



CH 684514 B5



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ CH 684514 B5

⑤① Int. Cl.⁶: C 09 B 67/30
D 06 P 1/30

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

⑫ **PATENT SCHRIFT** B5

Die technischen Unterlagen stimmen überein mit der beigehefteten Auslegeschrift Nr. 684 514 G

⑳ Gesuchsnummer: 560/90

㉔ Anmeldungsdatum: 21.02.1990

㉔ Priorität(en): 23.02.1989 US 314730

㉔ Gesuch
bekanntgemacht: 14.10.1994

㉔ Auslegeschrift
veröffentlicht: 14.10.1994

㉔ Patent erteilt: 13.04.1995

㉔ Patentschrift
veröffentlicht: 13.04.1995

㉔ Inhaber:
Sandoz AG, Basel

㉔ Erfinder:
Meszaros, Laszlo A., Charlotte/NC (US)

㉔ **Verfahren zur Herstellung von wässrigen Dispersionen von oxydierten Schwefelfarbstoffen.**

㉔ Es werden wässrige Schwefelfarbstoff-Dispersionen dadurch hergestellt, dass man wässrige Suspensionen von oxydierten Schwefelfarbstoffen einer Membrantrennung unterwirft. Die Suspensionen von oxydierten Schwefelfarbstoffen werden vorher durch kontrollierte Oxydation von Sulfiden, Polyschwefel und anorganischen Salzen befreit. Die erhaltenen Schwefelfarbstoff-Dispersionen sind für die Färbung von Textilmaterial geeignet.



CH 684514 B5



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

11 CH 684514 G A3

51 Int. Cl.⁵: C 09 B 67/30
D 06 P 1/30

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

12 AUSLEGESCHRIFT A3

21 Gesuchsnummer: 560/90

71 Patentbewerber:
Sandoz AG, Basel

22 Anmeldungsdatum: 21.02.1990

30 Priorität(en): 23.02.1989 US 314730

72 Erfinder:
Meszaros, Laszlo A., Charlotte/NC (US)

42 Gesuch
bekanntgemacht: 14.10.1994

44 Auslegeschrift
veröffentlicht: 14.10.1994

56 Recherchenbericht siehe Rückseite

54 Verfahren zur Herstellung von wässrigen Dispersionen von oxydierten Schwefelfarbstoffen.

57 Es werden wässrige Schwefelfarbstoff-Dispersionen dadurch hergestellt, dass man wässrige Suspensionen von oxydierten Schwefelfarbstoffen einer Membrantrennung unterwirft. Die Suspensionen von oxydierten Schwefelfarbstoffen werden vorher durch kontrollierte Oxydation von Sulfiden, Polyschwefel und anorganischen Salzen befreit. Die erhaltenen Schwefelfarbstoff-Dispersionen sind für die Färbung von Textilmaterial geeignet.





Bundesamt für geistiges Eigentum
Office fédéral de la propriété intellectuelle
Ufficio federale della proprietà intellettuale

RECHERCHENBERICHT

Patentgesuch Nr

CH 56090
HO 15658

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE		
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch
A	EP-A-0 302 015 (CIBA-GEIGY) * Seite 1, Zeile 61 - Seite 2, Zeile 59; Beispiele *	1-17
A	FR-A-2 513 649 (CIBA-GEIGY) * Seite 2, Zeile 5 - Zeile 38 * * Seite 7, Zeile 39 - Seite 8, Zeile 14 *	1-13
A	EP-A-0 263 791 (CIBA-GEIGY) * Zusammenfassung *	1-13
		RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
		C09B D06P
Abschlußdatum der Recherche		EPA Prüfer
09 JUNI 1992		
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument		

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von wässrigen Dispersionen von oxydierten Schwefelfarbstoffen nach diesem Verfahren hergestellte Dispersionen und die Verwendung der Dispersionen.

Insbesondere betrifft die Erfindung Dispersionen oxydierter Schwefelfarbstoffe, die praktisch frei von anorganischen Sulfiden sind und daher in Färbverfahren eingesetzt werden können, in denen keine anorganischen Sulfide als Reduktionsmittel verwendet werden, vor allem solchen Färbverfahren, in denen die Reduktion mit einem reduzierenden Zucker, wie Glukose in einem alkalischen Medium bewerkstelligt wird.

