



(10) **DE 40 30 520 B4** 2004.12.23

Patentschrift

(51) Int Cl.⁷: **C09B 69/04**
C09B 67/20, C08K 5/17, C08K 5/3435
// C09D 17/00, 7/12, 11/16, C09B
67/24, 29/15, 29/50, 1/32, 1/24, 19/02, 5/62, 57/1
2, 48/00, 25/00, 47/04, 57/00, 23/01, 57/04, 7/10,
C08J 3/20

(66) Innere Priorität:
P 39 32 913.5 03.10.1989

(71) Patentinhaber:
Clariant Finance (BVI) Ltd., Tortola, VG

(74) Vertreter:
Spott & Weinmiller, 80336 München

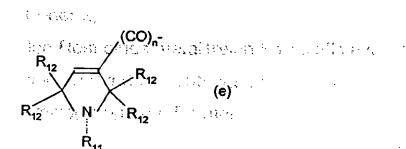
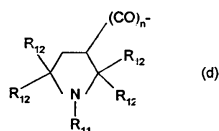
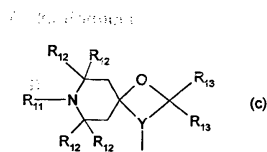
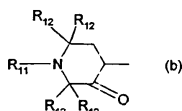
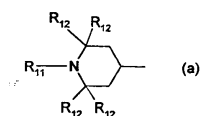
(72) Erfinder:
Lal Kaul, Bansil, Dr., Biel-Benken, CH; Vougioukas, Angelos-Elie, Dr., St. Louis, FR

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
geogene Druckschriften:
DE 34 34 920 A1
DE 25 34 830 A1

(57) Hauptanspruch: Pigmentfarbstoffe der Formel I ten.

$$F_n \cdot A \quad (I)$$

worin
n 1 oder 2,
F den Rest eines metallfreien Farbstoffs mit 1 bis 4 sauren
Gruppen,
A eine Verbindung enthaltend 1 bis 4 Reste mit sterisch ge-
hinderter Aminogruppe der Formel



R₁₁ Wasserstoff oder C₁₋₄-Alkyl, vorzugsweise Wasserstoff oder Methyl,
alle R₁₂ C₁₋₅-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
Y eine Gruppe der Formel > N-CO- oder -CO-N < bedeu-

Beschreibung

[0001] Gegenstand der Erfindung sind in organischen Verbindungen weitgehend unlösliche Salze von sauren Farbstoffen mit basischen Verbindungen die mindestens einen Rest mit einem sterisch gehinderten Amin enthalten. Diese Verbindungen eignen sich ausgezeichnet als Pigmente zum Einfärben von lösungsmittelfreien und lösungsmittelhaltigen Kunststoffen.

[0002] Die neuen Pigmente entsprechen der Formel I



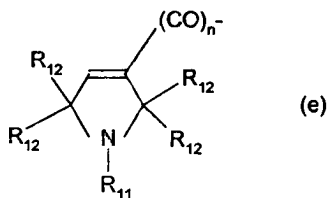
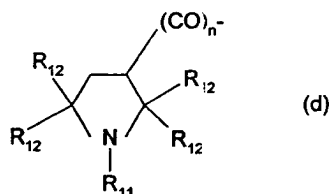
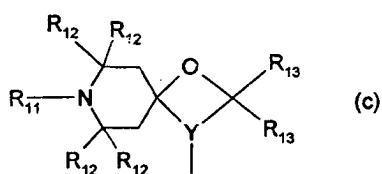
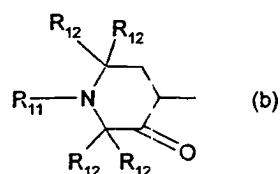
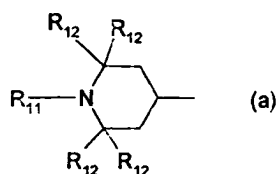
(I)

worin

n 1 oder 2,

F den Rest eines metallfreien Farbstoffs mit 1 bis 4 sauren Gruppen,

A eine Verbindung enthaltend 1 bis 4 Reste mit sterisch gehinderter Amirogruppe der Formel



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

alle R₁₂ C₁₋₅-Alkyl, vorzugsweise Methyl,

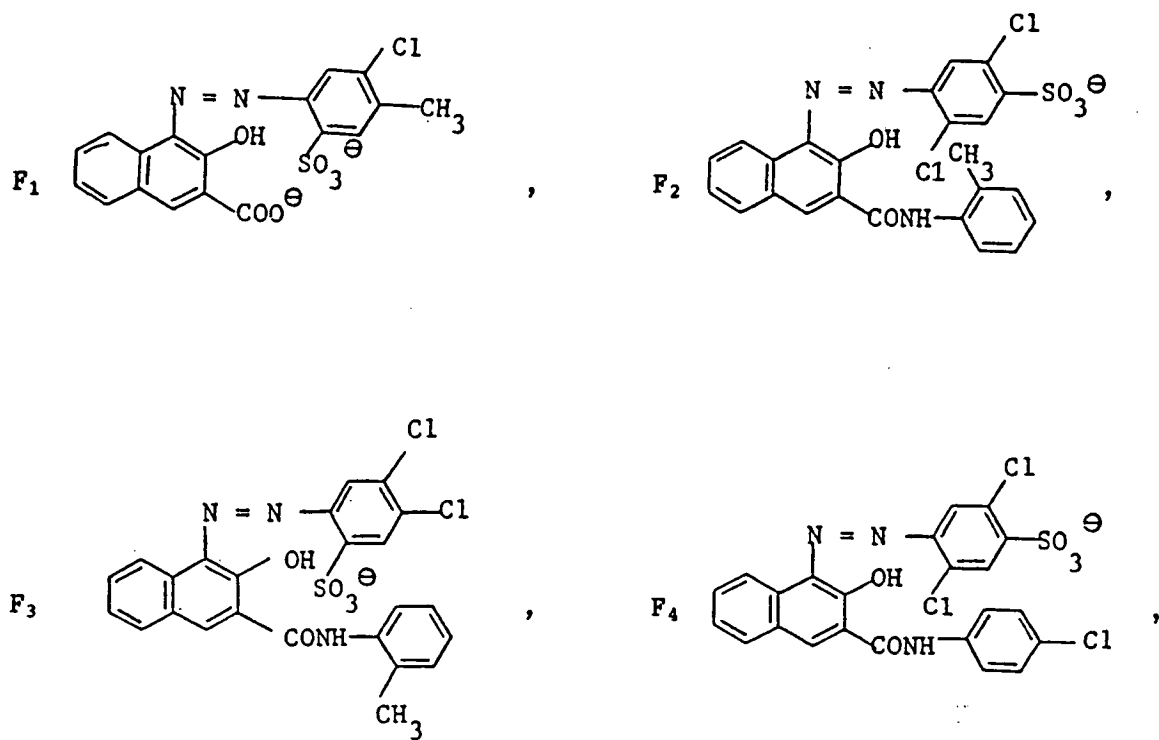
die beiden R₁₃ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁₋₂-Alkyl, ein R₁₃ auch Phenyl, oder beide R₁₃ zusammen eine Gruppe der Formel -(CH₂)₁₁- und

