



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Int. Cl.³: C 09 B 67/44
D 21 H 3/80



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

PATENT SCHRIFT A5

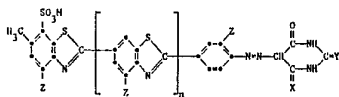
11

632 527

21	Gesuchsnummer:	14897/77	73	Inhaber:	CIBA-GEIGY AG, Basel
22	Anmeldungsdatum:	06.12.1977			
30	Priorität(en):	09.12.1976 GB 51462/76			
24	Patent erteilt:	15.10.1982			
45	Patentschrift veröffentlicht:	15.10.1982	72	Erfinder:	Dr. John David Hildreth, Henbury Nr. Macclesfield/Ches (GB) David Geoffrey Haslam, Bolton/Lancs (GB)

54 Verfahren zur Herstellung einer stabilen, konzentrierten wässrigen Farbstofflösung.

57 Es wird eine stabile, konzentrierte wässrige Farbstofflösung hergestellt, enthaltend ein Gemisch von Farbstoffen der Formel I

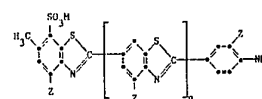


(I)

indem man ein rohes Amingemisch, wie es durch Sulfonierung des destillierten Produkts der Umsetzung von einem Amin der Formel



oder Gemischen davon, bei denen Z Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl bedeutet, mit Schwefel in Gegenwart von Natriumcarbonat erhalten wird und welches als Hauptbestandteil ein Amin der Formel II



(II)

enthält, diazotiert und das Diazoniumsalz in Gegenwart eines tertiärenamins mit einer Verbindung der Formel III



(III)

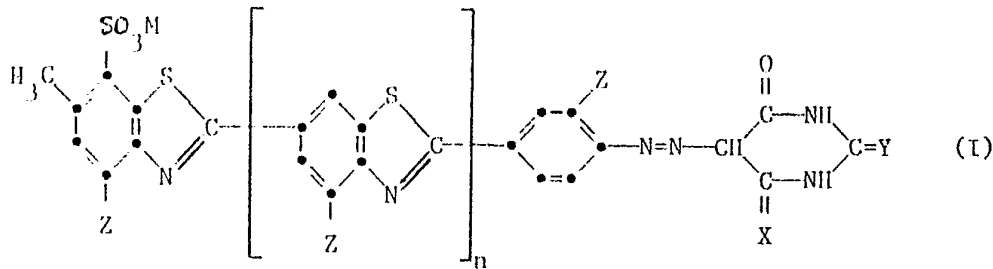
umsetzt, in welchen Formeln die Symbole die im Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben.

Die erhaltenen Farbstofflösungen sind homogen und können vor allem zum Färben von Papiermaterial verwendet werden, wobei man lichtechte grünlichgelbe Ausfärbungen erhält.

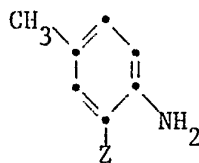
PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung einer stabilen, konzentrierten

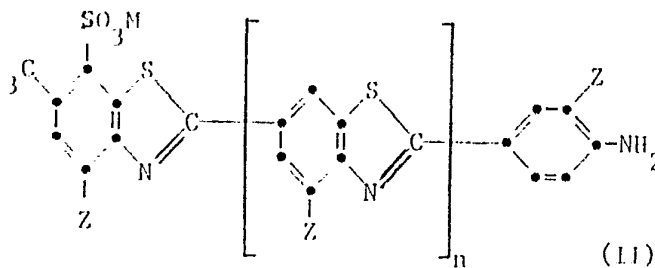
wässrigen Farbstofflösung, enthaltend ein Gemisch von Farbstoffen der Formel I