Diese Schwefelfarbstoffe liegen in Form von wasserunlöslichen festen Teilchen vor, die als wässrige Dispersion erhalten werden, durch weitere Behandlung jedoch in trockene Form übergeführt werden können. Sie bestehen aus Teilchen, die mehrheitlich oder vorzugsweise alle eine Korngrösse unterhalb von 20 Mikron, vorzugsweise unterhalb 16 Mikron, mehr bevorzugt unterhalb von 8 Mikron und speziell unterhalb von 4,5 Mikron aufweisen. Insbesondere wird bevorzugt, dass mindestens 50% der Farbstoffteilchen nicht grösser als 4 Mikron, mehr bevorzugt nicht grösser als 2,5 Mikron sind. Die Minimalgrösse der Teilchen ist derart, dass sie in eine unten beschriebene Membrane nicht eindringen oder sie passieren. Bevorzugt sind diese Teilchen mindestens 0,01 Mikron, mehr bevorzugt mindestens 0,05 Mikron und am meisten bevorzugt mindestens 0,1 Mikron gross. Es wird vor allem bevorzugt, dass mindestens 90% der Farbstoffteilchen mindestens 0,1 Mikron gross sind.

Der Gehalt an anorganischem Sulfid (z.B. Natriumsulfid, Natriumhydrogensulfid und Natriumpolysulfid) der erfindungsgemässen wässrigen Farbstoff-Dispersionen ist so niedrig, dass eine wässrige Dispersion derselben bei Ansäuerung auf pH 5 keinen Schwefelwasserstoff abgibt. Bevorzugt sind die erfindungsgemässen wässrigen Farbstoff-Dispersionen völlig frei von anorganischen Sulfiden. Eine wässrige Dispersion eines bevorzugten Farbstoffes gibt auch keinen Schwefelwasserstoff ab, wenn sie auf pH 3 angesäuert wird, und hat ein Reduktionsäquivalent von Null. Dieses Reduktionsäquivalent wird durch potentiometrische Titration mit 0,2 N Kupferammoniumsulfat bestimmt.

Die erfindungsgemässen wässrigen Farbstoff-Dispersionen zeichnen sich weiter durch ihren niedrigen Gehalt an anorganischen Salzen gesamthaft und an sonstigen wasserlöslichen Unreinheiten aus. Bevorzugt ist deren Gehalt an anorganischen Bestandteilen so niedrig, dass ein Farbstoffmuster bei Verbrennung einen Aschegehalt von weniger als 7%, mehr bevorzugt von weniger als 2% und am meisten bevorzugt von weniger als 0,5%, bezogen auf das trockene Gesamtgewicht des Farbstoffs, aufweist.

Die Farbstoffe haben bevorzugt eine grösstenteils lineare Struktur, d.h. sie sind bevorzugt frei von vernetzten Polykondensationsprodukten. Solche bevorzugte Farbstoffe lösen sich in Wasser bei einer

Temperatur von 100°C in Anwesenheit von 7,5 bis 30 g/l Natriumhydroxid und 45–120 g/l Glukose als einzigem Reduktionsmittel und die Lösung hat so wenig ungelösten Anteil, dass Färbungen auf Baumwolle mit einem egalten Aussehen erhalten werden. Mehr bevorzugte Farbstoffe ergeben Lösungen, die völlig frei von ungelösten Anteilen sind. Am meisten bevorzugte Farbstoffe lösen sich in Wasser bei 100°C in Anwesenheit von 15 bis 23 g/l Natriumhydroxid und 60 bis 90 g/l Glukose als einzigem Reduktionsmittel zu mindestens 120 g/l ohne irgendeinen ungelösten Anteil einzuschleppen. Die erfindungsgemässen Farbstoffe sind bevorzugt frei von Sulfonsäure- und Sulfinsäure-Gruppen.

Die erfindungsgemäss verbesserten Farbstoff-Dispersionen erhält man durch ein Verfahren, das darin besteht, eine wässrige Suspension eines oxydierten Schwefelfarbstoffes in Form von festen Teilchen, mit einer Korngrösse wie oben beschrieben, einer Trennung mit einer halbdurchlässigen Membrane zu unterwerfen.

Die im erfindungsgemässen Verfahren verwendete Membrane sollte eine Porengrösse aufweisen, die Farbstoffteilchen der verlangten Grösse nicht durchlässt, jedoch Wasser, anorganische Salze, wie Natriumchlorid, Natriumsulfat, Natriumthiosulfat und andere gelöste Unreinheiten durchlässt. Bevorzugt hat die Membrane eine Porengrösse mit einem «cut-off» oberhalb vom Molekulargewicht 500. Mehr bevorzugt ist die Porengrösse mindestens 0,002 Mikron, am meisten bevorzugt mindestens 0,01 Mikron. Die maximale Porengrösse ist bevorzugt 0,3 Mikron, mehr bevorzugt 0,2 Mikron.

Die Membrane kann aus irgendeinem Material bestehen, das mit den behandelten Stoffen vereinbar ist und nicht durch die Temperatur- und pH-Bedingungen beeinträchtigt wird. Geeignete Membranstoffe sind organische Polymere, wie Polyvinylidenfluorid, Celluloseacetat, Polytetrafluoräthylen, Polyacrylonitril, Polyäthylenimin, Polypropylen, Polysulfon, Polyamid, Polyvinylalkohol und Copolymere von Acrylonitril mit anderen Äthylenmonomeren, und auch anorganische Materialien, wie poröses Glas, poröse Metalle oder Legierungen, poröser Kohlenstoff oder poröse Keramik. Die Membrane kann auch verschiedene Formen, wie Rohrmodul, Kapillarmembrane, Wickelmodul und Platten- oder Flachmodul aufweisen.

