

①9



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

①1 CH 668 601 A5

⑤1 Int. Cl.⁴: C 09 B 67/26
C 08 L 33/02

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

①2 **PATENTSCHRIFT** A5

②1 Gesuchsnummer: 2466/86

②2 Anmeldungsdatum: 18.06.1986

②4 Patent erteilt: 13.01.1989

④5 Patentschrift
veröffentlicht: 13.01.1989⑦3 Inhaber:
Nippon Kayaku Kabushiki Kaisha,
Chiyoda-ku/Tokyo (JP)⑦2 Erfinder:
Yamanaka, Nobuyuki, Shinagawa-ku/Tokyo (JP)
Sunaga, Tamio, Kitasaitama-gun/Saitama-ken
(JP)⑦4 Vertreter:
Ritscher & Seifert, Zürich⑤4 **Flüssige Mittel, die Reaktivfarbstoffe enthalten.**

⑤7 Flüssige Mittel, die Reaktivfarbstoffe enthalten, zeigen eine verbesserte Lagerungsstabilität, wenn sie als Zusatz Alkalimetallpolyacrylate oder Alkalimetallpolymethacrylate mit Zahlenmittel des Polymerisationsgrades von nicht über 1000 sowie Wasser enthalten. Die flüssigen Mittel sind brauchbar für Färbeverfahren von Cellulosefasern.

PATENTANSPRÜCHE

1. Flüssiges Mittel enthaltend mindestens einen Reaktivfarbstoff sowie mindestens eine Komponente, die ein Alkalimetallpolyacrylat und/oder Alkalimetallpolymethacrylat mit einem Zahlenmittel des Polymerisationsgrades von nicht über 1000 ist, und Wasser.
2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es 0,1 bis 5,0 Gew.-% an Alkalimetallpolyacrylat oder -polymethacrylat, 5 bis 60 Gew. % Reaktivfarbstoff und 35 bis 90 Gew.-% Wasser enthält.
3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Reaktivfarbstoff ein solcher ist, der eine Triazinylgruppe mit einem Chloratom als reaktive Gruppe besitzt.
4. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Reaktivfarbstoff ein solcher ist, der zwei Triazinylgruppen mit je einem Chloratom als reaktive Gruppe besitzt.
5. Mittel nach einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Zahlenmittel des Polymerisationsgrades des Alkalimetallpolyacrylates oder -polymethacrylates nicht über 100 liegt.
6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Alkalimetallpolyacrylat oder -polymethacrylat ein Natriumpolyacrylat oder Natriumpolymethacrylat ist.
7. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, gekennzeichnet durch einen pH-Wert von 6,0 bis 8,5.

BESCHREIBUNG

Die Erfindung betrifft flüssige Mittel, die Reaktivfarbstoffe enthalten.

Farbstoffzubereitungen in der Form von Flüssigkeiten (Lösungs- oder Aufschlämmungszustand) bieten Vorteile gegenüber Zubereitungen in fester Form (Pulver- oder Kornzustand), weil Probleme der Staubbildung entfallen und die Möglichkeit zur Abmessung mit automatischen Einspeisesystemen für Flüssigkeiten besteht. Die Lagerungsstabilität flüssiger Farbstoffzubereitungen ist jedoch im Vergleich zu pulverförmigen Zusammensetzungen insbesondere nach längeren Lagerungszeiten häufig schlechter, und zwar ausweislich Zersetzung und Kristallisation der Farbstoffe. Insbesondere verlieren flüssige Zubereitungen von Reaktivfarbstoffen ihre Reaktionsfähigkeit für Cellulosefasern durch Hydrolyse ihrer reaktiven Gruppen (spontane Zersetzung), so dass häufig Probleme auftreten, die mit einer Verminderung der Farbstoffausnützung durch die Fasern zusammenhängen. Dementsprechend werden bei der Herstellung flüssiger Zubereitungen von Reaktivfarbstoffen Puffer zur Erhaltung eines bestimmten pH-Wertes und/oder Chelatisierungsmittel zur Ausschaltung der Wirkung von Erdalkalimetallionen, wie Calcium- und Magnesiumionen, zugesetzt.

Als derartige Puffer und Chelatisierungsmittel werden häufig Phosphate, wie Natriumphosphat oder Kaliumphosphat, verwendet.

Beim Einsatz von Phosphaten für die Herstellung flüssiger Zubereitungen von Reaktivfarbstoffen ist die Wirkung der Phosphate bezüglich Inhibierung der Zersetzung der reaktiven Gruppen der Reaktivfarbstoffe begrenzt und nach längerem Lagern der so erhaltenen flüssigen Zubereitungen neigen die Phosphate selbst zum Auskristallisieren. Weiterhin ist die Verwendung von Phosphaten aus Gründen des Umweltschutzes nachteilig.

Diese Nachteile können mit einem Mittel vermieden werden, das die in Anspruch 1 angegebenen Merkmale aufweist. Ein solches Mittel ermöglicht es insbesondere, eine Zersetzung der reaktiven Gruppen der Reaktivfarbstoffe zu vermeiden und eine hohe Lager- bzw. Alterungsstabilität zu erreichen.

Als Reaktivfarbstoffe zur Verwendung für erfindungsgemäße Mittel sind wasserlösliche Reaktivfarbstoffe zu nennen, die 1 bis 4 reaktive Halogenatome aufweisen und zur Reaktion mit Textilfasern befähigt und im Colour Index erwähnt sind. Zweckmäßige Reaktivfarbstoffe zur Bildung erfindungsgemässer flüssiger Mittel sind Reaktivfarbstoffe, die 1 oder 2 Triazinylgruppe(n) mit 1 oder 2 Chloratom(en) als reaktive Gruppe(n) tragen.

Erfindungsgemäße Mittel können jedoch auch andere Reaktivfarbstoffe als die oben erwähnten enthalten.

Das Zahlenmittel des Polymerisationsgrades der Alkalimetallpolyacrylate oder -polymethacrylate, die für erfindungsgemäße Mittel verwendet werden, liegt nicht über 1000, vorzugsweise nicht über 100 und beträgt insbesondere 15 bis 50. Solche Metallsalze können mit copolymerisierbaren Monomeren, wie Maleinsäure und Bernsteinsäure, in geringen Mengen copolymerisiert sein. Als Alkalimetall für Alkalimetallpolyacrylate oder -polymethacrylate sind Natrium, Kalium oder Lithium zu verwenden, wobei im allgemeinen meistens die Natriumsalze verwendet werden. Man kann auch eine Mischung aus Alkalimetallpolyacrylaten und Alkalimetallpolymethacrylaten verwenden, ebenso wie Mischungen mit zwei oder mehr Reaktivfarbstoffen.

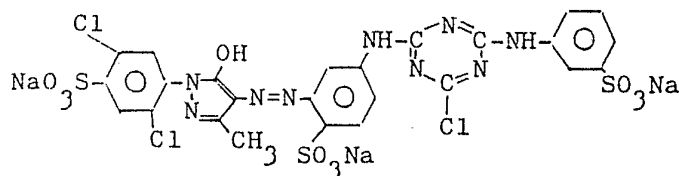
Vorzugsweise wird das flüssige Mittel so zusammengesetzt, dass es 0,1 bis 5,0 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 2,0 Gew.-%, Alkalimetallpolyacrylate und/oder -polymethacrylate, 5 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 40 Gew.-%, Reaktivfarbstoff und 35 bis 90 Gew.-% Wasser enthält.

Erfindungsgemäße flüssige Mittel können dadurch hergestellt werden, dass man die Alkalimetallpolyacrylate oder -polymethacrylate und Wasser sowie, wenn gewünscht, andere Additive zu einer Reaktionsmischung gibt, welche Reaktivfarbstoffe oder einen durch Abfiltrieren nach dem Auswaschen erhaltenen Filterkuchen enthält. Zur Verbesserung der Stabilität der flüssigen Mittel gegen Alterung können Reaktionslösungen verwendet werden, die Reaktivfarbstoffe oder Reaktivfarbstoff-Filterkuchen enthalten, welche durch Auswaschen erhalten sind, wobei die Reaktionslösungen zum Entsalzen und Konzentrieren mit Trennmembranen, wie Celluloseacetat-Membranen oder Polybenzimidazol-Membranen (PBIL), behandelt werden. Übliche Additive, wie N-Methylpyrrolidon oder ϵ -Caprolactam, können den erfindungsgemäßen flüssigen Mitteln zugegeben werden. Wenn gewünscht, kann der pH-Wert erfindungsgemässer Mittel auf 6,0 bis 8,5 eingestellt werden, um die Lagerungsfähigkeit noch weiter zu erhöhen. Zur pH-Wert-Einstellung können je nach Bedarf Säuren oder Alkalien verwendet werden.

Die Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele weiter erläutert. Angaben in Prozent beziehen sich auf das Gewicht.

Beispiel 1

500 g eines Filterkuchens des Reaktivfarbstoffes der Formel



welcher 8% Feststoff als Farbstoff und 3% Kochsalz (NaCl) enthielt, wurden in 1.5 kg von durch Ionenaustausch gereinigtem Wasser gelöst. Die erhaltene wässrige Lösung wurde durch Behandeln mit PBIL-Membranen (MTL-290, hergestellt von der Firma Teijin Engineering Co., Membranfläche 200 cm²) bei einem pH-Wert von 6,8 und einer Temperatur von 25 °C unter einem Druck von etwa 10 bis 30 bar (Membranbehandlung) vom Salz befreit und konzentriert. Durch Zugabe von 3 kg entionisiertem Wasser im Verlauf der Membranbehandlung wurde ein Abfluss von insgesamt 4,5 kg erhalten. Auf diese Weise wurden 500 g einer konzentrierten Lösung (A) des Reaktivfarbstoffes, enthaltend etwa 30% Trockensubstanz und 0,1% NaCl, erhalten. 50 g der so erhaltenen Konzentratlösung (A) wurden zu einer Lösung gegeben, die 44 g Wasser und 1 g Natriumpolyacrylat mit einem Zahlenmittel des Polymerisationsgrades von 25 enthielt, und gut gerührt.

Es wurde gefunden, dass das flüssige Mittel mit dem Reaktivfarbstoff bei einem pH-Wert von 7,5 auch nach Lagerung während drei Monaten bei Temperaturen von -5 bis 40 °C keinerlei nachteilige Veränderungen, wie spontane Zersetzung oder Kristallabscheidung, zeigte und dass sich auch eingefrorene Zubereitungen nach dem Auftauen vollständig lösen liessen, was alles auf eine hervorragende Alterungsbeständigkeit hindeutet.

Die Anteile des flüssigen, Reaktivfarbstoff enthaltenden Mittels waren wie folgt:

Reaktivfarbstoff	13%
(als trockener Feststoff)	
Natriumpolyacrylat	1%
NaCl	0,05%
Wasser etwa	86%.

Vergleichsbeispiel 1

Ein flüssiges Mittel mit Reaktivfarbstoff wurde in gleicher Weise wie in Beispiel 1 hergestellt mit der Abänderung, dass kein Natriumpolyacrylat zugegeben wurde. Das Mittel hatte einen pH-Wert von 6,7 und zeigte nach drei Monaten einen Farbstoffniederschlag, der sich nicht mehr vollständig auflösen liess.

Beispiel 2

70 Teile der in Beispiel 1 erhaltenen konzentrierten Lösung (A) wurden zu einer Lösung gegeben, die 1 Teil Lithiumpolyacrylat mit einem Zahlenmittel des Polymerisationsgrades von 25 sowie 19 Teilen entionisiertes Wasser und 10 Teile ε-Caprolactam enthielt, und gut gerührt. Das so erhaltene flüssige Mittel mit Reaktivfarbstoff hatte einen pH-Wert von 7,5 und zeigte selbst nach drei Monaten Lagerung bei Temperaturen von -5 bis 40 °C keinerlei nachteilige Veränderungen, wie Zersetzung und Niederschlagsbildung.

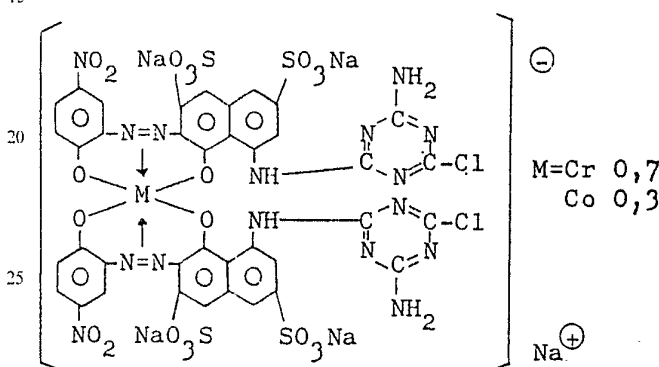
Das flüssige Mittel enthielt die folgenden Anteile:

Reaktivfarbstoff	18%
(als trockener Feststoff)	
Lithiumpolyacrylat	1%

NaCl	0,7%
ε-Caprolactam	10%
Wasser etwa	70%.

Beispiel 3

20 kg der Reaktionslösung aus der Synthese des Metallkomplex-Farbstoffes der Formel



enthaltend 10,0% Feststoff (Trockengew.) und 3% Kochsalz, wurden durch Behandlung mit Celluloseacetatmembran (hergestellt von der Firma UOP, Membranfläche 1,55 m²) entsalzen und konzentriert. Auf diese Weise wurde eine konzentrierte Lösung (B) in einer Menge von 4 kg (enthaltend den Reaktivfarbstoff) sowie 16 kg Abfluss erhalten. 80 Teile der Konzentratlösung (B) wurden zu einer Lösung gegeben, die 2 Teile Natriumpolyacrylat und 18 Teile entionisiertes Wasser enthielt, und dann gut durchmischt. Das erhaltene flüssige Mittel des Reaktivfarbstoffes war stabil und zeigte auch nach drei Monaten Lagerung bei Temperaturen von -5 bis 40 °C keine nachteiligen Veränderungen.

Das flüssige Mittel zeigte einen pH-Wert von 7,1 und enthielt die folgenden Komponenten:

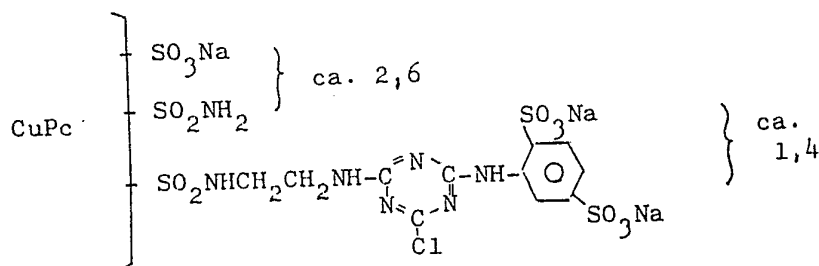
Reaktivfarbstoff	38%
(als trockener Feststoff)	
Natriumpolyacrylat	2%
NaCl	0,18%
Na ₂ SO ₄	0,17%
Wasser etwa	60%.

Vergleichsbeispiel 2

80 Teile der konzentrierten Lösung (B) des Reaktivfarbstoffes von Beispiel 3 wurden mit 20 Teilen Wasser verdünnt und gut durchmischt. Das erhaltene flüssige Mittel war nach drei Monaten Lagerung bei einer Temperatur von -5 bis 40 °C koaguliert und es wurde eine erhebliche Zersetzung der reaktiven Gruppe (-Cl) beobachtet.

Beispiel 4

Ein flüssiges Mittel mit Reaktivfarbstoff wurde durch Zugabe von 1 Teil Natriumpolyacrylat, das ein Zahlenmittel des Polymerisationsgrades von 25 aufwies, und 9 Teilen entionisiertem Wasser zu 90 Teilen der Reaktionslösung der Synthese des Reaktivfarbstoffes der Formel



die 18,0% Trockensubstanz und 3,8% Kochsalz enthält, hergestellt. Das Mittel war selbst nach drei Monaten Lagerung bei Temperaturen von -5 bis 40°C stabil und es wurde keine nachteilige Veränderung festgestellt.

Natriumpolymethacrylat	1%
NaCl	0,05%
Wasser	etwa 86%.

Das flüssige Mittel hatte folgende Zusammensetzung:

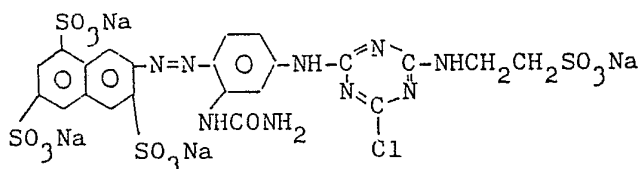
Reaktivfarbstoff (als trockener Feststoff)	16,2%
Natriumpolyacrylat	1,0%
NaCl	2,9%
Na ₂ SO ₄	0,5%
Wasser	etwa 80%.

Beispiel 5

Durch Verwendung von Natriumpolymethacrylat mit einem Zahlenmittel des Polymerisationsgrades von 25 anstelle des Natriumpolyacrylats von Beispiel 1 wurde ein flüssiges Mittel erhalten, das selbst nach drei Monaten Lagerung bei Temperaturen von -5 bis 40°C keine nachteiligen Veränderungen zeigte.

Dieses flüssige Mittel war wie folgt zusammengesetzt:

Reaktivfarbstoff (als trockener Feststoff)	13%
---	-----



erhalten, die 40% des Farbstoffes (als trockener Feststoff), 0,5% NaCl und 0,4% Na₂SO₄ enthält. 62 g der Konzentrationslösung wurden zu einer Lösung gegeben, die 34 g Wasser und 4 g Natriumpolyacrylat mit einem Zahlenmittel des Polymerisationsgrades von 25 enthielt, und die erhaltene Mischung gut vermischt. Das erhaltene flüssige Mittel mit dem Reaktivfarbstoff hatte einen pH-Wert von 8,0 und zeigte auch nach drei Monaten Lagerung bei Temperaturen von 0 bis 40°C keine nachteiligen Veränderungen, wie spontane Zersetzung, Farbstoffkristallisation.

Das Mittel hatte folgende Zusammensetzung:

Reaktivfarbstoff (als trockener Feststoff)	25%
Natriumpolyacrylat	4%
NaCl	0,3%
Na ₂ SO ₄	0,2%
Wasser	etwa 70%.

Vergleichsbeispiel 3

Es wurde ein flüssiges Mittel mit Reaktivfarbstoff in der in Beispiel 7 beschriebenen Weise mit der Abänderung hergestellt, dass kein Natriumpolyacrylat zugegeben wurde und der pH-Wert 7,0 betrug. Die Lagerung dieses Mittels wäh-

Beispiel 6

Nach der in Beispiel 1 beschriebenen Arbeitsweise wurde unter Verwendung von Natriumsalz eines Polyacrylsäure-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren mit einem Zahlenmittel des Polymerisationsgrades von 40 (anstelle des dort angegebenen Zusatzes, der ein Zahlenmittel des Polymerisationsgrades von 25 aufwies) ein flüssiges Mittel erhalten, das auch nach drei Monaten Lagerung bei Temperaturen von -5 bis 40°C keine nachteiligen Veränderungen zeigte.

Dieses flüssige Mittel hatte folgende Zusammensetzung:

Reaktivfarbstoff (als trockener Feststoff)	13%
Natriumsalz des Copolymers von Acrylsäure mit Maleinsäureanhydrid	1%
NaCl	0,05%
Wasser	etwa 86%.

Beispiel 7

In ähnlicher Weise wie in Beispiel 1 wurde eine konzentrierte Lösung des Reaktivfarbstoffes der Formel

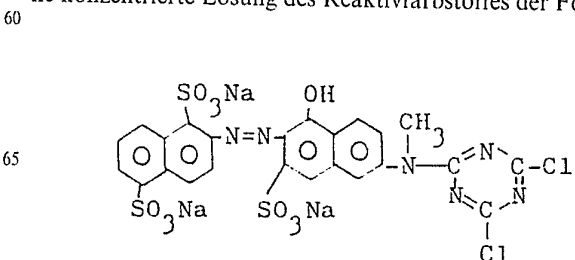
rend drei Monaten bei 0°C führte zu Niederschlag und die Lagerung bei 40°C führte zu einer 40%igen Zersetzung der reaktiven Gruppe ($-\text{Cl}$) des Farbstoffes.

Die Zusammensetzung des Mittels dieses Vergleichsbeispiels war wie folgt:

Reaktivfarbstoff (als trockener Feststoff)	25%
NaCl	0,3%
Na ₂ SO ₄	0,2%
Wasser	etwa 74%.

Beispiel 8

In ähnlicher Weise wie in Beispiel 1 beschrieben wurde eine konzentrierte Lösung des Reaktivfarbstoffes der Formel



erhalten, die 35% Farbstoff (als trockener Feststoff), 0,8% NaCl und 0,5% Na₂SO₄ enthielt. 57 g der erhaltenen konzentrierten Lösung wurden zu einer Lösung gegeben, die 39 g Wasser und 4 g Natriumpolyacrylat mit einem Zahlenmittel des Polymerisationsgrades von 25 enthielt, und gut durchmischt. Dieses flüssige Mittel mit dem Reaktivfarbstoff hatte einen pH-Wert von 7,8 und zeigte nach drei Monaten Lagerung bei 0 °C keine Kristallisation des Farbstoffes bzw. bei 40 °C eine Zersetzung von nur 8% der reaktiven Gruppen (-Cl) des Farbstoffes.

Die Anteile des Mittels waren wie folgt:

Reaktivfarbstoff (als trockener Feststoff)	20%
Natriumpolyacrylat	4%
NaCl	0,5%
Na ₂ SO ₄	0,3%
Wasser etwa	75%.

Vergleichsbeispiel 4

Ein flüssiges Mittel, das Reaktivfarbstoff aber kein Natriumpolyacrylat enthielt, wurde mit der konzentrierten Lösung des Reaktivfarbstoffes hergestellt, der in Beispiel 3 verwendet wurde und einen pH-Wert von 6,7 hatte. Nach drei Monaten Lagerung bei 0 °C war zwar keine Kristallisation

des Farbstoffes festzustellen, doch führte die Lagerung während dieser Zeitspanne bei 40 °C zu einer Zersetzung von 22% der reaktiven Gruppen (-Cl) des Farbstoffes. Das Mittel hatte folgende Zusammensetzung:

5	Reaktivfarbstoff (als trockener Feststoff)	20%
	NaCl	0,5%
	Na ₂ SO ₄	0,3%
10	Wasser etwa	79%.

Anwendungsbeispiel

Es wurde eine Druckpaste aus folgenden Komponenten hergestellt:

15	Flüssiges Mittel gemäss Beispiel 1	10 Teile
	5%ige wässrige Natriumalginate-Lösung	50 Teile
	Natriumhydrogencarbonat	2 Teile
	Harnstoff	5 Teile
20	Wasser	33 Teile.

Mit dieser Druckpaste wurde Baumwollgewebe bedruckt und 10 min. bei 102 °C gedämpft, was ein gelbgefärbtes bedrucktes Material ergab.