



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **258 022 A1**4(51) **C 09 B 67/32**

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 09 B / 240 536 8

(22) 08.06.82

(44) 06.07.88

(71) VEB Chemiekombinat Bitterfeld, Zörbiger Straße, Bitterfeld, 4400, DD

(72) Hepp, Wulfdieter, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Woche, Gerhard, Dipl.-Chem.; Puhmann, Günter; Benndorf, Ulrich, Dipl.-Chem.; Beuershausen, Wolfgang; Schmidt, Jürgen; Wirth, Hans-Günter, DD

(54) **Nichtstäubende schnellauflösbare kationische Farbstoffpräparate**

(57) Es werden kationische Farbstoffpräparate beschrieben, die neben dem Merkmal der Staubfreiheit durch eine erhöhte Auflösengeschwindigkeit in wäßrigen Flotten oder Druckpasten charakterisiert sind. Diese nichtstäubenden schnellauflösbaren Farbstoffpräparate enthalten neben mindestens einem kationischen Farbstoff 0,1 bis 4,0 Gew.-%, bezogen auf die Menge des Farbstoffs, eines Hilfsmittels aus

a) einer aliphatischen Kohlenwasserstofffraktion mit einem Siedebereich von 225 bis 300°C und

b) Sulfonamiden aus obiger Kohlenwasserstofffraktion mit einem Siedebereich von 225 bis 300°C und

c) Bisoxäthylcarbonsäureamiden aus der gleichen obigen Kohlenwasserstofffraktion und

d) 1,3-Buthylenglykol,

wobei der Anteil der Komponenten im Hilfsmittel 50 bis 85 Gew.-% (a) und 50 bis 15 Gew.-% (b, c, d) beträgt und der Anteil der Komponente b mindestens bei 7,5 Gew.-%, der Anteil der Komponente c mindestens bei 5 Gew.-% und der Anteil der Komponente d mindestens bei 2,5 Gew.-% liegt.

Erfindungsanspruch:

1. Nichtstäubende, schnellauflösbare kationische Farbstoffpräparate, **gekennzeichnet dadurch**, daß sie neben mindestens einem Farbstoff 0,1 bis 4,0 Gew.-%, bezogen auf die Menge des Farbstoffs, eines Hilfsmittels aus
 - a) einer aliphatischen Kohlenwasserstofffraktion mit einem Siedebereich von 225 bis 300°C und
 - b) Sulfonamiden aus obiger Kohlenwasserstofffraktion und
 - c) Bisoxäthylcarbonsäureamiden aus der gleichen obigen Kohlenwasserstofffraktion und
 - d) 1,3-Butylenglykolenthalten.
2. Farbstoffpräparate nach Punkt 1., **gekennzeichnet dadurch**, daß der Anteil der Komponenten im Hilfsmittel 50 bis 85 Gew.-% (a) und 50 bis 15 Gew.-% (b, c, d) beträgt und der Anteil der Komponente b mindestens bei 7,5 Gew.-%, der Anteil der Komponente c mindestens bei 5 Gew.-% und der Anteil der Komponente d mindestens bei 2,5 Gew.-% liegt.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung bezieht sich auf nichtstäubende, rieselfähige kationische Farbstoffpräparate mit erhöhter Auflösengeschwindigkeit in wäßrigen Flotten und Druckpasten.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Fast alle Farbstoffe haben im pulvrigen Zustand die unangenehme Eigenschaft, daß sie zur Staubbildung neigen. Außerdem ist bei vielen wasserlöslichen Farbstoffen die Benetzbarkeit mit Wasser so schlecht, daß die Lösengeschwindigkeit verringert ist. Um die Staubbildung zu verhindern, sind verschiedene Vorschläge gemacht worden. So ist in den Patentschriften DT-OS 565855, 834257, DT-AS 1117582, 2523096, GB-PS 695372, 713541, US-PS 2604469 und 3560134 die Verwendung verschiedener Entstäubungsmittelzusätze wie Mono- bzw. Polyalkohole, Ester mit mehr als 6-C-Atomen, höher siedende Äther, Äthylenoxidaddukte, Silikonöle, Alkylbenzole mit 10 bis 20-C-Atomen, Dodecylbenzol, Kohlenwasserstoffe, Emulgatoren und Mineralöl vorgeschlagen worden.

