



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.³: C 09 B 67/26
D 06 P 1/39

Patentgesuch für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **AUSLEGESCHRIFT** A3

⑪

634 193 G

⑳① Gesuchsnummer: 5369/77

⑦① Patentbewerber:
Sandoz AG, Basel

⑳② Anmeldungsdatum: 29.04.1977

⑦② Erfinder:
Joseph van Diest, Binningen

④② Gesuch
bekanntgemacht: 31.01.1983

④④ Auslegeschrift
veröffentlicht: 31.01.1983

⑤⑥ Recherchenbericht siehe Rückseite

⑤④ Verfahren zur Herstellung hochkonzentrierter, flüssiger Zubereitungen anionischer Farbstoffe.

⑤⑦ Hochkonzentrierte, lagerstabile Lösungen von sulfonsäuregruppenhaltigen Azo-, Nitro- oder Anthrachinonfarbstoffen werden durch eine Flüssig-Flüssig-Extraktion hergestellt. Dabei erhitzt man eine praktisch homogene, wässrig-organische Farbstoffzubereitung, enthaltend Wasser, Farbstoff und Natriumchlorid oder Natriumsulfat, wobei die Konzentration an Natriumchlorid oder Natriumsulfat in der Zubereitung zwischen 50 und 200 g/l liegt, und ein mit Wasser unbeschränkt mischbares Lösungsmittel, das ein Polyäthylen- oder -propylenglykol mit einem MG bis etwa 3000 ist, und trennt nach erfolgter Phasentrennung die Farbstoffphase von der wässrigen Salzphase.



RAPPORT DE RECHERCHE RECHERCHENBERICHT

Demande de brevet No.:
Patentgesuch Nr.:

5369/77

I.I.B. Nr.:
HO 12 654

Documents considérés comme pertinents Einschlägige Dokumente		
Catégorie Kategorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes. Kennzeichnung des Dokuments, mit Angabe, soweit erforderlich, der massgeblichen Teile	Revendications con- cernées Betrifft Anspruch Nr.
	TEXTILE RESEARCH JOURNAL Band 41, Nummer 11 (1971); Artikel von HALL und PERKINS Seite 923 - 927. * Seite 923, rechte Spalte, letzter Absatz * --- DE - A - 2 017 039 (ICI) * Seite 2, Zeile 16 bis Seite 4, Zeile 11 und Zeile 26-27; Seite 5, Zeile 21 bis Seite 6, Zeile 7 * DE - A - 2 000 043 (ICI) * Seite 2, Zeile 18 bis Seite 4, Zeile 16; Seite 5, Zeile 1-2; Seite 7, Zeile 10-23 * --- FR - A - 2 044 181 (PECHINEY-SAINT-GOBAIN) * Seite 1, Zeile 40 bis Seite 2, Zeile 14; Beispiele 1 und 2 * --- A FR - A - 2 174 161 (BASF) A FR - A - 1 582 415 (CIBA) A CH - A - 490 468 (J.R.GEIGY) A US - A - 3 809 533 (F.L.SIEVENPIPER) A FR - A - 2 316 296 (BAYER) -----	I I I I
Domaines techniques recherchés Recherchierte Sachgebiete (INT. CL.2) C 09 B 67/00 D 06 P 1/00 D 06 P 1/90		
Catégorie des documents cités Kategorie der genannten Dokumente: X: particulièrement pertinent von besonderer Bedeutung A: arrière-plan technologique technologischer Hintergrund O: divulgation non-écrite nichtschriftliche Offenbarung P: document intercalaire Zwischenliteratur T: théorie ou principe à la base de l'invention der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: demande faisant interférence kollidierende Anmeldung L: document cité pour d'autres raisons aus andern Gründen angeführtes Dokument &: membre de la même famille, document correspondant Mitglied der gleichen Patentfamilie; übereinstimmendes Dokument		
Etendue de la recherche/Umfang der Recherche		
Revendications ayant fait l'objet de recherches Recherchierte Patentansprüche: alle Revendications n'ayant pas fait l'objet de recherches Nicht recherchierte Patentansprüche: Raison: Grund:		
Date d'achèvement de la recherche/Abschlussdatum der Recherche 5. Dezember 1977		Examinateur I.I.B./I.I.B Prüfer