Die Konzentration der wässrigen Suspension von oxydierten Schwefelfarbstoffen, welche erfindungsgemäss einer Membrantrennung unterworfen wird, sollte derart sein, dass die Suspension ohne weiteres gepumpt werden kann. Normalerweise enthält eine solche Suspension 5 bis 50 Gew.-%, meistens 10 bis 35 Gewichtsprozent und insbesondere 15 bis 25 Gew.-% nicht wässriger Bestandteile. Bevorzugt nimmt man die Suspension wie sie bei der Herstellung von Schwefelfarbstoffen nach der Oxydation der Schwefelungsmasse anfällt.

Die Membrantrennung erfolgt im allgemeinen bei einer Temperatur von 15 bis 50°C, bevorzugt bei 20 bis 35°C, insbesondere bei etwa 25°C und bei einem pH von 3,5 bis 8,5; bevorzugt von 4,5 bis 6,5 und insbesondere von 5 bis 6.

Je nach den Eigenschaften der eingesetzten

Membrane und den Charakteristiken der Farbstoff-suspension kann der Druck und die Fließgeschwindigkeit variiert werden, um eine geeignete Ausbeute an Permeat ohne überflüssigen Energieeinsatz und ohne Verstopfung der Membrane zu erreichen. Während der Membrantrennung wird frisches Wasser zugegeben, um das als Permeat abgetrennte Wasser zu ersetzen. Bevorzugt wird so viel frisches Wasser zugesetzt, dass die Suspension ein konstantes Volumen behält. Als frisches Wasser kann man normales Leitungswasser oder irgendein Wasser benutzen, das ein Salzgehalt entsprechend dem gewünschten Endprodukt aufweist.

Nötigenfalls wird der pH des zugesetzten Wassers so eingestellt, z.B. durch Zugabe von Schwefelsäure oder vorzugsweise Essigsäure, dass der pH der Suspension im oben definierten Rahmen bleibt.

Die Membrantrennung wird fortgesetzt, bis der Gehalt an anorganischen Salzen in der Suspension auf das gewünschte Mass gesenkt ist. Dies wird bestimmt durch Messung der Leitfähigkeit des Permeats, z.B. mit einem Leitfähigkeitsmesser Chemtrix Typ 700. In diesem Verfahren wird die Zugabe von Wasser vorzugsweise soweit fortgesetzt, bis das Permeat eine Leitfähigkeit unterhalb von 1000, mehr bevorzugt unterhalb von 900 und am meisten bevorzugt unterhalb von 400 Mikromho/cm aufweist. Der Salzgehalt wird meistens genügend gesenkt, wenn 3- bis 10mal, bevorzugt 4- bis 7mal und insbesondere etwa 5mal das ursprüngliche Wasservolumen während der Membrantrennung zugesetzt wird.

Unter den gleichen Bedingungen wie vorher beschrieben kann auch eine zusätzliche Membrantrennung durchgeführt werden, jedoch ohne Zugabe von Wasser. Dadurch wird die Suspension aufkonzentriert, weil Wasser als Permeat entfernt und nicht ersetzt wird. Wenn diese Membrantrennung vor der Behandlung unter Zugabe von Wasser durchgeführt wird, muss zur aufkonzentrierten Suspension weniger Wasser zugegeben und die Behandlung weniger lange fortgesetzt werden, um die gleiche Reduktion des Salzgehalts zu erzielen. Man muss lediglich Sorge dafür tragen, dass die Membran nicht verstopft und/oder die Pumpe nicht überbelastet wird.

Als Alternative kann die Dispersion erst nach der Senkung des Salzgehaltes auf das gewünschte Mass aufkonzentriert werden. Die Endkonzentration der Dispersion ist nicht kritisch und hängt in erster Linie von der Kapazität der eingesetzten Pumpe und der gewünschten Zusammensetzung der Farbstoffdispersion ab. Normalerweise wird die Dispersion bis zu einem Farbstoffgehalt von 5 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 7 bis 15 Gewichtsprozent aufkonzentriert.

Falls gewünscht, kann die Stabilität der erhaltenen Dispersion durch Zugabe einer geeigneten Menge eines geeigneten Tensids verbessert werden. Vorzugsweise wird die Menge Tensid so gewählt, dass Agglomeration der Farbstoffteilchen verhindert wird. Die Gesamtmenge Tensid (einschliesslich derjenigen, die von der Zugabe bei der Schwefelung und/oder Belüftung übrigbleibt) beträgt 10 bis 60%

der Menge, die für die Herstellung einer stabilen Dispersion des gleichen Farbstoffs aus dem Filterkuchen ohne Membrantrennung nötig wäre.