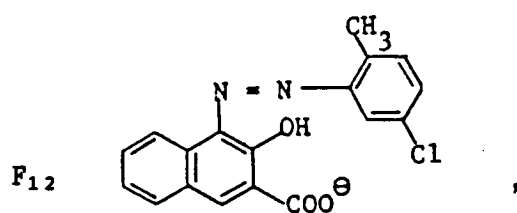
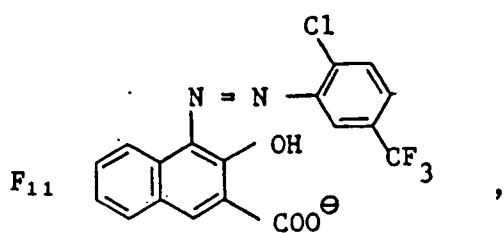
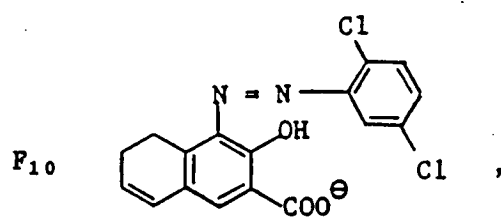
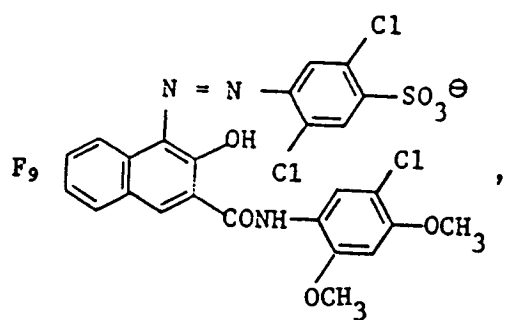
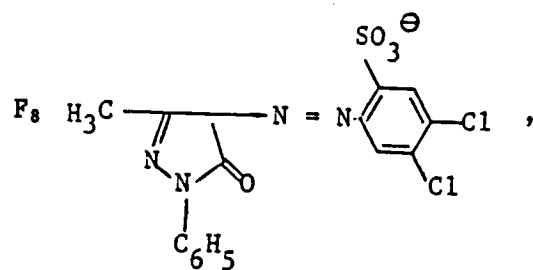
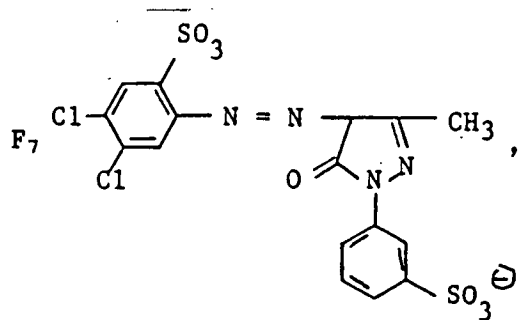
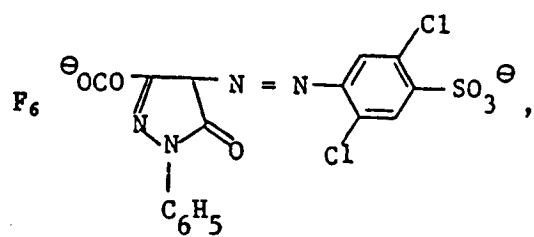
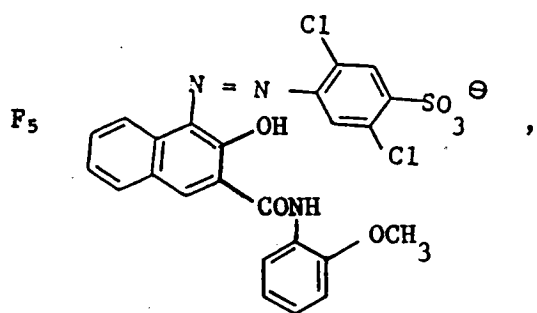
Y eine Gruppe der Formel > N-CO- oder -CO-N < bedeuten.

