(19) DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

PATENTSCHRIFT

Ausschliessungspatent

Erteilt gemaeß § 5 Absatz 1 des Aenderungsgesetzes zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461 (11) **203 738**

Int.Cl.³ 3(51) C 09 B 23/16

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veroeffentlicht

(21) AP C 09 B/ 2431 482 (22) 09.09.82 (44) 02.11.83
(31) 5899/81-4 (32) 11.09.81 (33) CH

(71) siehe (73)
(72) STINGELIN, WILLY;LOEW, PETER,DR.;CH;
(73) CIBA-GEIGY AG, BASEL, CH
(74) IPB (INTERNATIONALES PATENTBUERO BERLIN) 61335/11/37 1020 BERLIN WALLSTR. 23/24

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON FARBSALZEN

(57) Die neuen Farbsalze der Formel, worin Z, B, X, m und n die im Patentanspruch 1 angegebene Bedeutung haben, eignen sich zum Färben von Polyacrylnitril in der Spinnmasse. Die erfindungsgemäß gefärbten Fasern zeichnen sich durch gute Reib-, Dämpf-, Wasch- und Lichtechtheit aus. Formel

AP C09B/243 148/2
61 335 11
24.1.83
243148 2

Verfahren zur Herstellung von Farbsalzen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Farbsalzen.

Die erfindungsgemäß hergestellten Farbsalze werden angewandt zum Spinnfärben von Polymeren des Acrylnitril oder Mischpolymeren mit überwiegenden Acrylnitrilanteil.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es sind keine Angaben darüber bekannt, welche Verbindungen bisher zum Spinnfärben von Polymeren des Acrylnitril angewandt wurden.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung von Farbsalzen, die bei ihrer Anwendung zum Spinnfärben von Polymeren des Acrylnitrils völlig transparente, stippenfreie Spinnlösungen ergeben und den mit ihnen gefärbten Materialien hohe Echtheitseigenschaften verleihen.

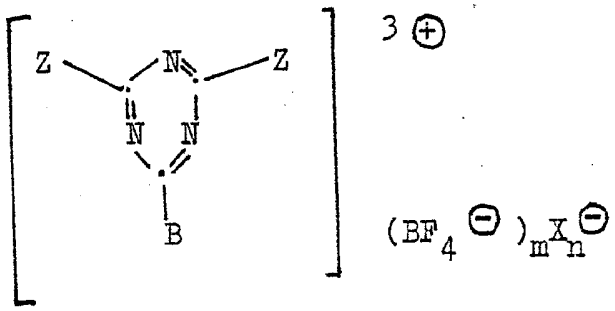
Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Verbindungen mit den gewünschten Eigenschaften und Verfahren zu ihrer Herstellung aufzufinden.

24 JAN 1983*064140

61 335 11
24.1.83
243 148 2

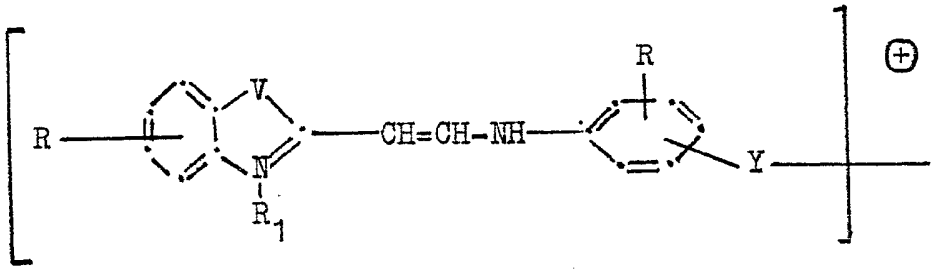
Erfindungsgemäß werden neue Farbsalze der Formel I



(I)

hergestellt, worin bedeuten:

Z einen Rest der Formel

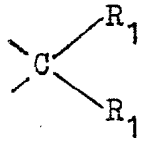


B das gleiche wie Z oder einen von Z verschiedenen kationischen Rest,

R Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes C_1-C_4-Alkyl, gegebenenfalls substituiertes C_1-C_4 Alkoxy, die NO_2-Gruppe, gegebenenfalls substituiertes Acylamino, Halogen oder die CN-Gruppe;

R_1 gegebenenfalls substituiertes C_1-C_4 Alkyl oder C_3-C_4 Alkenyl;