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung hochkonzentrierter, lagerstabiler Lösungen von sulfonsäuregruppenhaltigen Azo-, Nitro- oder Anthrachinonfarbstoffen durch eine Flüssig-Flüssig-Extraktion, dadurch gekennzeichnet, dass man eine entsprechende, praktisch homogene, wässrig-organische Farbstoffzubereitung, enthaltend Wasser, Farbstoff und Natriumchlorid oder Natriumsulfat, wobei die Konzentration an Natriumchlorid oder Natriumsulfat in der Zubereitung zwischen 50 und 200 g/l liegt, und ein mit Wasser unbeschränkt mischbares Lösungsmittel, das ein Polyäthyl- oder -propylenglykol mit einem Molekulargewicht bis etwa 3000 ist, erhitzt und nach erfolgter Phasentrennung die Farbstoffphase von der wässrigen Salzphase trennt.

2. Verfahren gemäss Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man für die Flüssig-Flüssig-Extraktion einen noch feuchten Farbstoffkuchen einsetzt.

3. Verfahren gemäss Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man ohne Isolierung des Farbstoffs nach dessen Herstellung den Reaktionsansatz für die Flüssig-Flüssig-Extraktion einsetzt.

4. Verfahren gemäss Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Salzgehalt in der wässrigen Salzphase zwischen 5 und 20%, vorzugsweise zwischen 10 und 15%, liegt.

5. Verfahren gemäss Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass zur Erreichung der nötigen Salzkonzentration in der Farbstoffzubereitung zusätzliches Natriumchlorid oder Natriumsulfat zugegeben wird.

6. Verfahren gemäss Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als organisches Lösungsmittel Polyäthylenglykole mit einem Molekulargewicht zwischen 300 und 600 oder Polypropylenglykole mit einem Molekulargewicht zwischen 2000 und 3000 verwendet werden.

7. Die gemäss Patentanspruch 1 erhaltenen hochkonzentrierten Farbstofflösungen.

8. Verwendung der Farbstofflösungen gemäss Patentanspruch 7 zum Färben von Textilien.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von stabilen, flüssigen, hochkonzentrierten, mit Wasser in jedem Verhältnis mischbaren Farbstoffzubereitung anionischer Farbstoffe.

Es ist bekannt, Farbstoffe in Form konzentrierter Stammlösungen zu verwenden. Hierdurch können gewisse Nachteile vermieden werden, die bei der Verwendung der Farbstoffe als feingemahlene Pulver auftreten, z. B. Stauberzeugung, Lösungsschwierigkeiten usw.

Bei den bekannten Herstellungsverfahren konzentrierter anionischer Farbstofflösungen wird der isolierte Farbstoff meist als trockenes Pulver oder getrockneter Presskuchen in einem Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisch unter Rühren gelöst. Der Aufwand ist in diesem Fall verhältnismässig gross, da wegen der bei den meisten Handelsfarbstoffen vorliegenden Lösungsschwierigkeiten der Zeitaufwand besonders beträchtlich ist. Die zur Verfügung stehende Menge Lösungsmittel ist im Verhältnis zur Farbstoffmenge sehr gering, und der getrocknete Presskuchen liegt meist noch in gröberen Stücken vor. Durch ein Feinmahlen des Farbstoffs wird der Lösungsvorgang zwar verbessert, jedoch ist hier das Mahlen mit hohen Kosten und Stauberzeugung verbunden. Ausserdem können aus technischen Farbstoffen, die von der Fabrikation her noch einen hohen Salzgehalt aufweisen, oft

gar keine hochkonzentrierten Farbstofflösungen hergestellt werden.

Wegen des teilweise niedrigen Farbstoffgehaltes in dem noch feuchten Presskuchen (nach der Isolierung des Farbstoffs) ist deren Anwendung auch umständlich, wenn man hochkonzentrierte Farbstofflösungen herstellen will.