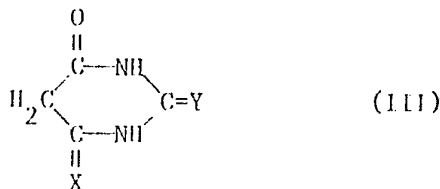
dadurch gekennzeichnet, dass man ein rohes Amingemisch, wie 15
es durch Sulfonierung des destillierten Produkts der Umsetzung von einem Amin der Formel



oder Gemischen davon, bei denen Z Wasserstoff oder C₁-C₄- 25
Alkyl bedeutet, mit Schwefel in Gegenwart von Natriumcarbonat erhalten wird und welches als Hauptbestandteil ein Amin der Formel II



enthält, diazotiert und das Diazoniumsalz in Gegenwart eines 35
tertiärenamins mit einer Verbindung der Formel III



umsetzt, wobei in den Formeln X für O oder NH, Y für O oder 50
S, Z jeweils unabhängig für H oder (C₁₋₄)-Alkyl, n für null, 1 oder >1, sowie M für eine substituierte tertiäre Ammoniumgruppe steht.

2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung in Gegenwart weiterer Hilfsstoffe durchführt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Amin der Formel II verwendet, worin Z 55
jeweils unabhängig für H oder CH₃ und n für null steht.

4. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel III verwendet, worin X und Y je für O stehen.

5. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man ein tertiäres Amin der Formel IV



verwendet, worin R₁, R₂ und R₃ unabhängig voneinander je für 25
Methyl, Äthyl, Methoxyäthyl oder insbesondere Hydroxyäthyl stehen und worin R₂ und R₃ zusammen mit dem Stickstoffatom auch einen Pyrrolidin-, Piperidin-, Morpholin- oder Thiomorpholinring bilden können.

6. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das tertiäre Amin ein Alkanolamin ist.

7. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das tertiäre Amin ein Trialkanolamin ist.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das tertiäre Amin Triäthanolamin ist.

9. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man weiterhin ein sekundäres Amin dazugibt.

10. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass man weiterhin ein Amid dazugibt.

11. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass das sekundäre Amin Diäthanolamin ist.

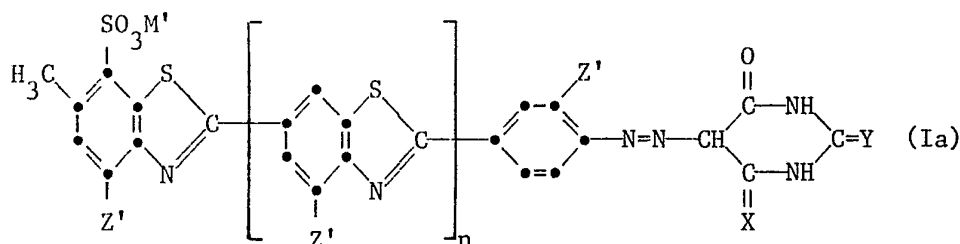
12. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Amid Harnstoff ist.

13. Die gemäss dem Verfahren von Anspruch 1 hergestellten 45
stabilen Farbstofflösungen.

14. Verwendung der stabilen, konzentrierten Farbstofflösungen erhalten gemäss Anspruch 1 zum Färben von Papiermaterial.

Vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung stabiler, hochkonzentrierter Lösungen von Farbstoffen 55
sowie deren Verwendung zum Färben von Papiermaterial.

Es ist bekannt, dass wasserlösliche, grünlichgelbe bis orangefarbige 2-Phenylbenzthiazol-monoazofarbstoffe der allgemeinen Formel



(worin X für O oder NH, Y für O oder S, Z' für H oder CH₃, n für null oder 1 sowie M' für H, Li, Na, K, NH₄ oder substituiertes Ammonium steht) sich beim Färben von Textilfasern und insbesondere Papier besonders bewähren, siehe beispielsweise U.S.- Patent 3 726 851, britisches Patent 1 344 000 und britisches Patent 1 333 023.

Diese Farbstoffe weisen eine ausgezeichnete Substantivität und Farbstärke auf Papier auf und besitzen gute Lichtechtheit und Alkali- und Säurebeständigkeit und lassen sich ferner leicht bleichen. Sie wurden in fester Form wie auch teilweise in flüssiger Form z.B. als Lösungen der Lithiumsalze, hergestellt.