V ein Schwefelatom oder die Gruppe

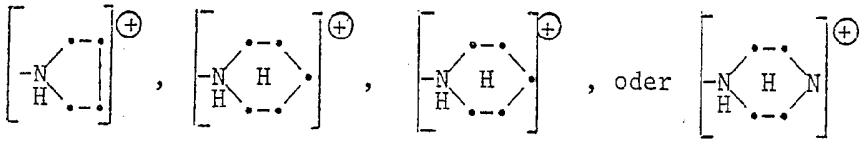


wobei beide Reste R_1 miteinander zu einem carbocyclischen 5- oder 6-Ring verknüpft sein können;

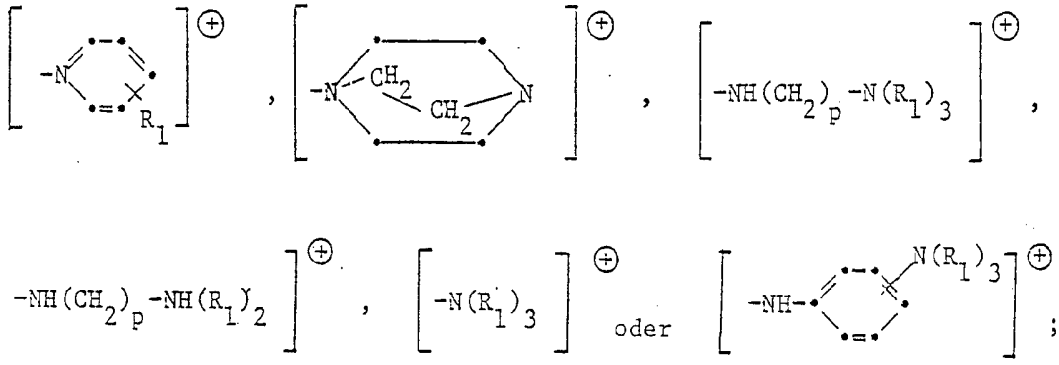
Y -NH-, $-NR_1-$, -O- oder -S-; und

X ein anderes Anion als $BF_4^{\ominus}$, m 1-3, n 0 - 2 bedeuten.

Bedeutet B einen von Z verschiedenen kationischen Rest, so kommen z.B. Reste der folgenden Strukturen in Frage:



und insbesondere Reste der Formeln:



worin R_1 die angegebene Bedeutung hat und p die Zahl 2 oder 3 ist;

R in der Bedeutung einer gegebenenfalls substituierten C_1-C_4 Alkylgruppe stellt eine unverzweigte oder verzweigte Alkylgruppe dar wie z.B. eine Methyl-, Aethyl-, n- oder iso-Propyl- oder n-, sek- oder tert.Butylgruppe; diese Gruppen können substituiert sein z.B. durch eine C_1-C_4 Alkoxygruppe wie die Methoxy-, Aethoxy-, n- und iso-Propoxygruppe oder n- und iso-Butoxygruppe; durch CN, durch Halogen wie Fluor, Chlor oder Brom, durch Phenyl (seinerseits gegebenenfalls weitersubstituiert durch z.B. Halogen, Alkyl und/oder Alkoxy) durch

$CONH_2$ oder durch eine am N-Atom mono- oder disubstituierte (z.B. durch C_1-C_4 Alkyl) Carbonsäureamidgruppe.

Bedeutet R eine gegebenenfalls substituierte C_1-C_4 Alkoxygruppe, so handelt es sich um eine unverzweigte oder verzweigte Alkoxygruppe wie z.B. um die Methoxy-, Aethoxy-, n- und iso-Propoxy- oder n- und iso-Butoxygruppe, welche Gruppen weitersubstituiert sein können.

Handelt es sich bei R um eine Acylaminogruppe, so kommt z.B. die Benzoylamino- oder Acetylaminogruppe in Frage. Die Acylaminogruppe kann substituiert sein durch z.B. Halogen wie Fluor, Chlor oder Brom oder durch eine NH_2-Gruppe oder durch eine am N-Atom durch beispielsweise C_1-C_4-Alkyl mono- oder disubstituierte Aminogruppe.

Bedeutet R ein Halogenatom, so handelt es sich vor allem um das Fluor-, Chlor- oder Bromatom.

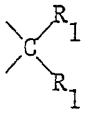
Es ist aber auch möglich, dass der Substituent R mehrmals in ein und demselben Benzolring vorkommen kann.

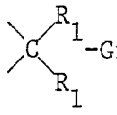
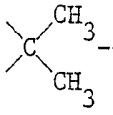
In den bevorzugten kationischen Verbindungen der Formel I bedeutet R Wasserstoff oder eine unsubstituierte, unverzweigte C_1-C_4 Alkylgruppe, insbesondere die Methylgruppe oder eine unsubstituierte, unverzweigte Alkoxygruppe, vor allem die Methoxygruppe oder Halogen, insbesondere Chlor.