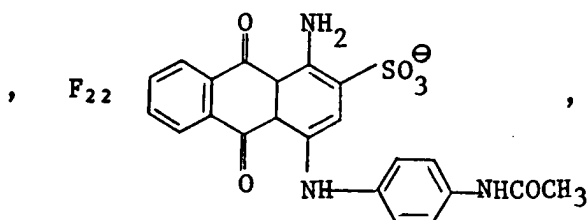
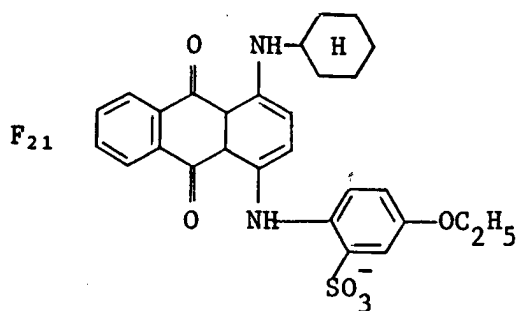
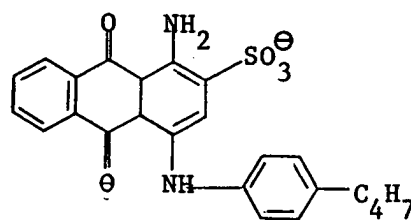
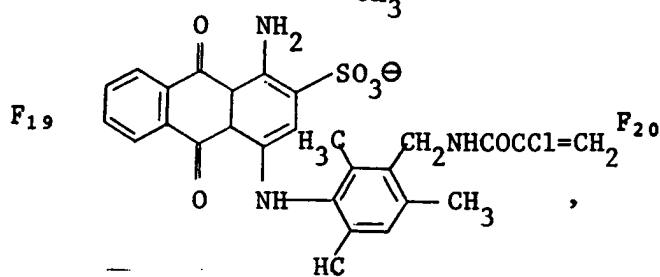
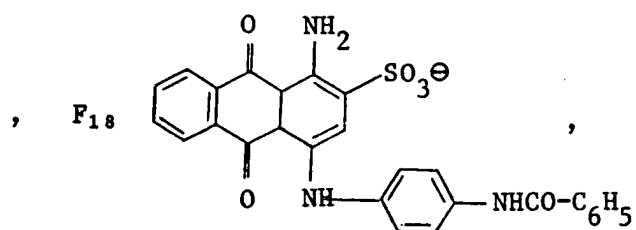
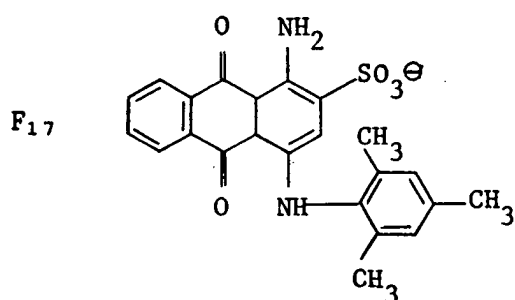
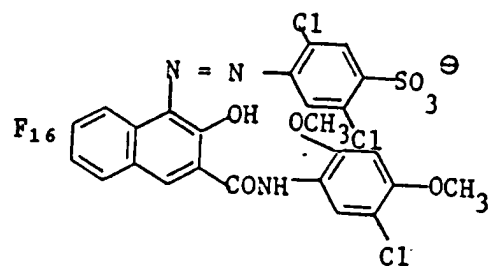
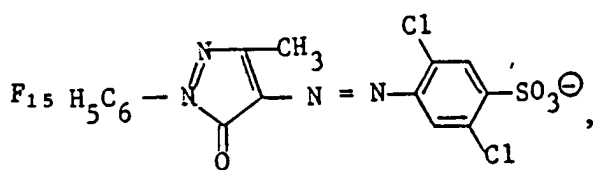
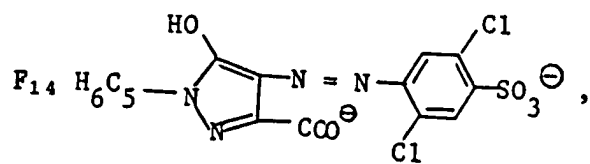
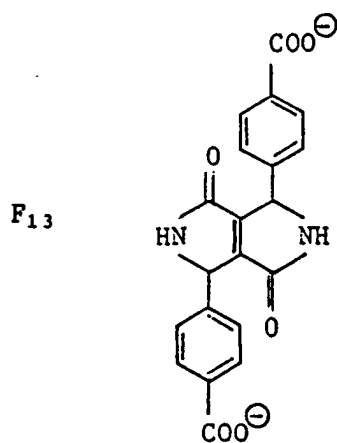
[0003] Die erfindungsgemässen Pigmente eignen sich für PVC, für alle Polyolefine (z.B. Hoch- und Niederdruck-Polyäthylen, Polypropylen), Polyisobutylen, Poly-4-methylpenten und die Copolymeren aus diesen Kunststoffen. Ferner können sie auch zum Einfärben von Polystyrol (und seinen Copolymeren), ABS, Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol, Polyacetat, Polyacrylaten, Polyacrylnitril, Polyacrylamid, Polyvinylidenchlorid, Polyester, Polyäthern (POM); Polythioäthern und Thioplasten, Polycarbonaten, Polyurethan, Cellulose-Derivaten, Maleinsäure-, Melamin-, Phenol-, Anilin-, Furan-, Carbamid-, Epoxid- und Silikon-Harzen, sowie für das Pigmentieren von Lacken und Drucktinten für das graphische Gewerbe verwendet werden.

