (Wasserhärte 10° dH, pH 4, 3 Umwälzungen der Färbeflotte pro Minute), die 0,05 Teile des Farbstoffes gemäss Beispiel 1 enthält, gefärbt. Die Temperatur wird in 60 Minuten von 20° auf 100° aufgeheizt, dann während 15 Minuten konstant gehalten.

Die Färbeflotte ist völlig ausgezogen. Es entsteht auf dem Baumwollgewebe eine farbstarke türkisfarbene Färbung.

Färbt man bei gleicher Arbeitsweise ein Textilgewebe aus Regenerat-Cellulose (Viskose), so erhält man auch auf diesem Material mit dem Farbstoff des Beispiels 1 eine farbstarke türkisfarbene Färbung.