Bedeutet R_1 eine gegebenenfalls substituierte C_1-C_4 Alkylgruppe, so handelt es sich um eine unverzweigte oder verzweigte Alkylgruppe wie z.B. um die Methyl-, Aethyl-, n- und iso-Propyl- oder n- und iso-Butylgruppe; diese Gruppen können substituiert sein, beispielsweise durch C_1-C_4-Alkoxy (unverzweigt und verzweigt wie Methoxy-, Aethoxy-, n- und iso-Propoxy) durch CN oder Halogen (Fluor, Chlor oder Brom),

durch gegebenenfalls durch C_1-C_4 Alkyl oder Halogen substituiertes Phenyl oder durch die $CONH_2$-Gruppe. Bedeutet R_1 eine Alkenylgruppe, so kommt beispielsweise die Allylgruppe in Frage.

In den bevorzugten kationischen Verbindungen der Formel I bedeutet R_1 eine unsubstituierte, unverzweigte C_1-C_4 Alkylgruppe, vor allem die CH_3-Gruppe.

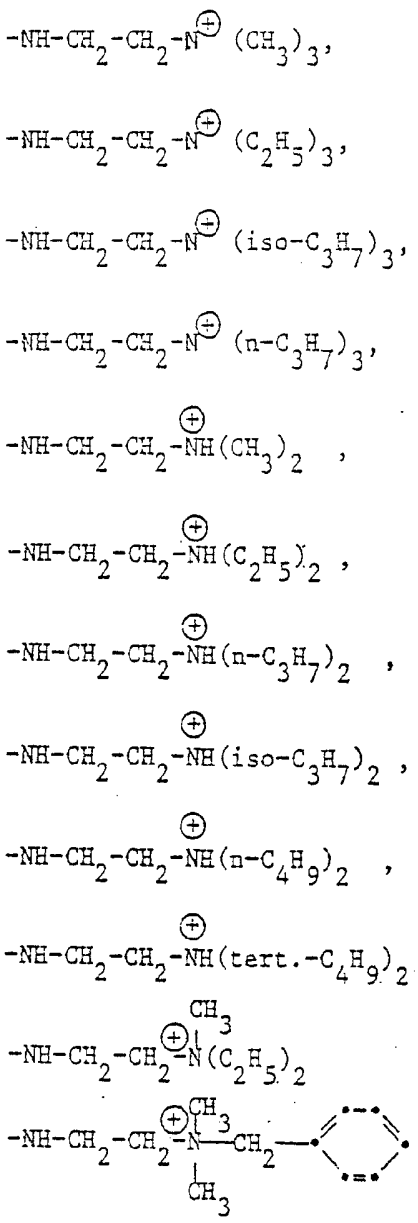
Bedeutet V die  Gruppierung, wo beide Reste R_1 miteinander zu einem carbocyclischen 5- oder 6-Ring verknüpft sein können, so handelt es sich vor allem um den unsubstituierten Cyclopentan- oder Cyclohexanring.

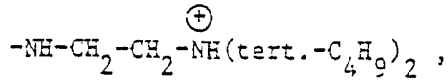
In den bevorzugten kationischen Verbindungen der Formel I bedeutet V die -Gruppierung, worin R_1 je einen unverzweigten, unsubstituierten C_1-C_4-Alkylrest darstellt; insbesondere bedeutet V die -Gruppierung.

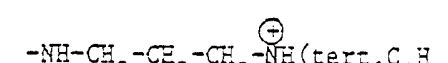
Y in der Bedeutung einer $-NR_1$-Gruppe stellt eine -N-(C_1-C_4)-alkyl-Gruppe dar wie die $-N{\cdot}CH_3$-, $-N{\cdot}C_2H_5$-, $-N{\cdot}C_3H_7$-Gruppe, worin der Alkylrest noch substituiert sein kann, vor allem durch CN oder Halogen.

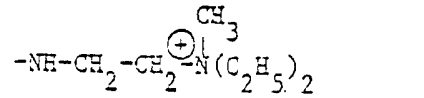
In den bevorzugten kationischen Verbindungen der Formel I bedeutet Y die -NH- oder $-NR_1$-Gruppe, insbesondere die $-N{\cdot}CH_3$-Gruppe.