Das verwendete Tensid kann irgendeines zur Dispergierung von Schwefelfarbstoffen in Wasser geeignetes Tensid sein. Meistens werden anionische und nichtanionische Verbindungen, wie Addukte von 3 bis 50 Mol Alkylenoxid, insbesondere Äthylenoxid und/oder Propylenoxid, an Fettsäuren, Fettsäureamide, Fettalkohole, Fettamine, Alkylphenole oder Alkylthiophenole mit Alkylresten aus mindestens 7 Kohlenstoffatomen; Blockpolymere von Äthylenoxid mit höheren Alkylenoxiden; nichtionische Ester von Alkylenoxidaddukten, z.B. der tertiäre Phosphorsäureester des Addukts von 40 Mol Äthylenoxid an Nonylphenol; Ester von Polyalkoholen, insbesondere Monoglyceride von Fettsäuren mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen; N-acylierte Alkanolamine; Diolmischungen; sulfatierte oder phosphatierte Alkylenoxidaddukte von Fettsäuren, Fettsäureamiden, Mercaptanen oder Aminen bzw. von aliphatischen Alkoholen oder Alkylphenolen; Alkylsulfonate, Dialkylsulfosuccinate, Alkylbenzolsulfonate, Kondensationsprodukte von Naphthalinsulfonsäuren mit Formaldehyd, Ligninsulfonate, Oxyligninsulfonate oder Kondensationsprodukte von Ditolyläther, Formaldehyd und Schwefelsäure eingesetzt.

Gegebenenfalls kann die Dispersion der oxydierten Schwefelfarbstoffe sprühgetrocknet oder in anderer Weise behandelt werden, um den Farbstoff in Form von trockenen festen Teilchen zu erhalten.

Die gewünschte Korngrösse der an der erfindungsgemässen Dispersion enthaltenen Farbstoffteilchen kann auf verschiedene Weise erzielt werden. In einigen Fällen wird das aus der Schwefelung und Oxydation erhaltene Produkt bereits die gewünschte Korngrösse haben. Um die Bildung dieser Korngrösse bei den genannten Verfahrensstufen zu fördern, wird eine geeignete Menge Tensid der oben beschriebenen Art den Reaktionspartnern zugegeben.

Als Alternative oder zusätzlich zur Einstellung der Korngrösse während der Schwefelung und/oder Oxydation kann die Korngrösse vor der Membrantrennung mechanisch herabgesetzt werden. So kann z.B. eine Mahlstufe eingeschaltet werden. Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung besteht jedoch darin, eine Pumpe mit hoher Scherkraft einzusetzen, um die Dispersion von einem Behälter zur Membran zu pumpen. Die Scherkraft dieser Pumpe ist ausreichend, um die Korngrösse in den gewünschten Bereich zu bringen. Eine solche Pumpe kann in den Behälter eingetaucht oder in die Leitung zwischen Behälter und Membran geschaltet sein. Die zwischengeschaltete Pumpe kann eine Zentrifugalpumpe mit offenem Laufrad oder eine Dispergierpumpe oder eine Desintegratorpumpe mit Bypass-Einrichtung sein, wobei die Pumpe mit hoher Scherkraft durch eine normale Pumpe ersetzt werden kann, sobald die gewünschte Korngrösse erreicht ist. Der Behälter ist normalerweise das Gefäss, worin der Farbstoff nach der Herstellung ausgefällt wird.

Die Schwefelfarbstoff-Suspension, welche erfindungsgemäss durch eine Membrane gefiltert wird,

ist das Produkt der Oxydation einer Schwefelungsmasse. Das Ausfällen von Schwefelfarbstoffen durch Belüftung oder chemische Oxydation einer Schwefelungsmasse ist bekannt (siehe Colour Index, Vol. 4, dritte Ausgabe (1971), Seiten 4475–4501). Erfindungsgemäss wird diese Ausfällung jedoch unter kontrollierten Bedingungen durchgeführt, um eine Farbstoffaufschlammung zu erhalten, die für eine Membrantrennung besonders geeignet ist.

Das Produkt der Schwefelung wird mit Wasser zu einer leicht rührbaren Mischung verdünnt, normalerweise mit etwa 2- bis 4mal das Gewicht des Schwefelungsreaktionsproduktes, und der Farbstoff ausgefällt, vorzugsweise durch Belüftung, gegebenenfalls zusammen mit anderen Oxydationsmitteln wie Natriumnitrit bei einer Temperatur von 50 bis 100°C, vorzugsweise 75 bis 95°C. Dabei wurde festgestellt, dass die Korngrösse des ausgefallenen Farbstoffes bei höherer Temperatur und/oder bei zunehmender Belüftung zunimmt. Diese Verfahrensbedingungen sollen daher vorzugsweise unter Kontrolle gehalten werden, damit nur Farbstoffteilchen im gewünschten Grössenbereich anfallen.