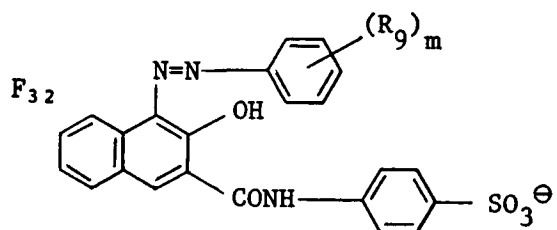
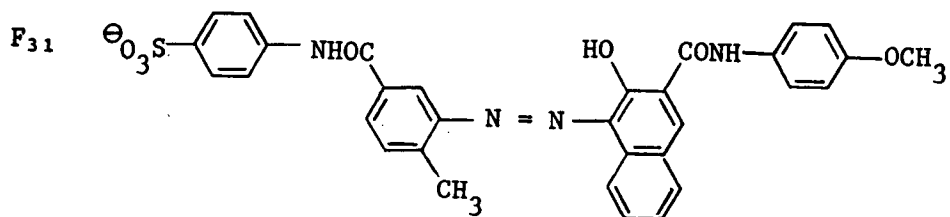
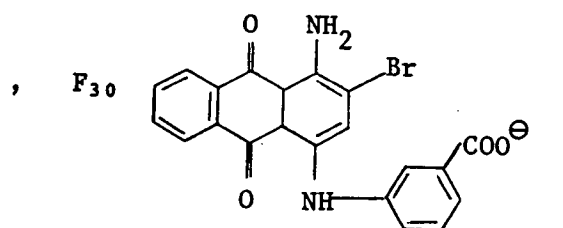
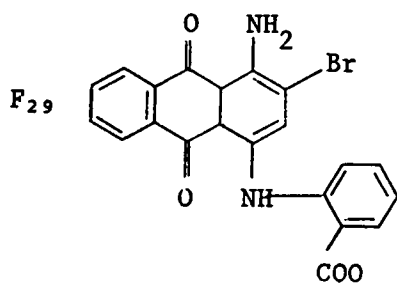
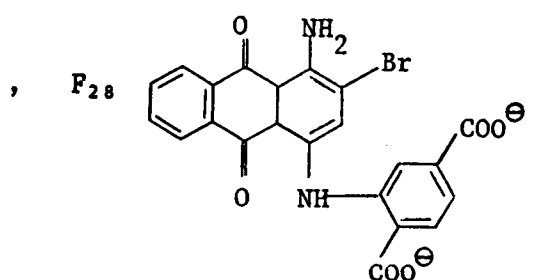
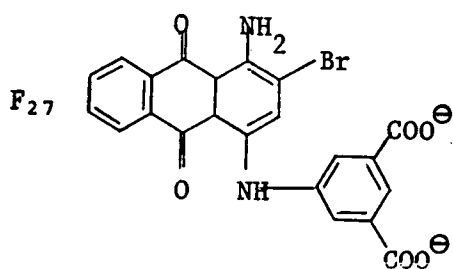
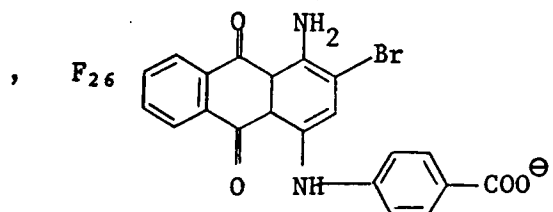
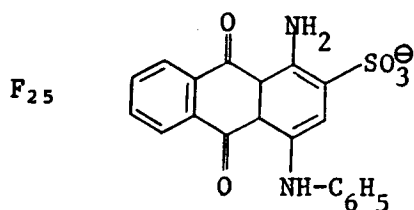
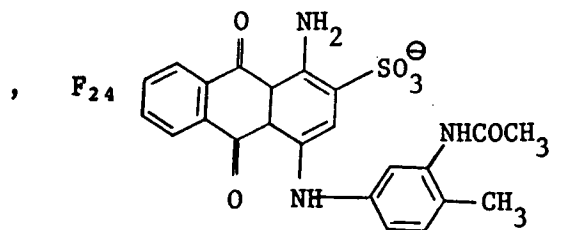
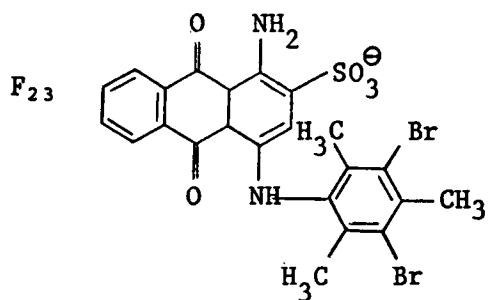
[0004] Bevorzugt sind als Farbstoffe F saure Gruppen enthaltende, nicht metallisierte Azofarbstoffe, aber auch saure, Farbstoffe anderer Konstitution können Verwendung finden, z.B. Phthalocyanin-, Anthrachinon-, Perylen-, Indigo-, Thioindigo-, Perinon-, Chinacridon-, Dioxazin-, Isoindolin-, Isoindolinon-, Diketopyrrolo-pyrrol-Farbstoffe, insbesondere Phthalocyanin-, Indigo-, Anthrachinon-, Dioxazin und Isoindolinon-Farbstoffe.

[0005] Beispiele für sehr geeignete Farbstoff-Komponenten F entsprechen den Formeln