Schliesslich sind, z. B. aus der französischen Patentschrift 2 174 161, noch Verfahren bekannt, bei welchen man die Herstellung des Farbstoffs selbst in einem Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisch durchführt. Bei diesem Verfahren wird der Farbstoff nicht isoliert. Dabei bleiben jedoch Verunreinigungen aus der Reaktion in der Farbstofflösung, die die Nuance und Brillanz des Farbstoffs und die Konstanz des Farbstoffgehaltes oft negativ beeinflussen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist nun ein Verfahren zur Herstellung hochkonzentrierter, lagerstabiler Farbstofflösungen von sulfonsäuregruppenhaltigen Azo-, Nitro- oder Anthrachinonfarbstoffen, durch eine Flüssig-Flüssig-Extraktion, wobei die genannten Farbstoffe auch in Metallkomplexform vorliegen können.

Es wurde gefunden, dass solche hochkonzentrierten Farbstofflösungen überraschenderweise auf einfache Art und Weise dadurch herstellbar sind, dass man eine entsprechende praktisch homogene Farbstoffzubereitung, enthaltend Wasser, Farbstoff und Natriumchlorid oder Natriumsulfat, wobei die Konzentration an Natriumchlorid oder Natriumsulfat in der Zubereitung zwischen 50 und 200 g/l liegt, und ein mit Wasser unbeschränkt mischbares Lösungsmittel, das ein Polyäthyl- oder -propylenglykol mit einem Molekulargewicht bis etwa 3000 ist, erhitzt und nach erfolgter Phasentrennung die organische Farbstoffphase von der wässrigen Salzphase trennt. Der Farbstoff befindet sich dabei zusammen mit noch einem Teil Wasser und hauptsächlich organischem Lösungsmittel in hochkonzentrierter Form in der oberen Phase. Nach dem erfindungsgemässen Verfahren können sowohl feuchte Farbstoff-Filterkuchen, als auch Salz enthaltende trockene Handelsfarbstoffpräparationen der obengenannten Farbstofftypen verwendet werden.

Besonders geeignete Lösungsmittel sind die Polyäthylenglykole mit einem Molekulargewicht zwischen 300 und 600, sowie die Polypropylenglykole mit einem MG zwischen 2000 und 3000.

Eine besonders günstige Art und Weise des erfindungsgemässen Verfahrens besteht darin, dass, wenn es der Reinheitsgrad der Farbstofflösung zulässt, man nach der Reaktion, jedoch vor der Isolierung des Farbstoffs in der Hitze die für die Extraktion notwendige Menge an Lösungsmittel zugibt und, nach einer anschliessenden, gegebenenfalls notwendigen weiteren Salzzugabe, die organische Schicht des gelösten Farbstoffs abtrennt, so dass sowohl die Filtration und die Trocknung, als auch das erneute Auflösen des Farbstoffs entfallen. Hierdurch wird das erfindungsgemässe Verfahren besonders wirtschaftlich.

Die erfindungsgemäss zu verwendenden Farbstoffe der obigen Stoffklassen sind aus dem Colour Index bekannt.

Unter hochkonzentrierten flüssigen Lösungen sollen erfindungsgemäss solche Lösungen verstanden werden, in welchen etwa zwischen 20 bis 50% Farbstoff (als reiner Farbstoff gerechnet), bevorzugt etwa zwischen 30 bis 40% Farbstoff, bezogen auf die Gesamtmenge, gelöst sind.

Die erfindungsgemäss erhältlichen hochkonzentrierten Lösungen sind in einem relativ breiten Temperaturbereich zwischen etwa -20 und $+50^{\circ}\text{C}$ über längere Zeit lagerbeständig. Die Lagerfähigkeit der erfindungsgemässen Konzentrate beträgt im Durchschnitt dabei mehrere Monate.

Das Verhältnis Lösungsmittel zu Wasser im erfindungsgemässen Extraktionsverfahren soll im allgemeinen nicht weniger als 1 Teil Lösungsmittel auf 10 Teile Wasser, vor-

zugsweise etwa 1 Teil Lösungsmittel auf 4 Teile Wasser betragen.

Die Trennung der Lösungsmittel-Farbstoff-Phase von der wässrigen Phase geschieht wie oben angegeben bei erhöhten Temperaturen, wobei im allgemeinen diese bei mindestens 60 °C liegen sollen. Die obere Grenze liegt aus praktischen Gründen unterhalb des Siedepunktes des Gemisches, meist etwas unter 100 °C.

Falls aus der Fabrikation her nicht genügend Salz im technischen Farbstoffpräparat vorhanden ist, muss die Flüssig-Flüssig-Extraktion unter zusätzliche Salzausgabe erfolgen, wozu der wässrigen Lösung bevorzugt festes Natriumchlorid oder -sulfat zugegeben wird. In der Extraktionslösung sollen etwa zwischen 50 und 200 g/l, vorzugsweise zwischen 100 und 150 g/l Salz vorhanden sein. Nach der Phasentrennung sind in der wässrigen Phase bevorzugt etwa 5 bis 20%, mindestens jedoch etwa 5% Salz vorhanden, die optimale Salzmenge liegt zwischen 10 und 15%.

In den nachfolgenden Beispielen sind Teile in Gewichtsteilen, Prozente in Gewichtsprozenten und Temperaturen in Celsiusgraden angegeben.

Beispiel 1

150 Teile des technischen trockenen Farbstoffs C.I. Acid Violet 48 werden in 150 Teilen Polyäthylenglykol, Molekulargewicht 300, und 600 Teilen Wasser gelöst, wobei der Salzgehalt auf 150 g/l eingestellt wird. Es bildet sich eine fast homogene Lösung.

Diese Lösung wird anschliessend bis zum Siedepunkt erhitzt, wobei sich zwei Phasen bilden. Die obere, dunkel gefärbte Farbstoff/Lösungsmittel-Phase und die untere, fast farblose salzhaltige wässrige Phase, werden kurz unterhalb des Siedepunktes getrennt. Die Farbstofflösung ist etwa 30%ig und lagerstabil.

Gleiche Resultate erzielt man, wenn man anstelle des Polyäthylenglykols (Molekulargewicht 300) ein Polypropylenglykol (Molekulargewicht 3000) in derselben Menge verwendet.

Beispiel 2

150 Teile des trockenen Farbstoffs C.I. Acid Orange 127 (Handelspräparat) bzw. x Teile eines wasserfeuchten Farb-

4

stoffkuchens (aus der Fabrikation), die 150 Teilen des getrockneten Farbstoffs entsprechen, werden in 500 Teilen Polypropylenglykol Molekulargewicht 3000 und 2000 Teilen Wasser bei ca. 65° vollständig gelöst. Die Temperatur wird auf 65° gehalten.

5

Der Salzgehalt wird durch Zugabe von Natriumsulfat calc. auf etwa 150 g/l gebracht. Es bilden sich zwei Phasen. Die obere, dunkel gefärbte Farbstoff/Lösungsmittel-Phase enthält fast den gesamten Farbstoff, die untere, fast farblose, wässrige Phase, die sich bei der obengenannten Temperatur sehr leicht abtrennen lässt, ist praktisch farbstofffrei.

10

Die erhaltene konzentrierte Lösung (ca. 30%ig) ist dünnflüssig, lagerstabil und lässt sich beliebig mit Wasser weiter verdünnen, ohne dass Ausfällungen auftreten.

15

Beispiel 3

Eine Lösung von 225 Teilen des Farbstoffs C.I. Acid Yellow 111 wird nach den Angaben des Beispiels 1 hergestellt und weiter verarbeitet. Die anfallende hochkonzentrierte Lösung ist etwa 45%ig und lagerstabil.

20

Beispiel 4

Eine Lösung von 200 Teilen des Farbstoffs C.I. Acid Red 57 kann ebenfalls nach den Angaben des Beispiels 1 in eine konzentrierte Form, wobei die Konzentration etwa 40% beträgt, gebracht werden.

25

Beispiel 5

300 Teile des Farbstoffs C.I. Acid Blue 127 : 1, technische Ware, bzw. x Teile des wasserfeuchten Filterkuchens, die 300 Teilen des getrockneten Farbstoffs entsprechen, werden in 600 Teilen Polyäthylenglykol Molekulargewicht 300 und 2400 Teilen kochendem Wasser gelöst.

30

Diese Lösung wird anschliessend mit so viel Glaubersalz calc. versetzt, dass die Salzmenge etwa 150 g/l beträgt. Es bilden sich zwei Phasen. Die obere dunkel gefärbte Farbstoff/Lösungsmittel-Phase und die untere fast farblose wässrige Phase, lassen sich bei einer Temperatur von 70° sehr leicht voneinander trennen.

35

Man erhält 1000 Teile einer konzentrierten Farbstofflösung, die ca. 300 Teile Farbstoff enthält.

40