Die Belüftung (Oxydation) wird fortgesetzt, bis die Reaktionsmischung frei von anorganischen Sulfiden ist. Dieser Punkt wird erreicht, wenn das Reaktionsäquivalent der Reaktionsmischung Null ist, was durch potentiometrische Titration mit einer 0,2 N Kupferammoniumsulfat-Lösung bestimmt wird.

Vorzugsweise sollte auch der Polyschwefelgehalt der Farbstoff Suspension sehr niedrig, mehr bevorzugt Null sein. Die Belüftung der Suspension bis zu einem Reduktionsäquivalent Null dient auch dazu, den Polyschwefelgehalt bis zur gewünschten Höhe herabzusetzen. Es ist empfehlenswert, eine Versuchsbelüftung bis zum Reduktionspotential Null durchzuführen und dann das Produkt auf Polyschwefelgehalt zu prüfen. Dafür wird ein Muster des Produktes mit einem Überschuss Natriumsulfid behandelt und das Muster mit Natriumcyanid einer kalorimetrischen Titration unterworfen. Wird ein zu hoher Polyschwefelgehalt gefunden, soll die Fällungsstufe für diesen speziellen Farbstoff vorzugsweise abgeändert und eine Behandlung mit einer Menge Natriumsulfid und/oder Natriumnitrit, die genügt, um den Polyschwefelgehalt herabzusetzen, vor der Belüftung eingeschaltet werden.

Vorzugsweise wird die Belüftung abgebrochen, sobald die Sulfide eliminiert worden sind. Es wurde gefunden, dass Überoxydation zur Bildung von vernetzten Polykondensationsprodukten führen kann, die nicht einfach mit Glukose und Alkali reduziert werden können und daher im erfindungsgemässen Endprodukt nicht erwünscht sind. Vorteilhaft soll die Korngrösse der Suspension überwacht werden, z.B. mit einem Korngrössen-Analysator und die Belüftung abgebrochen werden, bevor die Korngrösse zuzunehmen beginnt.

Im Gegensatz zu üblichen Methoden zur Ausfällung der Schwefelfarbstoffe aus der Schwefelungsmasse ist es hier bevorzugt, bei der Ausfällung aus der Schwefelungsmasse kein Salz zuzugeben.

Es kann auch vorteilhaft sein, zur wässrigen Mischung der Schwefelungsmasse vor der Fällung oder zu Beginn der Fällung ein Tensid zuzugeben.

Die Tensid-Menge soll gerade ausreichen, um Agglomeration der Farbstoffteilchen während der Oxydation zu verhindern, sie liegt normalerweise bei 10–60% der Menge, die notwendig sein würde, um eine Dispersion des gefällten Farbstoffs aus Presskuchen ohne Membran-Trennung herzustellen. Je nach Art des Tensids und je nach Porengrösse der Membran wird das Tensid während der Membran-Trennung ganz oder teilweise von der Farbstoffdispersion getrennt. Nach der Membran-Trennung kann es nötigenfalls wieder zugesetzt werden.

Wenn die Ausfällung den gewünschten Endpunkt erreicht hat, wird die Zufuhr von Luft oder die anderen Oxydationsmittel abgestellt und die erhaltene Suspension auf 25–55°C, vorzugsweise 35–45°C abgekühlt und der pH auf 3,5 bis 8,5, vorzugsweise 4,5 bis 6,5 und meist bevorzugt 5–6, normalerweise durch Zufügung von Essigsäure oder Schwefelsäure, eingestellt.

Die erhaltene Suspension von ausgefalltem Schwefelfarbstoff wird vorteilhaft unmittelbar zur Membran-Trennungs-Einrichtung gepumpt und vorzugsweise zwischen Fällungsstufe und Membran-Trennungsstufe nicht filtriert.

Die erfindungsgemässen Schwefelfarbstoff-Zubereitungen werden aus Schwefelungsmassen hergestellt, die nach bekannten Schwefelungs-Reaktionen erhalten werden, wie diese in der obengenannten Stelle des Colour Index beschrieben worden sind. Beispiele solcher Farbstoffe sind C. I. Sulfur Black 1 (Const. No. 53 185), 2 (Const. No. 53 195) und 18, C. I. Sulfur Green 2 (Const. No. 53 571) und 36, C. I. Sulfur Blue 7 und 13 (Const. Nos. 53 440 und 53 450), C. I. Sulfur Red 10 (Const. No. 53 228) und 14, C. I. Sulfur Brown 37 und Sulfur Yellow 22.

Bei einzelnen Farbstoffen kann es vorteilhaft sein, der Schwefelungsmasse ein Tensid zuzugeben. Vorzugsweise wird dies jedoch erst in einer späteren Stufe gemacht.