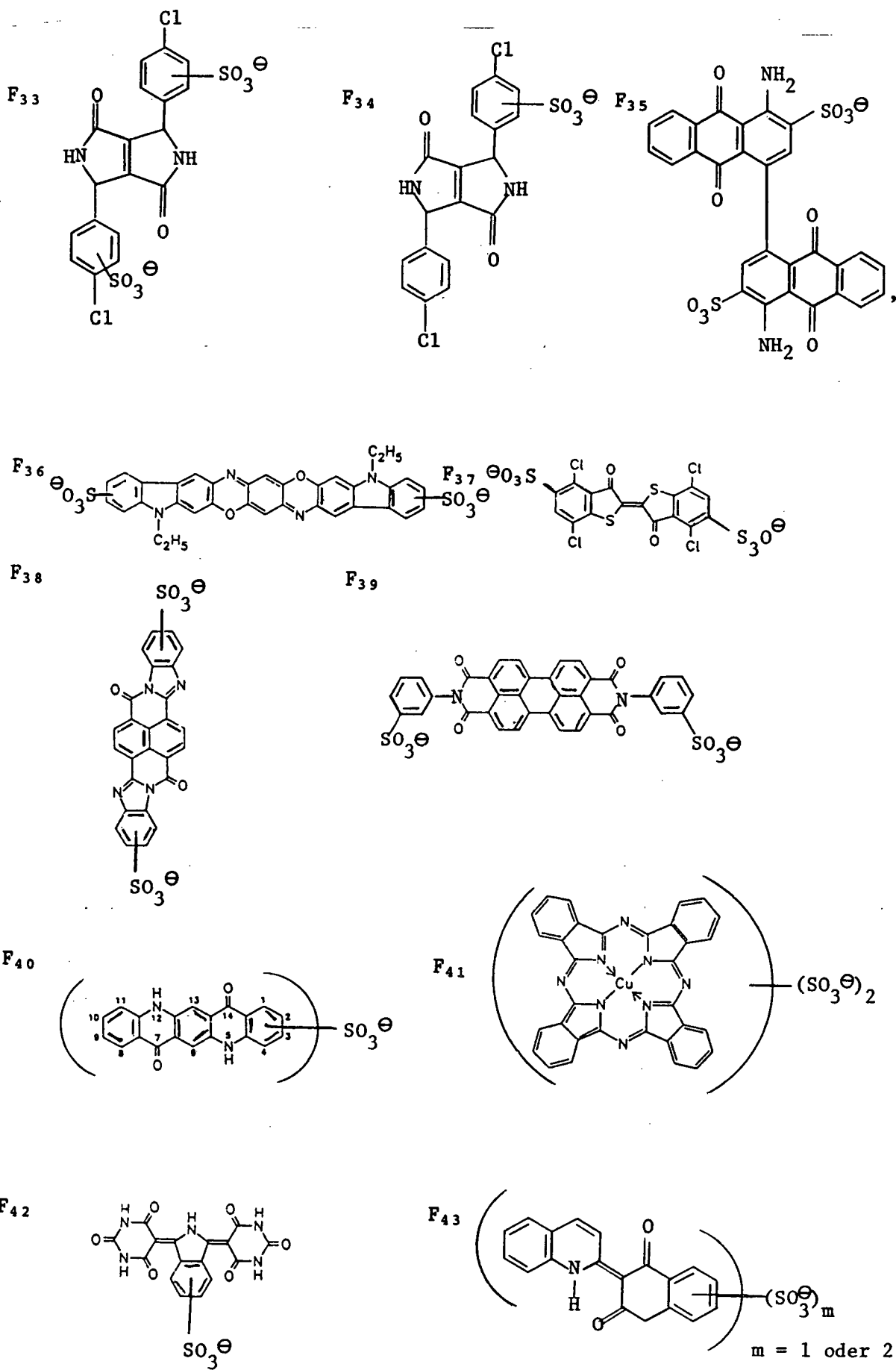






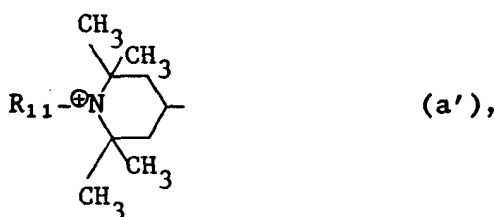


worin R_9 = Chlor, Brom,
 C_{1-3} -Alkyl oder C_{1-4} -Alkoxy
 und $m = 1, 2$ oder 3 ,



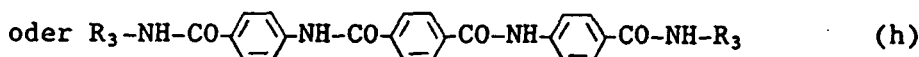
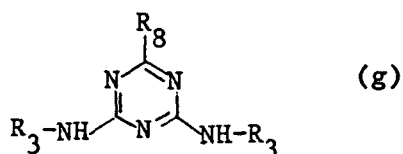
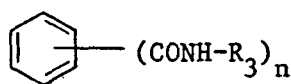
[0006] Besonders bevorzugt sind die Monoazofarbstoffe mit einer Sulfonsäuregruppe.

[0007] Besonders bevorzugte, erfindungsgemässe Pigmente enthalten in der Komponente A einen, zwei, drei oder vier Reste der Formel a'



worin R_{11} Wasserstoff oder Methyl ist.

[0008] Besonders bevorzugt sind auch die Pigmentfarbstoffe worin die Komponente A (in freier Aminform) eine Verbindung der Formel f, g oder h



ist,

worin R_3 2,2,6,6-Tetramethylpiperidyl-4-,

R_8 Chlor oder 2,2,6,6-Tetramethylpiperidyl-4-amino

und n 1, 2, 3 oder 4 bedeuten,

wobei in Formel f zwei der $-(CO-NH-R_3)-$ Substituenten in meta-

oder para-Stellung stehen und wenn n = 3 oder 4, mehr als zwei dieser Substituenten nicht vicinal zu einander stehen dürfen.

[0009] Insbesondere bevorzugte Komponenten A (als freie Aminoverbindungen) sind zum Beispiel:

A_1 1,3,5-Tri-(2',2',6',6'-tetramethylpiperidyl-4')-trimesinsäuretriamid,

A_2 2,4-Bis-(2',2',6',6'-tetramethylpiperidyl-4'-amino)-6-chlortriazin,

A_3 2,4,6-Tri-(2',2',6',6'-tetramethylpiperidyl-4'-amino)-triazin,

A_4 Bis-(2',2',6',6'-tetramethylpiperidyl-4'-aminocarbonyl-paraphenyl)-terephthalsäurediamid,

A_5 Bis-(2',2',6',6'-tetramethylpiperidyl-4')-terephthalsäurediamid,

A_6 2,4-Bis-(2',2',6',6'-tetramethylpiperidyl-4'-amino)-chinazolin,

A_7 2,3-Bis-(2',2',6',6'-tetramethylpiperidyl-4'-amino)-chinoxalin,

A_8 1,4-Bis-(2',2',6',6'-tetramethylpiperidyl-4'-amino)-phthalazin,

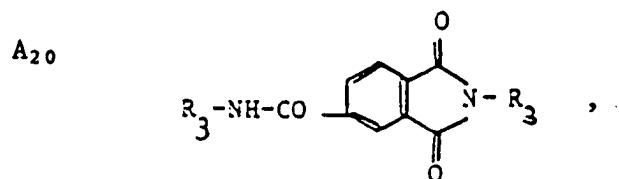
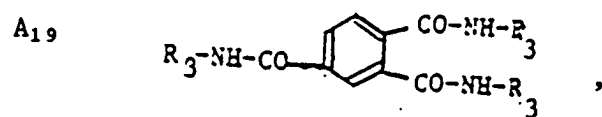
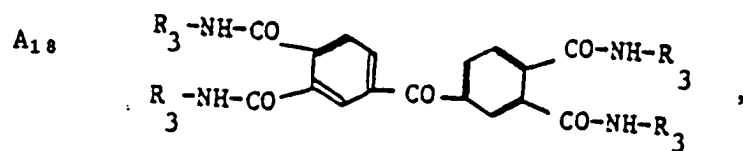
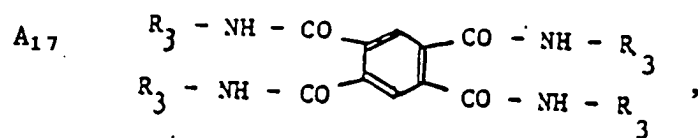
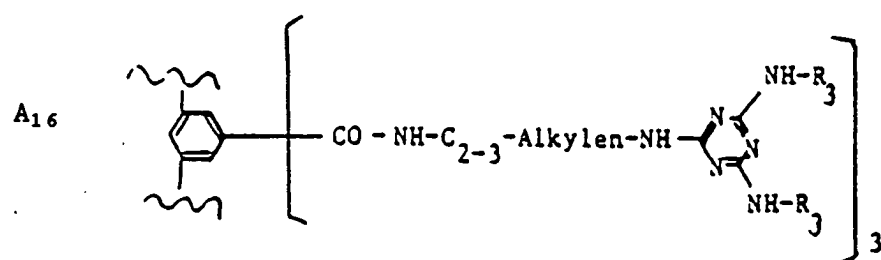
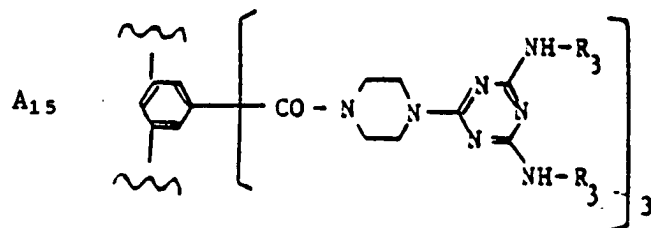
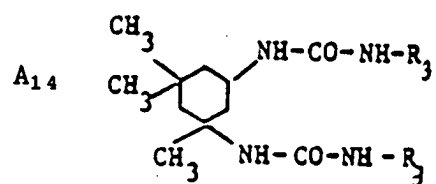
A_9 2-Chlor-4,6-Bis-(2',2',6',6'-tetramethylpiperidyl-4'-amino)-pyrimidin,