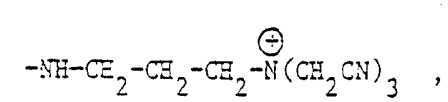
B in der Bedeutung einer $\left[-NH(CH_2)_p-N(R_1)_3\right]^{\oplus}$ oder $\left[-NH(CH_2)_p-NH(R_1)_2\right]^{\oplus}$ Gruppe stellt beispielsweise folgende Gruppen dar:

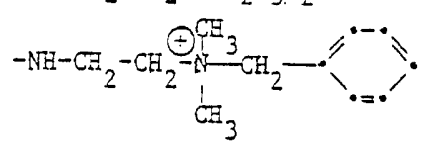


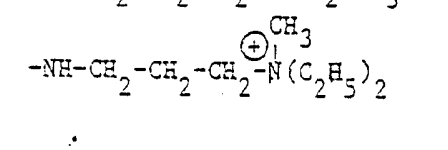


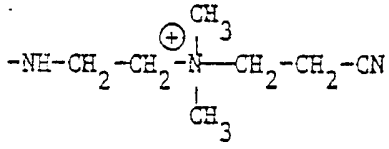


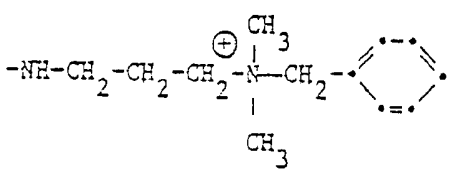


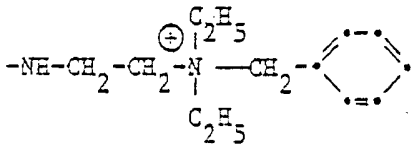


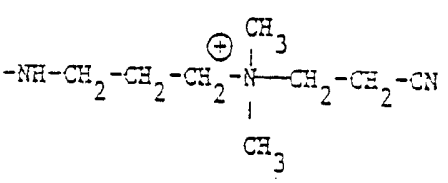


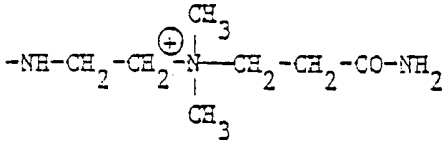


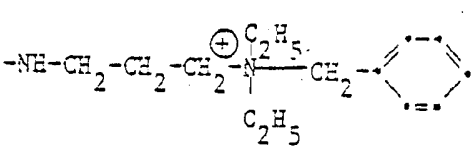


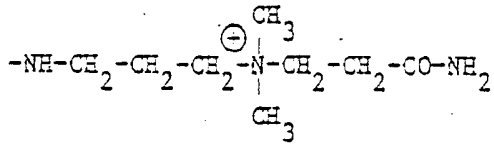




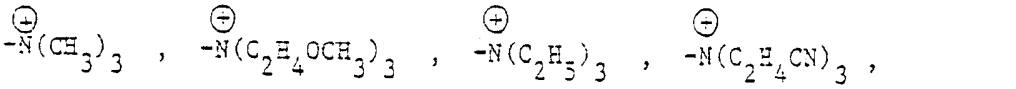


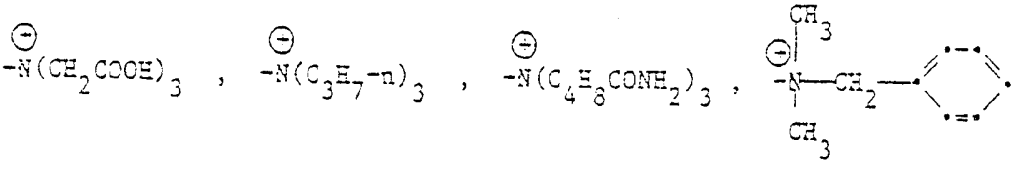






In der Bedeutung einer $[-N(R_1)_3]^{\oplus}$ Gruppe stellt B beispielsweise die folgenden Gruppen dar:





In bevorzugten kationischen Verbindungen der Formel I hat B die gleiche Bedeutung wie Z oder stellt eine der Gruppen

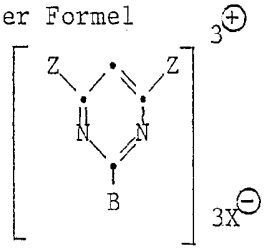
$\left[-NH(CH_2)_p\overset{\oplus}{-}N(R_1)_3 \right]$ oder $\left[-NH(CH_2)_p\overset{\oplus}{-}NH(R_1)_2 \right]$ dar, worin

p und R_1 die angegebene Bedeutung haben.

Als Anionen X kommen sowohl anorganische wie organische Anionen in Frage; beispielsweise sind genannt: Halogen, wie Chlorid-, Bromid- oder Jodid-, Sulfat-, Methylsulfat-, Aminosulfat-, Perchlorat-, Thiocyanat, Carbonat-, Bicarbonat-, Phosphat-, Phosphormolybdat-, Phosphorwolframat-, Phosphorwolframmolybdat-, Benzolsulfonat-, Naphthalinsulfonat-, 4-Chlorbenzolsulfonat-, Oxalat-, Maleinat-, Formiat-, Acetat-, Propionat-, Lactat-, Succinat-, Chloracetat-, Tartrat-, Methansulfonat- oder Benzoationen.

Bevorzugte Anionen X sind das Formiat-, Acetat-, Chlorid-, Sulfat- und Phosphation.

Die neuen Farbsalze erhält man zweckmässig durch Umsetzen der wässrigen Lösung eines Farbsalzes der Formel

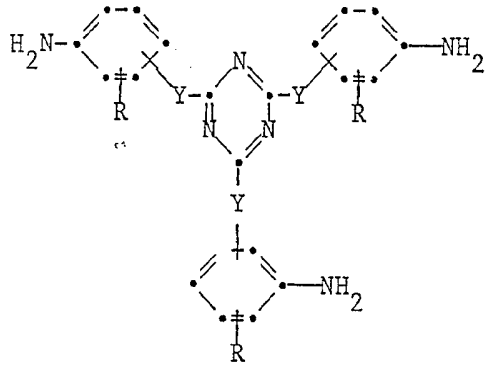


(II)

worin $X^{\ominus}$ ein wasserlöslich machendes Anion bedeutet, mit Natriumtetrafluoroborat. Als wasserlöslich machende Anionen dienen vorzugsweise die Chloride, Bromide, Sulfate, Methylsulfate, Alkylsulfate, Formiate oder Acetate. Dank ihrer Schwerlöslichkeit fallen die Tetrafluorborate aus und können durch Abfiltrieren isoliert werden.

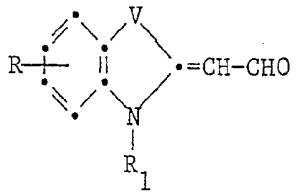
Jene Verbindungen der Formel (II), worin B mit Z identisch ist, können

erhalten werden durch Kondensation von 1 Mol eines Triamins der Formel (III)



(III)

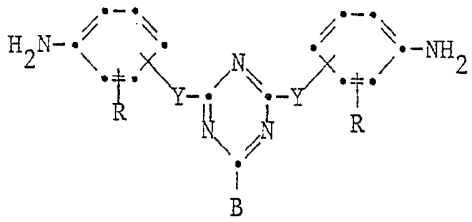
mit 3 Mol eines Aldehydes der Formel IV



(IV)

in Gegenwart einer Säure HX.

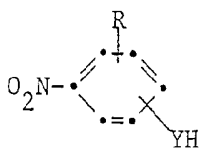
Jene Verbindungen der Formel (II), worin B nicht mit Z identisch ist, erhält man durch Kondensation von 1 Mol eines Diamins der Formel V



(V)

mit 2 Mol eines Aldehydes der Formel (IV) in Gegenwart einer Säure HX.

Die Diamine der Formel (V) und die Triamine der Formel (III) sind bekannt oder können nach bekannten Methoden hergestellt werden. Beispielsweise erhält man die Diamine der Formel V derart, dass man im sym. Trichlortriazin die Chloratome stufenweise mit Verbindungen der Formel



und mit B-H umsetzt und anschliessend im Kondensationsprodukt die NO_2-Gruppe zur NH_2-Gruppe reduziert.

Auch bei den Aldehyden der Formel (IV) handelt es sich um bekannte Verbindungen, beispielsweise
1,3,3-Trimethyl-2-methylen-indolin-ω-aldehyd
1,3,3-Trimethyl-5-chlor-2-methylen-indolin-ω-aldehyd
1,3,3-Trimethyl-5-phenyl-2-methylen-indolin-ω-aldehyd und
1,3,3-Trimethyl-5-cyan-2-methylen-indolin-ω-aldehyd.

Die Kondensation des Diamins der Formel (V) bzw. des Triamins der Formel (III) mit dem Aldehyd der Formel (IV) erfolgt nach bekannter Art und Weise, z.B. in wässrigem Medium bei einer Temperatur von etwa 0° bis 100°C in Gegenwart einer Säure HX. Bei dieser Säure HX handelt es sich z.B. um eine organische Säure, wie Essigsäure oder eine Arylsulfonsäure, vor allem Benzolsulfonsäure oder um eine anorganische Säure, wie Salzsäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure.
Nach der Kondensationsreaktion werden die neuen kationischen Verbindungen gegebenenfalls vom Reaktionsmedium getrennt und getrocknet.

Die neuen Farbsalze eignen sich hervorragend zum Färben von Polyacrylnitril in der Spinnmasse.

Für die Anwendung werden die erfindungsgemässen Farbsalze zweckmässig in dem zum Lösen des Polyacrylnitrils verwendeten Lösungsmittel, wie Dimethylformamid, Dimethylacetamid oder Dimethylsulfoxid, gelöst, dann der Spinnlösung zugegeben, das Gemisch homogenisiert und dann in der üblichen Weise, wie beispielsweise nach dem Trocken-Spinnverfahren, oder nach dem Nass-Spinn-Verfahren, verspinnt und die so hergestellten Fasern wie üblich behandelt.

Die erfindungsgemässen Farbsalze besitzen in den genannten Lösungsmitteln bereits bei Raumtemperatur eine sehr hohe Löslichkeit, so dass sie vorteilhaft auch in Form von konzentrierten Lösungen, die vorzugsweise etwa 5 bis 40 Gew.% Farbstoff enthalten, eingesetzt werden können, wobei durch Temperaturerhöhung die Löslichkeit der Farbstoffe nochmals beträchtlich gesteigert werden kann. Zudem besitzen sie dank des relativ kleinen Anions eine hohe Farbstärke, was ein ökonomisches Färben erlaubt.

Ausser den Polymeren des Acrylnitrils kommen als zu verspinnendes Substrat Mischpolymerisate des Acrylnitrils mit anderen Vinyl-Verbindungen, wie beispielsweise mit Vinylchlorid, Vinylfluorid, Vinylidenchlorid, Vinylacetat oder -propionat, Vinylpyridin, Vinylimidazol, Vinylpyrrolidon, Vinylalkohol, Acryl- oder Methacrylsäureestern oder Acrylamiden in Betracht, wobei diese Mischpolymerisate mindestens 70 Gew.% an Acrylnitril aufweisen müssen und weiterhin saure Gruppen enthalten, die als Endgruppen in das Polymere mittels eines Katalysators eingeführt oder mittels solche saure Gruppen enthaltenden Comonomeren einpolymerisiert oder aufgepfropft wurden.

Nach dem erfindungsgemässen Verfahren erhält man völlig transparente, stippenfreie Spinnlösungen, die keine Verstopfung oder mechanische Abnutzung der Spinndüsen verursachen. Die beim Verspinnen erhaltenen Fäden bzw. Fasern zeigen durch die weitgehend molekulardisperse Verteilung des erfindungsgemäss verwendeten Farbstoffes im Gegensatz zu den zur Zeit meistens eingesetzten Farbpigmenten keine Mattierungserscheinungen. Weiterhin besitzen die mit dem erfindungsgemäss verwendeten Farbstoff gemäss dem erfindungsgemässen Verfahren gefärbten Materialien eine sehr hohe Nassechtheit. Durch das Fehlen von Farbstoff-Aggregaten an den Faseroberflächen, wie sie beim Spinnfärben mit Farbpigmenten auftreten können, besitzen die erfindungsgemäss erhaltenen Fasern ebenfalls eine ausserordentlich gute Reibechtheit. Ausser-

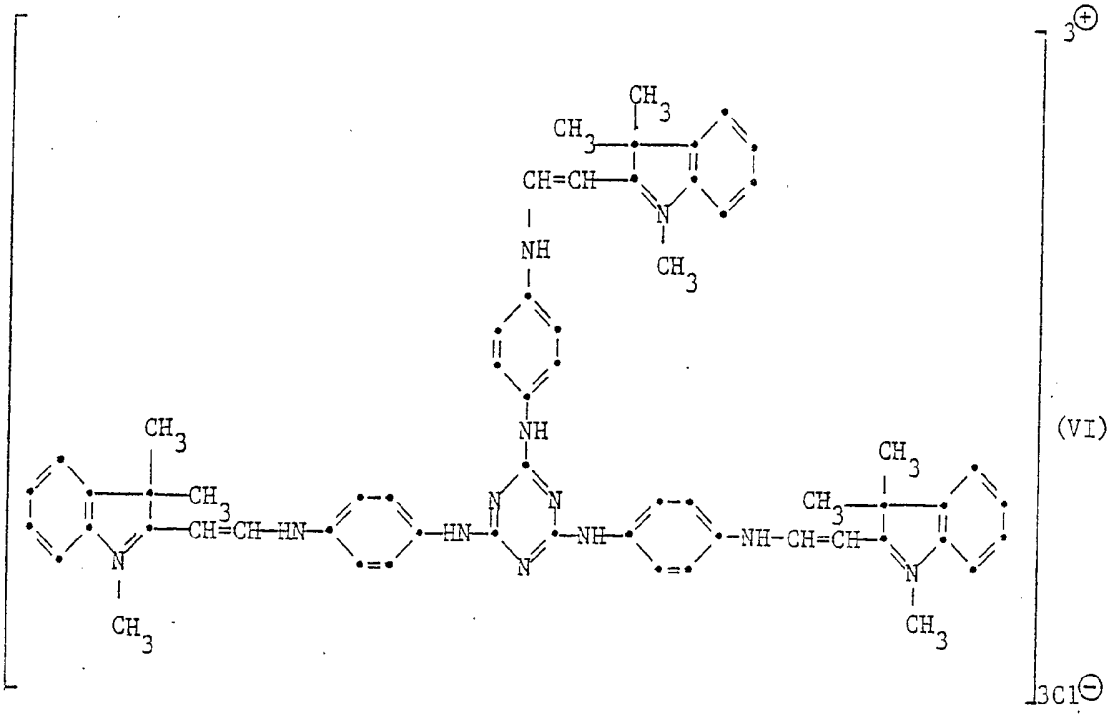
dem ist allgemein die ausgezeichnete Thermofixierechtheit, Dämpf- und Wasch- und Lichtechtheit der so gefärbten Fasern hervorzuheben.

Da sich die erfindungsgemäß verwendeten Tetrafluorborat-Farbstoffsalze aus den wäßrigen Lösungen, wie sie bei der Farbstoffsynthese entstehen, sehr gut in grobkristalliner Form und weitgehend salzfrei abscheiden lassen, hat die Verwendung von Spinnlösungen, die diese Farbstoffe enthalten, den besonderen Vorteil, daß anorganische Begleitsalze in den als Spinnflüssigkeit verwendeten aprotischen Lösungsmitteln vor dem Verspinnen nicht erst abgetrennt werden müssen, so daß insbesondere zusätzliche verfahrenstechnische Maßnahmen vermieden werden. Die überraschend geringe Wasserlöslichkeit der erfindungsgemäßen Farbsalze ist ein weiterer Vorteil im Hinblick auf das Ausbluten des Farbsalzes im wäßrigen Fällbad.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird nachstehend an einigen Beispielen näher erläutert.

Beispiel 1: 8,6 T (20 mMol) 2,4,6-s-Tri-(4'-aminophenylamino)-triazin und 12,7 T (63 mMol) 1,3,3-Trimethyl-2-methylenindolin-ω-aldehyd werden in 50 T Wasser und 41 T Methanol verrührt. Man erwärmt das Gemisch in ca. 20 bis 30 Minuten auf 60 bis 65 °C und beginnt gleichzeitig mit dem Zutropfen von 32,8 T 8 %iger wäßriger Salzsäure. Nach 2 1/2 Stunden ist das Zutropfen der Salzsäure beendet. Man rührt noch 1 Stunde bei gleicher Temperatur weiter, entfernt anschließend das Methanol aus der Reaktionslösung durch Abdestillieren im Vakuum. Der ausgefallene Farbstoff wird mit 200 T Kaltwasser verrührt, abfiltriert, mit wenig Wasser gewaschen und bei 70 °C getrocknet. Man erhält 20,5 Teile eines organen Farbsalzes der Formel (VI).



(VI)

Beispiel 2: 835 g Dimethylformamidlösung enthaltend 60 g des gemäss Beispiel 1 erhaltenen Farbsalzes der Formel (VI) werden mit 255 g einer wässrigen Lösung, enthaltend 35,5 g $NaBF_4$, versetzt. Durch Verdünnen mit 2500 ml Wasser fällt das Farbstoffsalz (X = BF_4) aus und wird abfiltriert, mit Wasser salzfrei gewaschen und getrocknet. Man erhält 58 g eines gelben Pulvers, welches sich zu 20 Gew.% in DMF löst, aber zu weniger als 0,2% in Wasser.

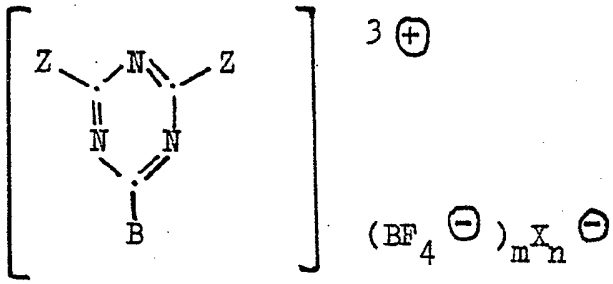
Beispiel 3: Zu 100 Teilen einer 30%igen Lösung eines sauermodifizierten Polyacrylnitrils in Dimethylformamid werden 5 Teile einer 5%igen Lösung des gemäss Beispiel 1 erhaltenen Farbsalzes in Dimethylformamid gegeben. Die zu verspinnende Lösung wird homogenisiert und nach einem in der Technik üblichen und bekannten Trockenspinnverfahren versponnen.

Man erhält Fäden in einem kräftigen brillanten Gelbton, welche sich zusätzlich durch einen hohen Glanz auszeichnen. Die Echtheiten, insbesondere die Lichtechtheit, Reibechtheit, Thermofixierechtheit, Waschechtheit und Dämpfechtheit sind ausserordentlich hoch.

Führt man die Faserherstellung nach einem in der Technik üblichen Nass-Spinnverfahren durch, erhält man gefärbte Fäden von gleich guten Eigenschaften. Die Fäll- und Verstreckbäder werden nur äusserst geringfügig angefärbt.

Erfindungsanspruch

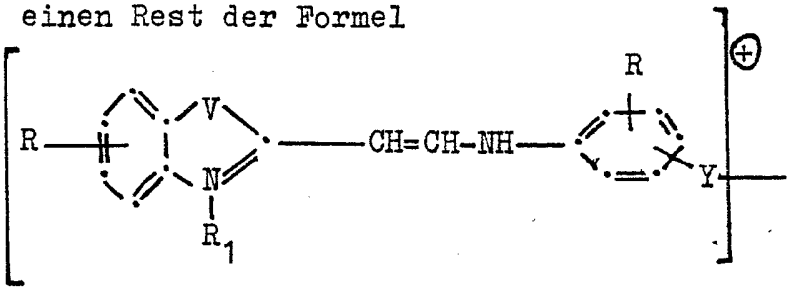
1. Verfahren zur Herstellung von Farbsalzen der Formel I



(I)

worin bedeuten:

Z einen Rest der Formel

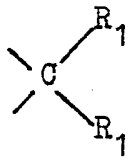


B das gleiche wie Z oder einen von Z verschiedenen kationischen Rest,

R Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes C_1-C_4-Alkyl, gegebenenfalls substituiertes C_1-C_4 Alkoxy, die NO_2-Gruppe, gegebenenfalls substituiertes Acylamino, Halogen oder die CN-Gruppe;

R_1 gegebenenfalls substituiertes C_1-C_4 Alkyl oder C_3-C_4 Alkenyl;

V ein Schwefelatom oder die Gruppe

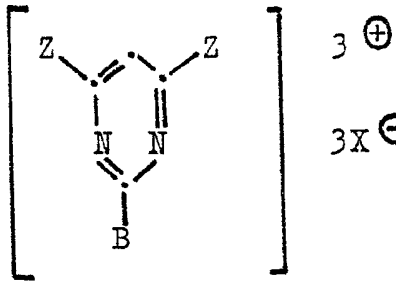


wobei beide Reste R_1 miteinander zu einem carbocyclischen 5- oder 6-Ring verknüpft sein können;

Y -NH, $-NR_1-$, -O- oder -S-; und

X ein anderes Anion als $BF_4^{\ominus}$ und m 1 bis 3 und n 0 bis 2 bedeuten,

gekennzeichnet dadurch, daß man die wäßrige Lösung eines Farbsalzes der Formel



(II),

worin X ein wasserlösliches Anion bedeutet mit Natriumtetrafluorborat umsetzt.

2. Verfahren gemäß Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß man von Verbindungen der Formel II ausgeht, worin die Symbole Z und B die gleichen Reste bedeuten.

3. Verfahren gemäß Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß man von Verbindungen der Formel II ausgeht, worin R Wasserstoff, CH_3, OCH_3 oder Chlor bedeutet.

4. Verfahren gemäß Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß man von Verbindungen der Formel II ausgeht, worin R_1 unsubstituiertes, unverzweigtes C_1-C_4-Alkyl bedeutet.

5. Verfahren gemäß Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß man Verbindungen der Formel II ausgeht, worin R_1 die CH_3-Gruppe bedeutet.

6. Verfahren gemäß Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß man von Verbindungen der Formel II ausgeht, worin V die

$>C(CH_3)_2$ Gruppe darstellt.

7. Verfahren gemäß Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß man von Verbindungen der Formel II ausgeht, worin Y die -NH- oder -NCH_3-Gruppe darstellt.

8. Verfahren gemäß Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß man von Verbindungen der Formel II ausgeht, worin X das Formiat-, Acetat-, Chlorid-, Sulfat- oder Phosphat-ion bedeutet.