Bezüglich ihrer Handhabung und Anwendung bieten hochkonzentrierte flüssige Farbstoffpräparate in mancher Hinsicht Vorteile gegenüber trockenen Farbstoffpräparaten. Die Herstellung solcher konzentrierter flüssiger Präparate ist jedoch häufig mit Schwierigkeiten verbunden, da die als Ausgangsprodukte verwendeten Farbstoffe vielfach durch Aussalzen erhalten wurden und deshalb einen erheblichen Anteil Salze (Elektrolyte) enthalten, die sich manchmal bei der Herstellung der flüssigen Präparate als nachteilig erweisen und deren Gegenwart die Stabilität solcher Lösungen beeinträchtigen kann.

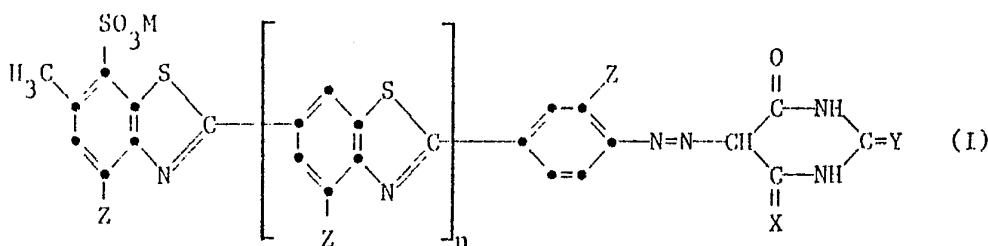
Ferner ist es beispielsweise bekannt, stabile hochkonzentrierte Farbstofflösungen nach speziell entwickelten Verfahren herzustellen, um die obigen Nachteile zu überwinden, indem man den Farbstoff aus dem Kupplungsreaktionsgemisch vor dessen Verwendung nicht aussalzt, so dass dessen Lösung einen kleineren Anteil Elektrolyte enthält. Diese Herstellungsmethode wurde zum Beispiel angewandt, um eine Lösung des Farbstoffs der Formel Ia, worin X und Y für O, Z für H, M' für Lithium und n für null stehen, zu erhalten. Die Stabilität dieser

das Lithiumsalz enthaltenden Lösung ist jedoch bei normalen Lagertemperaturen ungenügend.

Die Herstellung flüssiger Präparate aus Farbstoffen der Formel I, die unterhalb 50 °C stabil sind und bei der Lagerung bei normalerweise in Lagerhäusern usw. anzutreffenden Temperaturen, d.h. -15 bis 30 °C, flüssig bleiben, war bisher nicht bekannt. Präparate des Standes der Technik nehmen bei diesen Temperaturen schnell die Form eines Breis an, und nach einigen Wochen Lagerung erfolgt ein Absetzen der Schwebestoffe; beispielsweise wurde nach sechswöchiger Lagerung geschätzt (durch Anwendung einer Zentrifuge), dass sich ungefähr 20 Gew.-% Feststoffe aus Laboratoriumsproben von Präparaten des Standes der Technik ausgeschieden hatten. Ein derartiges Absetzen in einem flüssigen Farbstoffpräparat stellt für den gewerblichen Verbraucher einen erheblichen Nachteil dar, indem beispielsweise Abweichungen in der Farbstoffkonzentration auftreten und es schwierig wird, das Präparat zu pumpen und/oder genau zu dosieren. Bestenfalls müssen diese Präparate wieder auf 40 °C und darüber erhitzt werden, um Homogenität zu erhalten.

Die erfindungsgemäss erhältlichen flüssigen Farbstoffpräparate stellen bei sämtlichen Temperaturen oberhalb -15 °C echte Lösungen dar und verbleiben beim Lagern als Lösungen. Sogar bei Frosttemperaturen erfolgt kein Absetzen, und obwohl die Präparate eine hohe Viskosität annehmen, werden sie beim Auftauen leichtflüssig.