Alle diese Punkte besitzen entweder eine ungenügende entstäubende Wirkung (Äthylenoxidaddukte) oder setzen auf Grund ihrer schlechten Wasserlöslichkeit die Benetzbarkeit der so behandelten Farbstoffpulver dermaßen herab, daß die Auflösengeschwindigkeit stark verschlechtert wird. Das hat zur Folge, daß der Löseprozeß oder das Einstreuen des Farbstoffes in Druckpasten erheblich erschwert und nur mit hohem Aufwand realisiert werden können.

Andere Produkte, vor allem Polyäthylenoxidaddukte, bewirken zwar eine Verbesserung der Auflösengeschwindigkeit bei ungenügendem Entstäubungseffekt, führen aber zu starkem Schäumen der Färbeflotten oder Druckpasten.

Es wurde auch vorgeschlagen, Farbstoffe über eine Harnstoffschmelze in eine nichtstäubende Form zu überführen (DT-OS 2322308 und 1619375). Hierbei können jedoch empfindliche Farbstoffe durch die hohe Temperatur der Harnstoffschmelze Zersetzung erleiden, wie bereits in anderen Patenten (DT-AS 2446040) diskutiert wurde. In ebendergleichen DT-AS wird das Einschmelzen von Farbstoffen in bei 40 bis 200°C schmelzbaren Carbonsäureamiden als Alternative vorgeschlagen. Dieses Verfahren bewirkt zwar einen guten Effekt, erfordert aber einen zusätzlichen Arbeitsgang und die erhaltenen Formulierungen enthalten nur maximal 80% Farbstoff, was zu einer Abschwächung der Farbstärke führt.

In der DT-OS 2410687 wird der Zusatz von Ölen und Glycerin beschrieben und der Nachteil der schlechten Benetzbarkeit herausgestellt. Die vorgeschlagenen Aminimide besitzen in geringen Konzentrationen einen unzureichenden Staubbefreiungseffekt. In der DT-OS 2931771 wird eine Mischung aus Mineralöl mit nichtionogenen Äthylenoxidaddukten beschrieben. Diese Mischungen besitzen die gleichen Nachteile (Schaumbildung) wie die für die DT-OS 2734991 festgestellten (Mischung von Äthylenoxidaddukten mit Benzolsulfonamiden) und führen oft zu nachteiligen Veränderungen des färberischen Verhaltens der Farbstoffe.

Das in der DT-OS 293171 vorgeschlagene Hilfsmittelgemisch macht eine Erwärmung auf ca. 80°C vor dem Einsatz erforderlich, da nur so eine Homogenisierung erreicht werden kann. Diese Verfahrensweise bedingt eine zusätzliche Belastung in den farbstoffverarbeitenden Betrieben, da hierzu eine gesonderte Apparatur mit indirekter Beheizung erforderlich ist. Außerdem wird durch das Einarbeiten der wäßrigen Emulgatoren oder/und Netzmittel in die Farbstoffpulver der Staubbefreiungseffekt hinsichtlich seiner Lagerbeständigkeit stark negativ beeinflusst, da die wäßrige Phase im Laufe der Lagerung verdunstet, wodurch die ehemals erreichten Staubbefreiungswerte verschlechtert werden.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung sind nichtstäubende, kationische Farbstoffpräparate mit hoher Auflösengeschwindigkeit, die die Nachteile des Standes der Technik nicht besitzen bzw. weitgehend mildern.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Es wurde gefunden, daß Farbstoffpräparate, die neben mindestens einem kationischen Farbstoff 0,1 bis 4,0 Gew.-%, bezogen auf die Menge des Farbstoffs, eines Hilfsmittels aus

- a) einer aliphatischen Kohlenwasserstofffraktion mit einem Siedebereich von 225 bis 300°C und
- b) Sulfonamiden aus obiger Kohlenwasserstofffraktion mit einem Siedebereich von 225 bis 300°C und
- c) Bisoxäthylcarbonsäureamiden aus der gleichen obigen Kohlenwasserstofffraktion und
- d) 1,3-Buthylenglykol

enthalten, wobei der Anteil der Komponenten im Hilfsmittel 50 bis 85 Gew.-% (a) und 50 bis 15 Gew.-% (b, c, d) beträgt und der Anteil der Komponente b mindestens bei 7,5 Gew.-%, der Anteil der Komponente c mindestens bei 5 Gew.-% und der Anteil der Komponente d mindestens bei 2,5 Gew.-% liegt, der Zielstellung in hervorragender Weise gerecht werden.

Die erfindungsgemäßen Farbstoffpräparate sind dauerhaft staubfrei und besitzen eine erhöhte Auflösengeschwindigkeit in wäßrigen Farbflotten und Druckpasten.

Durch die Hilfsmittelleinstellung werden die färberischen Eigenschaften der Farbstoffe nicht negativ beeinflusst und es kommt zu keiner Schaumbildung in den Färbeflotten und Druckpasten.

Die erfindungsgemäßen, dauerhaft staubfreien und schnell auflösbaren Farbstoffpräparate werden hergestellt, indem man in einen Farbstoff, eine Farbstoffmischung oder eine Farbstoffzubereitung das oben genannte Hilfsmittel in geeigneter Weise homogen eingearbeitet.

Vorzugsweise werden die erfindungsgemäßen Farbstoffpräparate in der Weise erhalten, daß man das Hilfsmittel einer flüssigen Zubereitung des Farbstoffs oder des Farbstoffpräparates zusetzt und anschließend trocknet und, falls erforderlich, mahlt. Das Trocknen der flüssigen Zubereitung kann durch Sprühtrocknung erfolgen oder durch Trocknen in einem Walzen- oder Schaufeltrockner.

Solcherart werden Farbstoffpräparate mit besonders permanentem Entstäubungseffekt in Verbindung mit einer hohen Auflösengeschwindigkeit in Färbeflotten und Druckpasten erhalten.

Die erfindungsgemäßen Farbstoffpräparate sind aber auch durch homogenes Einarbeiten des Hilfsmittels in den feuchten Preßkuchen mit anschließender Trocknung erhältlich.

Eine weitere bevorzugte Möglichkeit zur Herstellung der erfindungsgemäßen Farbstoffpräparate besteht im Aufdüsen des Hilfsmittels auf den pulverförmigen Farbstoff oder das Farbstoffpräparat.

Farbstoffe, die in erfindungsgemäßen Farbstoffpräparaten enthalten sein können, sind kationische wasserlösliche Farbstoffe, die den verschiedensten chemischen Klassen angehören können, wie beispielsweise der Methin- oder Azomethinreihe, ferner der Klasse der Azofarbstoffe, die einen Indolinium-, Pyrazolium-, Imidazolium-, Thiazolium-, Tetrazolium-, Oxidiazolium-, Thiodiazolium-, Oxazolium-, Diazolium-, Pyridinium-, Pyrimidinium- oder Pyrazinium-Ring enthalten.

Die genannten Heterocyklen können gegebenenfalls substituiert und mit aromatischen Ringen anelliert sein.

Weiter kommen kationische Farbstoffe der Diarylmethan-, Triarylmethan-, Oxazin- und Thiazinreihe in Frage sowie Azo- und Anthrachinonfarbstoffe mit externen Ammoniumgruppen.

Die erfindungsgemäßen kationischen Farbstoffpräparate werden durch folgende Beispiele weiter erläutert.

Die im folgenden genannten Teile oder Prozentangaben beziehen sich auf das Gewicht. Die Staubwerte wurden mit dem Staubmeßgerät Cassella (vergleiche: Textilveredlung 9 [1974 Nr. 3] S. 97 bis 106) ermittelt. Die Staubwerte wurden an Proben gemessen, die vorher 3 Tage bei 60°C gelagert wurden.

Mit dieser Verfahrensweise können Lagerzeiten von etwa einem Jahr bei Raumtemperatur gut simuliert werden.

Dauerhaft staubfreie oder staubarme Pulver sind solche, deren Staubwert nach mindestens 12monatiger Lagerung nach der Herstellung nicht größer als 15 ist.

Ein Maß für die Auflösengeschwindigkeit von Farbstoffpräparaten ist die Bestimmung der Benetzbarkeit, die durch eine relativ einfache Methode bestimmt werden kann:

Methode zur Bestimmung der Benetzbarkeit von Farbstoffen

In ein mit 200 ml dest. Wasser von 25°C gefülltes 300-ml-Becherglas (Innendurchmesser 5 cm) wird mittels eines Siebes 1 g Farbstoff innerhalb von 5 Sekunden feinverteilt auf die Wasseroberfläche aufgebracht. Dabei ist eine Bewegung des Wasserspiegels zu vermeiden. Nach diesen 5 Sekunden wird die Zeit gemessen, die der Farbstoff zur völligen Benetzung benötigt. Die gemessene Zeit ist ein Maß für die Auflösengeschwindigkeit von Farbstoffen.

Nach folgender Tabelle kann eine Klassifizierung der Benetzbarkeit von Farbstoffpräparaten vorgenommen werden:

Tabelle

Eintauchzeit in Sekunden	Urteil
0-30	sehr gut benetzbar
30-60	gut benetzbar
60-120	mäßig benetzbar
über 120	schlecht benetzbar

Beispiele

— Beispiel 1

Auf den feingemahlten Farbstoff Basic red 18 werden 1 bzw. 2% eines Hilfsmittels der Zusammensetzung 1 (a = 70 Teile, b = 15 Teile, c = 10 Teile und d = 5 Teile) aufgedüst und homogen vermischt.

Von dem so erhaltenen Farbstoffpräparat wurden im Vergleich zum unbehandelten Farbstoff die Staubwerte und die Benetzbarkeit nach oben genannten Methoden ermittelt:

	Staub- wert	Benetzbarkeit in sec
Farbstoff unbehandelt	90	140
Farbstoff + 1% Hilfsmittel 1	15	40
Farbstoff + 2% Hilfsmittel 1	10	25

— Beispiel 2

Auf den feingemahlten Farbstoff Basic orange 30 werden 1 bzw. 2% eines Hilfsmittels der Zusammensetzung 2 (a = 85 Teile, b = 7,5 Teile, c = 5 Teile und d = 2,5 Teile) aufgedüst und homogen vermischt und die Staubwerte bzw. Benetzbarkeit im Vergleich zum unbehandelten Farbstoff gemessen:

	Staub- wert	Benetzbarkeit in sec
Farbstoff unbehandelt	100	90
Farbstoff + 1% Hilfsmittel 2	20	35
Farbstoff + 2% Hilfsmittel 2	10	18

— Beispiel 3

Die gleiche Methodik auf den Farbstoff Basic yellow 62 angewandt, ergibt folgendes Resultat:

	Staub- wert	Benetzbarkeit in sec
Farbstoff unbehandelt	100	100
Farbstoff + 1% Hilfsmittel 1	20	30
Farbstoff + 2% Hilfsmittel 1	10	25
Farbstoff + 1% Hilfsmittel 2	15	45
Farbstoff + 2% Hilfsmittel 2	8	30