Die nach dem erfindungsgemässen Verfahren erhaltenen Produkte sind Schwefelfarbstoffdispersionen, die für die Färbung von Textilmaterialien ausgesprochen geeignet sind. Sie sind frei von störenden Gerüchen und erheblich weniger schädlich für die Umgebung als vorher bekannte Produkte, die noch Sulfide enthalten. Wegen ihrer grösseren Reinheit ergeben sie stärkere und brillantere Färbungen, und können kontinuierlich und ohne Korrekturen ausgefärbt werden. Sie können in bekannten Färbeverfahren für Schwefelfarbstoffe eingesetzt werden, sind aber besonders geeignet für Färbeverfahren mit Reduktions-Systemen, die frei von anorganischen Sulfiden sind, insbesondere Reduktions-Systeme basierend auf reduzierendem Zucker, wie Glukose.

Sie können für die Färbung von Cellulose- oder Cellulose-Polyester-Mischfasern und auch für andere Fasern, wie Triacetat-, Acetat-, Acryl- und Nylon-Fasern eingesetzt werden. Sie können mit Glukose und Natriumhydroxid gemischt werden und die erhaltene Mischung auf das Gewebe geklotzt werden, wonach 30 bis 200 Sekunden bei 100–104°C gedämpft und dann gewaschen wird. Sie können auch

gemäss üblichen, diskontinuierlichen Färbemethoden eingesetzt werden.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele erläutert, in welchen Teile und Prozentangaben als Gewichtsteile und Gewichtsprozente zu verstehen sind und Temperaturangaben in Celsiusgraden ausgedrückt werden.

BEISPIEL 1

200 Teile einer Schwefelungsmasse für C. I. Sulfur Blue 13, die gemäss Colour Index, 3. Auflage, Band 4, Seite 4494, C. I. Constitution No. 53 450 hergestellt wurde, mischt man mit 660 Teilen Wasser und 0,5 Teilen Surfynol 104 E, einem Tensid, bestehend aus einer Mischung von Äthylenglykol und 2,4,7,9-Tetramethyl-5-decyn-4,6-diol. Die Mischung wird auf 90–92° erhitzt und unter Rühren wird Luft unter einem Druck von 124 k Pascal eingeführt. Nach 3 Stunden wird die Luftzufuhr abgestellt und die Mischung, die einen Reduktionsäquivalent Null aufweist, auf 25° abgekühlt und mit 2,5 Teilen Schwefelsäure 70% auf pH 5,6 angesäuert. Die erhaltene Suspension hat eine Leitfähigkeit von 18.000 Mikromho/cm und weist Farbstoffteilchen von höchstens 38,1 Mikron auf, wobei 50% nur 4,05 Mikron oder kleiner sind. Ein kleines Muster weist beim Trocknen einen Trockengehalt von 23,1% auf und beim Verbrennen dieses trockenen Musters verbleibt ein Aschegehalt von 71%, bezogen auf das Gewicht dieses Trocknens.

Die so hergestellte Suspension wird mit einer zwischengeschalteten Zentrifugalpumpe zu einer Membrantrennungsvorrichtung Modell Nr. O-SMO-10 CHF-UF-PES der Osmonics, Inc., welche eine Wickelmodul-Polysulfonmembrane mit einer Porengrösse für ein Molekulargewicht «cut-off» von 800 aufweist, gepumpt. Der Durchschnittsdruck vor der Membrane ist 572 k Pascal und nach der Membrane 34 k Pascal. Die Suspension wird bei einer Temperatur von etwa 25° und mit einer Geschwindigkeit von etwa 16 Teilen pro Minute gepumpt, wobei der Fluss gelegentlich umgekehrt wird, um die Membrane zu reinigen. Man fügt Wasser mit einer Leitfähigkeit von 65 Mikromho/cm und mit einem pH 6 zur Suspension, um das Volumen konstant zu halten, bis die Leitfähigkeit des Permeats auf 860 Mikromho/cm gesenkt ist, d.h. etwa 3300 Teile Wasser werden hinzugefügt. Dann fügt man kein Wasser mehr zu und setzt die Membrantrennung unter Entfernung des Permeats fort, bis die Suspension auf ein Gewicht von 350 Teilen konzentriert ist. Die gesamte Behandlungsdauer beträgt etwa 4 Stunden.

Das erhaltene Produkt ist eine Dispersion von C. I. Sulfur Blue 13 Teilchen, die alle nicht grösser als 5,1 Mikron und wovon 50% nicht grösser als 2,4 Mikron sind. Diese Grösse wird mit einem Malvern (Master Sizer) Particle Size Distribution Analyzer MS 1002 bestimmt. Die Dispersion hat einen Trockengehalt von 6,89%, wobei die anorganischen Unreinheiten nur 5,6% (als Aschegehalt bestimmt) ausmachen.