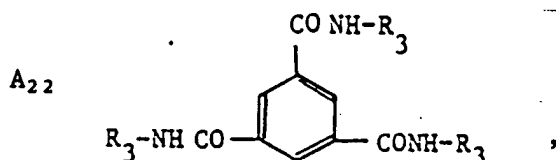
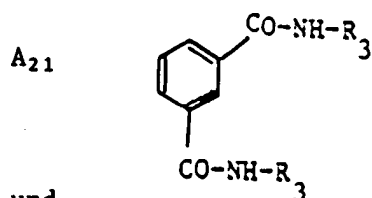
A_{10} 2,5-Dichlor-4,6-Bis-(2',2',6',6'-tetramethylpiperidyl-4'-amino) pyrimidin,

A_{11} 2-Fluor-5-chlor-4,6-Bis-(2',2',6',6'-tetramethylpiperidyl-4'-amino)-pyrimidin,

A_{12} 2,4,6-Tri-(2',2',6',6'-tetramethylpiperidyl-4'-amino)-pyrimidin,

A_{13} 2,4,6-Tri-(2',2',6',6'-tetramethylpiperidyl-4'-amino)-5-chlorpyrimidin, sowie die Verbindungen der Formeln

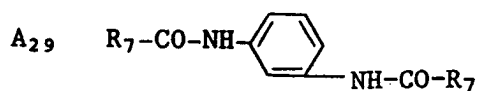
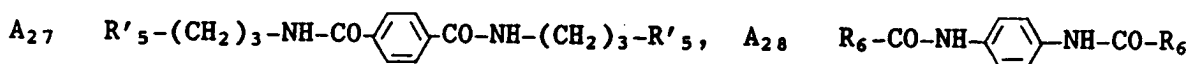




wobei in allen diesen Formeln R₃ der 2,2,6,6-Tetramethylpiperidyl-4-rest ist, sowie die Verbindungen der Formeln

A₂₃ Bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl-4)-terephthalsäurediamid,

A₂₄ Bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl-4)-isophthalsäurediamid,



worin R₄ einen Rest der Formel b (oben),

R₅ einen Rest der Formel c, in der Y eine Gruppe der Formel
 $\begin{array}{c} | \\ -N-CO- \end{array}$,

R'₅ einen Rest der Formel c, in der Y eine Gruppe
 $\begin{array}{c} | \\ -CO-N \end{array}$,

alle R₁₃ in den Formeln c Wasserstoff,

R₆ einen Rest der Formel d und

R₇ einen Rest der Formel e bedeuten.

[0010] Die Herstellung der Verbindungen der Formeln A₁ bis A₂₉ erfolgt auf allgemein bekannte Weise, vorzugsweise durch Kondensation der entsprechenden Amine mit den entsprechenden Carbonsäuren, vorzugsweise den Carbonsäurechloriden, bzw. Kondensation der entsprechenden Amine mit Trichlortriazin, Dichlorchinazolin, Dichlorchinoxalin, Dichlorphthalazin, Tri- oder Tetrahalogenpyrimidin. Die entsprechenden Verbindungen mit Resten der Formeln a bis e sind bekannt.

[0011] Die Herstellung der neuen Pigmente erfolgt durch Salzbildung eines geeigneten Farbstoffs mit einer basischen Verbindung A, auf allgemein bekannte Weise. Zum Beispiel werden die sauren Farbstoffe, so wie sie bei der Produktion anfallen (z.B. als Natriumsalze), in Gegenwart adäquater Mengen einer Mineralsäure (z.B. HCl) mit den basischen Komponenten A unter Salzbildung umgesetzt.

[0012] Da die erfindungsgemässen Pigmente sehr farbstark sind, werden sie im allgemeinen in geringen bis gleichen Mengen eingesetzt, wie andere organische Pigmente, das heisst, im allgemeinen in Mengen zwischen 0,02 und 5, vorzugsweise zwischen 0,06 und 3 Gewichtsprozenten, bezogen auf das pigmentierte Substrat.

[0013] Die Färbungen mit den neuen Pigmenten zeichnen sich durch ausgezeichnete Lichtechtheit aus. Auch die Substrate werden durch die in den Pigmenten enthaltenen Verbindungen mit sterisch gehinderter Aminogruppe gegen die zerstörende Einwirkung von (UV-)Licht, Hitze und Oxidation wirksam geschützt.

[0014] In den folgenden Beispielen bedeuten die Teile Gewichtsteile und die Prozente Gewichtsprozente. Die Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben.