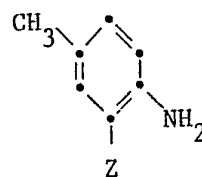
Gegenstand vorliegender Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung einer stabilen, konzentrierten wässrigen Lösung wasserlöslicher tertiärer Ammoniumsalze von Azofarbstoffen, enthaltend ein Gemisch von Farbstoffen der Formel I



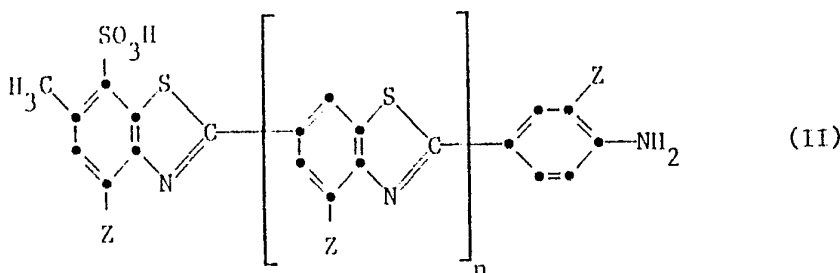
worin X für O oder NH, Y für O oder S, Z jeweils unabhängig für H oder (C₁₋₄)-Alkyl, vorzugsweise Methyl, n für null, 1 oder > 1 sowie M für eine substituierte tertiäre Ammoniumgruppe steht, wobei der Farbstoff mit n gleich null den Hauptbestandteil des Gemisches darstellt.

Die Farbstoffe zeigen in ihrem Pyrimidinteil Tautomerie, wie man nach der wohl bekannten Tautomerie der bei ihrer Herstellung als Kuppler verwendeten Pyrimidinverbindungen erwarten würde. Mit Hilfe der oben angegebenen allgemeinen Konstitutionsformel und der weiter unten angeführten Konstitutionsformeln für spezifische Verbindungen, die nur eine tautomere Form der Verbindung zeigen, wird der Fachmann ohne weiteres die übrigen möglichen tautomeren Formen erkennen. Während deshalb der Einfachheit- und Übersichtlichkeit halber nur eine tautomere Form hier abgebildet ist, kommen jedenfalls dabei natürlich die anderen Formen (welche dieselben abgebildeten Verbindungen darstellen) in Betracht.

Die erfindungsgemäss erhältlichen stabilen, konzentrierten wässrigen Lösungen wasserlöslicher tertiärer Ammoniumsalze von Azofarbstoffen werden dadurch hergestellt, dass man ein rohes Amingemisch, welches man ohne Reinigung durch Sulfonierung des destillierten Produkts der Umsetzung von einem Amin der Formel



oder Gemischen davon, bei denen Z Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl bedeutet (beispielsweise von p-Toluidin und/oder 2,4-Xylidin) mit Schwefel in Gegenwart von Natriumcarbonat erhält und welches als Hauptbestandteil ein Amin der Formel II

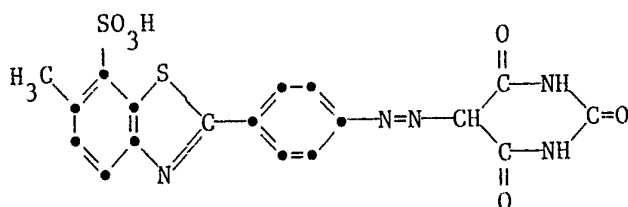


gestellter Formulierungen, die unterhalb 50 °C Niederschläge ergeben, nicht unterliegen.

Falls nicht anders angegeben, bedeuten Teile und Prozentangaben in den nachfolgenden Beispielen Gewichtsteile und Gewichtsprozent, und die Temperaturen sind in Grad Celsius angegeben.

Beispiel

Ein konzentriertes flüssiges Präparat, das als Hauptbestandteil den Farbstoff der Formel



(Triäthanolaminsalz)

enthält, wird wie folgt hergestellt:

Man gibt ungefähr 32,0 Teile rohe Dehydrothio-p-toluidinsulfonsäure als Filterkuchen (so dass sie 24,0 Teilen 5n-Natriumnitritlösung äquivalent ist) unter Rühren zu 220 Teilen Wasser und erwärmt auf 30°. Ungefähr 6,0 Teile 50%iger Natronlauge werden zugesetzt, was schwach alkalische Reaktion gegen Brilliantgelb ergibt, und das Gemisch wird dann bis zur völligen Lösung gerührt.

Man kühlt die Lösung mit ungefähr 50,0 Teilen Eis auf 20° und versetzt mit 24,0 Teilen 5n-Natriumnitritlösung und danach rasch mit 34,2 Teilen Salzsäure (28%) und weiteren 60,0 Teilen Eis, um die Temperatur unterhalb 20° zu halten. Zur vollständigen Diazotierung wird das Gemisch 2 Stunden bei 15 bis 20° gerührt, wobei sich die erhaltene gelbbraune Diazoverbindung nicht in Lösung befindet.

Die Diazoverbindung wird abfiltriert und der Filterkuchen soweit wie möglich getrocknet. Es ist nicht erforderlich, den Filterkuchen zu waschen, um mehr Salze zu entfernen.

Der Diazofilterkuchen wird mit 25,0 Teilen Wasser und 25,0 Teilen Eis zu einer Paste verrieben und bei 10° auf 200 Volumenteile eingestellt. Man versetzt das Gemisch mit 12,8 Teilen

Barbitursäure und danach so rasch wie möglich mit 37,6 Teilen Triäthanolamin (85%), wobei man die Temperatur auf maximal 25° steigen lässt – um die Temperatur unterhalb 25° zu halten, werden ungefähr 30,0 Teile Eis zugegeben. Zur vollständigen Kupplung rührt man 30 Minuten und gibt dann 60,0 Teile Diäthanolamin dazu, worauf man das Gemisch auf 50° erhitzt und unter Rühren 10 Minuten bei 50° hält, um vollständige Auflösung sicherzustellen.

Abschliessend wird die Lösung auf 25 bis 30° abgekühlt und mit 45,0 Teilen Harnstoff versetzt. Zur Entfernung irgendwelcher unlöslicher Verunreinigungen kann man die Farbstofflösung filtrieren, wonach man ungefähr 438 Teile eines Präparates erhält, das einen pH-Wert von ungefähr 9,0 aufweist und bei Raumtemperatur mindestens 6 Monate lagerfähig ist. Auf Papier erhält man unter Verwendung dieser Lösung lichtechte, leuchtend grünlichgelbe Färbungen.

Die erhaltene Lösung weist die folgende Zusammensetzung auf:

ungefähr 13,8 Teile Farbstoff (als Triäthanolaminsalz),

55,8 Teile Wasser,

ungefähr 5,3 Teile Triäthanolamin (vorwiegend als Hydrochlorid),

13,7 Teile Diäthanolamin,

10,3 Teile Harnstoff und

1,1 Teile anorganische Salze (NaCl).

Herstellung des Ausgangsmaterials

Die im obigen Beispiel als Ausgangsmaterial verwendete rohe Dehydrothio-p-toluidinsulfonsäure erzeugt man durch Kondensationsreaktion von p-Toluidin und Schwefel in Gegenwart von Natriumcarbonat für 9 Stunden bei einer Temperatur von 190 bis 220° und einem leichten Überdruck von 0,14 bis 0,35 kg/cm² (2 bis 5 lbs./sq.in.).

Überschüssiges p-Toluidin wird dann durch Vakuumdestillation (Atmosphärendruck bis auf 40 Torr herunter) bei einer Anfangstemperatur von 220°, die auf maximal 285 bis 290° steigt, entfernt.

Das so hergestellte Amingemisch wird dann 8 Stunden bei 35 bis 40° mit 20%igem Oleum sulfoniert und anschliessend in üblicher Weise durch Ausgiessen in Wasser, Filtrieren und Auswaschen überschüssiger Säure aufgearbeitet.