BEISPIEL 2

1050 Teile einer Schwefelungsmasse für C. I. Sulfur Blue 7, die gemäss Colour Index, C. I. Constitution No. 53 440 hergestellt wurde, mischt man mit 3200 Teilen Wasser. Die erhaltene Mischung wird auf 80° erwärmt und unter Rühren wird Luft eingeführt. Nach 4 Stunden wird die Luftzufuhr abgestellt und die Mischung, die ein Reduktionsäquivalent Null aufweist, auf 25° abgekühlt und mit 34,04 Teilen Schwefelsäure 74% auf pH 6 angesäuert. Dann fügt man 4 Teile Surfynol 104 E zu. Die erhaltene Suspension hat eine Leitfähigkeit von 26.000 Mikromho/cm und weist Farbstoffteilchen von höchstens 30,8 Mikron auf, wobei 50% nur 3,03 Mikron oder kleiner sind. Die so hergestellte Suspension wird mit einer zwischengeschalteten Pumpe mit pneumatisch angetriebenen offenem Laufrad zu einer Membrantrennungseinrichtung Modell No. KOCH-TR-7-604-0081 gepumpt, die mit einer Rohrmodul-Polysulfonmembrane mit einer Porengrösse von 0,2 Mikron ausgerüstet ist. Der Durchschnittsdruck vor und nach der Membrane ist 49,9 k Pascal. Die Suspension wird bei einer Temperatur von 30–33° gepumpt und Wasser mit einer Leitfähigkeit von 95 Mikromho/cm und mit einem pH 8,9 zur Suspension gegeben, um das Volumen konstant zu halten. Nach etwa 4 Stunden hat das Permeat eine Leitfähigkeit von 300 Mikromho/cm und man kann die Wasserzufuhr abstellen. Die Membrantrennung wird jedoch 30 Minuten fortgesetzt. Die gesamte Menge Permeat beträgt 23.960 Teile.

Das erhaltene Produkt ist eine Dispersion von C. I. Sulfur Blue 7-Teilchen, die alle nicht grösser als 13,2 Mikron sind, davon 50% nicht grösser als 1,96 Mikron. Die Dispersion weist einen Trockengehalt von 11,9% und einen Aschegehalt von 0,19% auf.

BEISPIEL 3

400 Teile einer Schwefelungsmasse für C. I. Sulfur Black 18, die durch Schwefelung einer Mischung von Nitroanthrachinononen mit Natriumsulfid und Schwefel bei 310° hergestellt wurde, werden mit 1500 Teilen Wasser, 3 Teilen Surfynol 104 E und 99,3 Teilen 50%iger Natriumhydroxid-Lösung gemischt. Die Mischung wird auf 90° erhitzt und während 40 Stunden führt man 1,46 l/min. Luft unter atmosphärischem Druck ein. Die Luftzufuhr wird abgestellt und die Mischung mit einem Reduktionsäquivalent Null auf 25° abgekühlt und mit 28,23 Teilen Schwefelsäure 74% auf pH 6 angesäuert. Die erhaltene Suspension hat eine Leitfähigkeit von 48.000 Mikromho/cm und weist Farbstoffteilchen von höchstens 20,1 Mikron auf, wobei 50% nur 3,57 Mikron oder kleiner sind.

Die so hergestellte Suspension wird mit einer peristaltischen Pumpe zu einer labormässigen Membrantrennungseinrichtung von Sartorius Corp. gepumpt, die mit einer Flachmodul-Polypropylenmembrane und einer Porengrösse von 0,1 Mikron ausgerüstet ist. Der Durchschnittsdruck vor und nach der Membrane ist 34,4 k Pascal.

Die Suspension wird bei einer Temperatur von 25° gepumpt und frisches Wasser mit einer Leitfä-

higkeit von 75 Mikromho/cm und mit pH 8,9 zugefügt, um das Volumen konstant zu halten. Nach 75 Minuten ist die Leitfähigkeit des Permeats 81 Mikromho/cm und man kann die Wasserzufuhr abstellen, wobei die Membrantrennung jedoch noch 15 Minuten fortgesetzt wird. Man erhält insgesamt 9040 Teile Permeat.

Das erhaltene Produkt ist eine Dispersion von C. I. Sulfur Black 18-Teilchen, die alle nicht grösser als 15,6 Mikron und wovon 50% nicht grösser als 3,14 Mikron sind.

ANWENDUNGSBEISPIEL A

Mit 0,9 Teilen der Farbstoff-Dispersion gemäss Bsp. 1, 1,2 Teilen Glukose, 0,2 Teilen einer 50%igen Natriumhydroxid-Lösung und genügend Wasser wird ein Färbebad mit insgesamt 250 Teilen zubereitet. Nach Erwärmung auf 82° führt man 10 Teile vorgezogenes Baumwollgarn ein. Zuerst wird 15 Minuten lang gefärbt, man gibt 6 Teile Natriumchlorid zu und setzt die Färbung während 30 Minuten fort. Das Baumwollgarn wird dann 10 Minuten bei 60° in einem Oxydationsbad behandelt, das 2% Essigsäure, 2% Dyetone (eine wässrige Mischung von Natriumbromat, Natriumnitrat und Natriumvanadat von Olin Corp.) und 0,25% eines Netzmittels, bestehend aus einer Fettdicarbonsäure und äthoxyliertem Fettalkohol, enthält. Das Garn wird mit heissem und warmem Wasser gewaschen und getrocknet. Eine hervorragende blaue Färbung ist das Resultat.

ANWENDUNGSBEISPIEL B

Mit 4% der Dispersion von Beispiel 2, 5% Glukose, 2,5% einer 50%igen Natriumhydroxidlösung und 0,62% 2-Äthylhexylphosphatester wird ein Färbebad zubereitet und auf 43° erwärmt. Ein Baumwoll-Textilmaterial wird mit diesem Färbebad geklotzt und 1 Minute mit Sattdampf gedämpft. Es wird mit warmem und heissem Wasser gewaschen und 30 Sek. bei 60° in einem Bad mit 0,62% Essigsäure, 0,62% Dyetone und 0,15 % Netzmittel wie im Beispiel A oxydiert. Es wird wieder mit heissem und warmem Wasser gewaschen und getrocknet. Eine hervorragende blaue Färbung ist das Resultat.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer wässrigen Dispersion von oxydierten Schwefelfarbstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass man eine wässrige Suspension von oxydierten Schwefelfarbstoffteilchen einer Trennung mit einer halbdurchlässigen Membran unterwirft.

2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Membran eine Porengrösse mit einem «cut-off» oberhalb vom Molekulargewicht 500 aufweist.

3. Verfahren gemäss Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Membrantrennung fortgesetzt wird, bis die Leitfähigkeit des Permeats unterhalb von 900 Mikromho/cm ist.

4. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis

3, dadurch gekennzeichnet, dass während der Membrantrennung Wasser zugefügt wird, um das Volumen der Suspension konstant zu halten.

5. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Dispersion von oxydierten Schwefelfarbstoffen durch zusätzliche Membrantrennung aufkonzentriert wird.

6. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass zur Verhinderung der Agglomeration von Farbstoffteilchen ein Tensid zugesetzt wird.

7. Anwendung des Verfahrens gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6 auf eine wässrige Suspension von oxydierten Schwefelfarbstoffteilchen, die durch Oxydation einer wässrigen Mischung von Reaktionsprodukten der Schwefelung hergestellt wird, wobei die Oxydation fortgesetzt wird, bis die Suspension frei von anorganischen Sulfiden ist.

8. Verfahren zur Herstellung einer wässrigen Suspension von oxydierten Schwefelfarbstoffteilchen für das Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Polyschwefelgehalt der wässrigen Suspension durch Behandlung mit Natriumsulfit und/oder Natriumnitrit vor der Oxydation herabgesetzt wird.

9. Wässrige Dispersion von oxydierten Schwefelfarbstoffen, hergestellt nach dem Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6.

10. Wässrige Dispersion gemäss Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Farbstoffteilchen eine Korngrösse unterhalb von 16 Mikron aufweisen.

11. Wässrige Dispersion gemäss Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens 50% der Farbstoffteilchen eine Korngrösse unterhalb von 4 Mikron aufweisen.

12. Wässrige Dispersion gemäss einem der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an anorganischen Sulfiden so niedrig ist, dass die Dispersion bei Ansäuerung auf pH 3 keinen Schwefelwasserstoff abzugeben vermag.

13. Wässrige Dispersion gemäss einem der Ansprüche 9 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an anorganischen Bestandteilen so niedrig ist, dass ein Farbstoffmuster bei Verbrennung einen Aschegehalt von weniger als 2%, bezogen auf das trockene Gesamtgewicht des Farbstoffes, aufweist.

14. Wässrige Dispersion gemäss einem der Ansprüche 9 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass sie ein Reduktionsäquivalent von Null aufweist, bestimmt durch potentiometrische Titration mit 0,2 N Kupferammoniumsulfat.

15. Verfahren zum Färben von Textilsubstraten mit Schwefelfarbstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass eine wässrige Dispersion von oxydierten Schwefelfarbstoffen gemäss einem der Ansprüche 9 bis 14 eingesetzt wird.

16. Verfahren gemäss Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Dispersion mit einem reduzierenden Zucker und Alkali reduziert und der reduzierte Farbstoff auf das Substrat gebracht wird.

17. Textilsubstrat, gefärbt nach dem Verfahren gemäss Anspruch 15 oder 16.