BEISPIEL 1

a) 10,15 Teile Terephthalsäuredichlorid werden in 70 Teilen Toluol verrührt, bei Umgebungstemperatur im Verlauf von 3 Stunden mit 19,5 Teilen Triacetondiamin versetzt, die Suspension mit weiteren 30 Teilen Toluol verdünnt und unter Rühren 18 Stunden am Rückfluss gekocht. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit Aceton gewaschen, in 50 Teilen Wasser verrührt, mit verdünnter Natronlauge auf pH ~ 13 gestellt, wieder abfiltriert, mit Wasser gewaschen und unter Vakuum getrocknet. Das erhaltene weisse Pulver schmilzt bei Temperaturen über 300°.

b) 4,84 Teile 3,4-Dichloranilin-6-sulfonsäure werden in 11 Teilen ca. 15-prozentiger Salzsäure gelöst, die Lösung auf 0 bis 4° gekühlt, mit 6 Teilen 4N NaNO₂-Lösung diazotiert, der NaNO₂-Ueberschuss mit Aminosulfonsäure zerstört. Zu der so erhaltenen Diazoniumsalzlösung fügt man, unter Kühlen auf 0 bis 4°, unter Rühren, langsam, eine Lösung von 3,48 Teilen 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon in 20 Teilen Wasser und 2,2 Teilen 30-prozentiger Natronlauge, rührt noch 18 Stunden bei Umgebungstemperatur, erhitzt unter Rühren 2 Stunden auf 60°, filtriert, wäscht den Rückstand mit Wasser, trocknet ihn, nimmt ihn wieder in Wasser auf und stellt den pH mit verdünnter NaOH auf ~ 8,5.

c) 4,42 Teile der gemäss a) erhaltenen Verbindung werden in 30 Teilen Wasser und 1,9 Teilen 33-prozentiger Salzsäure (Protonierung) in Lösung gebracht, unter Rühren, (30 Minuten) langsam in die gemäss b) erhaltene Mischung eingebracht, zur Verbesserung der Rührbarkeit weiter mit Wasser verdünnt, 2 1/2 Stunden auf 60° erhitzt, auf Raumtemperatur abgekühlt, der Rückstand abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Der Schmelzpunkt des erhaltenen gelb-orangen Pulvers liegt über 300°.

[0015] Analog zur Arbeitsvorschrift des 1. Beispiels werden weitere Pigmente, deren Komponenten in der folgenden Tabelle angegeben sind, hergestellt. Dabei werden von den Farbstoff-Komponenten Fein oder 2 Mol-äquivalente und von den Amin-Komponenten A immer nur ein Moläquivalent eingesetzt. Die Nuance der pigmentierten Substrate ist in der letzten Spalte eingetragen.

Tabelle

Bsp.No.	Anzahl Mol- äquivalente	F Formel	A Formeln	Nuance der Ausfärbung
2	1	F ₆	A ₁	gelb
3	1	F ₆	A ₂₁	do.
4	1	F ₆	A ₅	do.
5	1	F ₆	A ₄	do.
6	1	F ₁	A ₂₁	rot
7	1	F ₇	A ₂₁	gelb
8	1	F ₁	A ₅	rot
9	1	F ₇	A ₅	gelb
10	1	F ₁	A ₄	rot
11	1	F ₇	A ₄	gelb
12	1	F ₁	A ₁	rot
13	1	F ₇	A ₁	gelb
14	2	F ₂	A ₅	rot
15	2	F ₃	A ₅	do.
16	2	F ₈	A ₅	gelb
17	2	F ₁₅	A ₅	do.
18	2	F ₁₅	A ₂	gelb
19	2	F ₅	A ₅	rot
20	2	F ₂	A ₂	orange-rot
21	1	F ₂	A ₂	rot
22	2	F ₅	A ₂	do.
23	2	F ₄	A ₂	do.
24	2	F ₄	A ₅	orange-rot
25	2	F ₁₆	A ₄	rot
26	2	F ₁₇	A ₅	blau
27	2	F ₂₆	A ₅	do.
28	2	F ₂₉	A ₅	do.
29	2	F ₉	A ₂₄	rot
30	2	F ₁₀	A ₂₄	do.
31	2	F ₁₁	A ₂₄	do.

Tabelle (Fortsetzung)

Bsp.No.	Anzahl Mol- äquivalente	F Formel	A Formeln	Nuance der Ausfärbung
32	2	F ₁₂	A ₂₃	do.
33	1	F ₁₃	A ₂₃	do.
34	2	F ₁₄	A ₂₂	do.
35	2	F ₁₆	A ₂₃	do.
36	2	F ₁₈	A ₃	blau
37	2	F ₁₉	A ₈	do.
38	2	F ₂₀	A ₉	do.
39	2	F ₂₁	A ₁₁	do.
40	2	F ₂₂	A ₁₇	do.
41	2	F ₂₃	A ₂₀	do.
42	2	F ₂₄	A ₁₉	do.
43	2	F ₂₅	A ₁₄	do.
44	2	F ₃₁	A ₂₃	rot
45	1	F ₃₃	A ₂₃	do.
46	1	F ₃₅	A ₂	do.
47	1	F ₃₅	A ₅	do.
48	1	F ₃₆	A ₅	violett
49	1	F ₃₆	A ₆	do.
50	1	F ₄₁	A ₇	blau
51	1	F ₃₇	A ₈	rot-violett
52	2	F ₄₂	A ₉	gelb
53	2	F ₄₂	A ₁₀	do.
54	1	F ₄₁	A ₁₄	blau
55	2	F ₄₁	A ₁₇	do.
56	2	F ₃₉	A ₁₈	rot
57	1	F ₃₈	A ₆	orange
58	1	F ₄₃ (m=2)	A ₆	gelb
59	2	F ₄₀	A ₂₂	rot

ANWENDUNGSBEISPIEL 1

[0016] 4 Teile des Pigments gemäss Beispiel 1 werden mit 96 Teilen einer Mischung aus 50 Teilen einer 60-prozentigen Lösung von Kokos-Aldehyd-Melaminharz mit 32 % Fettgehalt in Xylol, 30 Teilen einer 50-prozentigen Melaminharzlösung in Butanol, 10 Teilen Xylol und 10 Teilen Aethylenglykolmonoäthyläther 24 Stunden in einer Kugelmühle gemahlen. Die dabei erhaltene Dispersion wird auf Aluminiumblech gespritzt, 30 Minuten an der Luft trocknen gelassen und dann 30 Minuten bei 120° eingebrannt. Man erhält so einen brilliant rotstichig-gelben Film mit sehr guter Licht- und Wetterbeständigkeit.

ANWENDUNGSBEISPIEL 2

[0017] Beispiel für die Herstellung einer 0,1 % gefärbten PVC-Folie (Verschnitt Buntpigment zu Weisspigment 1:5):

16,5 Teile eines Weichmachergemisches, bestehend aus gleichen Teilen Dioctylphthalat und Dibutylphthalat, werden mit

0,05 Teilen Pigmentfarbstoff gemäss Beispiel 1 und

0,25 Teilen Titandioxyd gemischt. Dann werden

33,5 Teile Polyvinylchlorid zugegeben. Das Gemisch wird 10 Minuten

auf einem Zweiwalzenstuhl mit Friktion gewalzt, wobei das sich bildende Fell mit einem Spatel fortlaufend zerschnitten und zusammengerollt wird. Dabei wird die eine Walze auf einer Temperatur von 40°, die andere auf einer Temperatur von 140° gehalten. Anschliessend wird das Gemisch als Fell abgezogen und 5 Minuten bei 160° zwischen zwei polierten Metallplatten gepresst.

[0018] Man erhält so eine rotstichig-gelb gefärbte PVC-Folie von hoher Brillanz und sehr guter Migrations- und Lichtechtheit.

Patentansprüche

1. Pigmentfarbstoffe der Formel I

$$F_n \cdot A$$

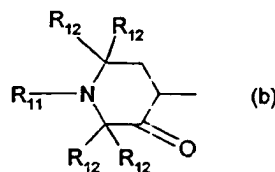
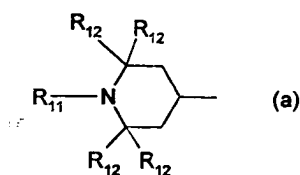
(I)

worin

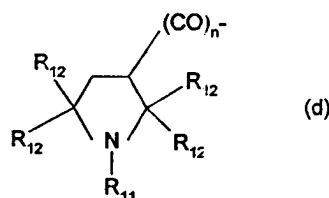
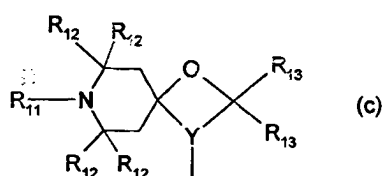
n 1 oder 2,

F den Rest eines metallfreien Farbstoffs mit 1 bis 4 sauren Gruppen,

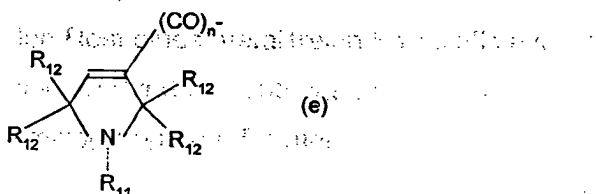
A eine Verbindung enthaltend 1 bis 4 Reste mit sterisch gehinderter Aminogruppe der Formel



Formel I



Formel I



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

alle R₁₂ C₁₋₅-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

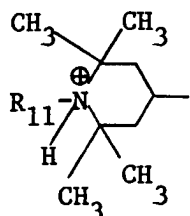
Y eine Gruppe der Formel >N-CO- oder -CO-N< bedeuten.

2. Pigmentfarbstoffe der Formel I, gemäss Anspruch 1, worin die Komponente F ein Farbstoff mit zwei sauren Gruppen aus der Reihe Carbonsäure und Sulfonsäure enthält.

3. Pigmentfarbstoffe gemäss Anspruch 2, worin der Farbstoff ein Azo-Phthalocyanin-, Indigo-, Anthrachinon-, Dioxazin- oder Isoindolinon-Farbstoff ist.

4. Pigmentfarbstoffe gemäss Anspruch 3, worin der Farbstoff ein Monoazofarbstoff mit einer Sulfonsäuregruppe ist.

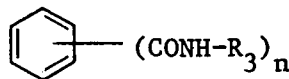
5. Pigmentfarbstoffe gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, worin die Komponente A einen, zwei, drei oder vier Reste der Formel a' ist, enthält.



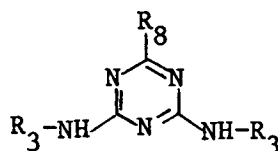
(a'), worin R_{11} Wasserstoff oder Methyl

ist, enthält.

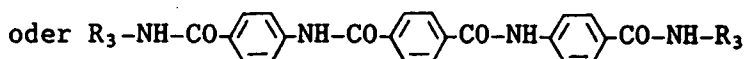
6. Pigmentfarbstoffe gemäss Anspruch 4, worin die Komponente A (in freier Aminform) eine Verbindung der Formel f, g oder h ist,



(f),



(g)



(h) ist,

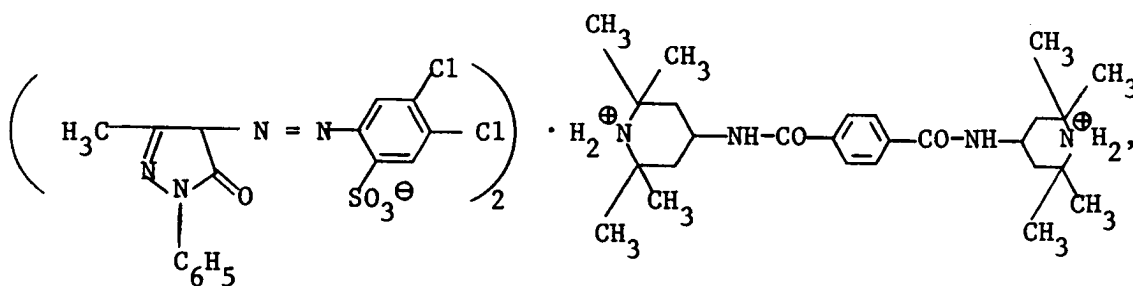
worin R_3 2,2,6,6-Tetramethylpiperidyl-4-,

R_8 Chlor oder 2,2,6,6-Tetramethylpiperidyl-4-amino

und n 1, 2, 3 oder 4 bedeuten,

wobei in Formel f zwei der $-(CO-NH-R_3)-$ Substituenten in meta- oder para-Stellung stehen und wenn n = 3 oder 4, mehr als zwei dieser Substituenten nicht vicinal zu einander stehen dürfen.

7. Der Farbstoff der Formel



gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche.

8. Verfahren zur Herstellung der Pigmentfarbstoffe der Formel I, gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man aus einem oder zwei Mol eines metallfreien Farbstoffs F mit 1 bis 4 sauren Gruppen und einem Mol einer Verbindung A, die 1 bis 4 sterisch gehinderte Stickstoffatome enthält, auf übliche Weise ein Salz bildet.

9. Verwendung der Pigmente gemäss Anspruch 1 zum Färben von lösungsmittelfreien und lösungsmittelhaltigen Kunststoffen.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen