



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

① CH 658 667 A5

⑤ Int. Cl.⁴: C 09 B 67/02
C 09 B 67/06

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑳ Gesuchsnummer: 2188/84	㉗ Inhaber: CIBA-GEIGY AG, Basel
㉔ Anmeldungsdatum: 04.05.1984	
㉖ Patent erteilt: 28.11.1986	
㉙ Patentschrift veröffentlicht: 28.11.1986	㉚ Erfinder: Schneider, Dieter, Grenzach-Wyhlen (DE)

⑤④ **Verfahren zur Herstellung von Farbstoffgranulaten.**

⑤⑦ Beschrieben wird ein Verfahren zur Herstellung von Farbstoffgranulaten indem man Farbstoff, vorteilhaft wasserlöslich, Wasser und gegebenenfalls weitere Zusätze zusammen mit einem im Bereich von 40° bis 200 °C schmelzenden Polyäthylenglykol versetzt und die erhaltene Lösung oder Suspension im Sprühtrockner oder Wirbelbettrockner trocknet; man erhält Granulate die permanent staubfrei sind, sich rasch in einer wässrigen Färbeflotte lösen und während des Färbens keine Schaumbildung hervorrufen.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von Farbstoffgranulaten durch Anschlüssen und/oder Lösen von Farbstoff in Wasser und Trocknen der Suspension bzw. Lösung im Sprühtrockner oder Wirbelbettrockner, dadurch gekennzeichnet, dass man die Suspension oder Lösung vor der Trocknung mit einem im Bereich von 40° bis 200 °C schmelzenden Polyäthylenglykol versetzt.

2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Polyäthylenglykol mit einem Molgewicht von 1.000 bis 40.000 verwendet.

3. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man das Polyäthylenglykol in einer Menge von 10 bis 100 Gew.-% bezogen auf Farbstoff einsetzt.

4. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man wasserlösliche Farbstoffe granuliert.

5. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man kationische Farbstoffe granuliert.

6. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man zur Trocknung der Farbstofflösung bzw. -suspension einen Sprühtrockner verwendet.

7. Farbstoffgranulat erhalten nach dem Verfahren gemäss Anspruch 1.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Farbstoffgranulaten sowie die nach dem Verfahren hergestellten Granulate.

Granulate weisen gegenüber pulverförmigen Handelsformen eine Reihe von Vorteilen auf. So sind diese insbesondere staubarm bis staubfrei, haben ein hohes Schüttgewicht und bilden während der Lagerung keine Klumpen, sondern sind auch noch nach Jahren rieselfähig. Aufgrund dieser Vorteile haben Granulativverfahren inzwischen auch im Bereich der Farbstoffformulierung eine breite Anwendung gefunden. Wichtige Granulativverfahren sind z.B. die Sprüh- und Aufbaugranulierung oder auch die Schmelzgranulierung, sowie die Granulierung im Wirbelbett.

Mit der Entwicklung leistungsfähiger Sprüh- und Wirbelbettrockner konnte sich die Sprühgranulierung wie auch die Granulierung im Wirbelbett in den letzten Jahren in steigendem Mass gegenüber konventionellen Trocknungsverfahren durchsetzen. Vor allem die kontinuierliche Arbeitsweise, wie auch der hohe Produktdurchsatz sind die wesentlichen Vorteile dieser Trocknungsverfahren. Hinzu kommt, dass ein Granulat mit relativ enger Korngrösseverteilung erhalten wird, wobei sich die Grösse der Körner leicht steuern lässt. Nachteil dieser Verfahren, insbesondere der Sprühtrocknung, ist jedoch, dass vielfach ein nicht hinreichend abriebfestes, eher poröses Granulat entsteht, so dass sich während des Transports ein feiner Abrieb bildet, der sich bei der Anwendung derartiger Produkte in der Färberei als äusserst störend bemerkbar macht.

Um dem entgegenzuwirken und eine Staubbildung möglichst zu unterbinden, wird beispielsweise in der DE-OS 2 656 408 vorgeschlagen, dem Sprühschlurry ein Haftmittel und ein Entstäubungsmittel zuzusetzen, wobei letzteres auch auf das bereits getrocknete Produkt aufgesprüht werden kann. Als Staubbindemittel werden hier Tenside empfohlen, was dazu führt, dass die so formulierten Farbstoffe Färbeflotten ergeben, die zum Schäumen neigen. Auch die Anwendung von Staubbindemitteln auf Mineralölbasis brachte nicht den gewünschten Erfolg, da vielfach keine anhaltende Staubbindung erreicht werden konnte.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es somit, ein Verfahren zu entwickeln, wonach mittels Sprüh- bzw. Wirbelbettrocknung permanent staubgebundene Farbstoffgranu-

late erhalten werden, die sich rasch in der Färbeflotte lösen bzw. gut dispergierbar sind und während des Färbens keine Schaumbildung hervorrufen.

Erreicht wird dieses Ziel dadurch, dass man den wässrigen Farbstoffslurry, der gegebenenfalls noch weitere in Farbstoffformulierungen übliche Zusätze enthält, mit einem Polyäthylenglykol versetzt, dessen Schmelzpunkt im Bereich von 40° bis 200 °C liegt. Derartige Polyäthylenglykole werden im heissen Luftstrom des Trockners verflüssigt und bewirken ein Verkleben der Farbstoffpartikel während des Trocknungsvorganges, bzw. es entsteht eine Lösung oder Suspension des Farbstoffs in der Polyäthylenglykolschmelze, je nach Mengenverhältnis Farbstoff zu Polyäthylenglykol. Das Polyäthylenglykol wirkt demnach als Bindemittel bzw. polymere Matrix und ermöglicht so die Herstellung permanent staubgebundener rieselfähiger Granulate.

Gegenstand vorliegender Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung von Farbstoffgranulaten durch Anschlüssen und/oder lösen von Farbstoff und gegebenenfalls weiteren Zusätzen in Wasser und Trocknen der Suspension bzw. Lösung im Sprüh- oder Wirbelbettrockner, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man die Lösung oder Suspension vor der Trocknung mit einem im Bereich von 40° bis 200 °C schmelzenden Polyäthylenglykol versetzt.

Verwendet werden vor allem solche Polyäthylenglykole, die ein Molgewicht von 1.000 bis 40.000, insbesondere 1.500 bzw. 20.000 aufweisen.

Derartige Polyäthylenglykole schmelzen im Bereich von 40 bis 60 °C. Es versteht sich von selbst, dass bei temperaturempfindlichen Farbstoffen der Schmelzpunkt des verwendeten Polyäthylenglykols unterhalb der Zersetzungstemperatur des zu granulierenden Farbstoffs liegen muss.

Ein wesentliches Merkmal des vorliegenden Verfahrens ist, dass bereits mit relativ wenig Polyäthylenglykol stabile Granulate erhalten werden. Besonders bei niedrig schmelzenden kationischen Farbstoffen kommt man zum Teil mit weniger als 20 Gew.-% Polyäthylenglykol aus, bezogen auf Farbstoff. Vorteilhaft verwendet man auf 1 Teil Farbstoff 0,1 bis 1 Teil, insbesondere 0,3 bis 0,7 Teile Polyäthylenglykol.

Als Farbstoffe, worunter auch optische Aufheller zu verstehen sind, kommen in erster Linie wasserlösliche z.B. saure Farbstoffe in Betracht, wie Nitro-, Aminoketon-, Ketonimin-, Methin-, Nitrodiphenylamin-, Chinolin-, Aminonaphthochinon- oder Cumarinfarbstoffe und insbesondere Anthrachinon- und Azofarbstoffe, wie Monoazo- und Disazofarbstoffe.

Derartige Farbstoffe enthalten eine oder mehrere anionische wasserlöslichmachende Gruppen, wie z.B. eine Carbonsäure- oder insbesondere eine Sulfonsäuregruppe, und liegen im allgemeinen in ihrer Salzform vor, wie z.B. als Lithium-, Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalz.

Insbesondere eignet sich das vorliegende Verfahren zur Grauzierung wasserlöslicher kationischer Farbstoffe, bzw. optischer Aufheller, welche den verschiedensten chemischen Klassen angehören können.

Es handelt sich um Salze, beispielsweise Chloride, Sulfate, Methosulfate oder Oniumchloride oder Metallhalogenid- beispielsweise Tetrachlorozinkat-Salze von Azofarbstoffen, wie Monoazo-, Disazo- und Polyazofarbstoffen; ferner um Anthrachinonfarbstoffe, Phthalocyaninfarbstoffe, um Diarylmethan- und Triarylmethanfarbstoffe, um Methin-, Polymethin- und Azomethinfarbstoffe, um Thiazol-, Ketonimin-, Acridin-, Cyanin-, Nitro-, Chinolin-, Benzimidazol-, Xanthen-, Azin-, Oxazin-, Thiazin- und Triazenfarbstoffe, welche im Molekül mindestens ein quaternäres Stickstoffatom enthalten.

Neben wasserlöslichen Farbstoffen kommen auch in Wasser schwerlösliche bis unlösliche Farbstoffe in Frage. Kolori-

stisch gesehen handelt es sich hier beispielsweise um Schwefelfarbstoffe oder Pigmentfarbstoffe, vor allem jedoch um Dispersions und in erster Linie um Küpenfarbstoffe, die chemisch den verschiedensten Klassen angehören.

Bei den Dispersionsfarbstoffen handelt es sich beispielsweise um von Carbon- und/oder Sulfonsäuregruppen freie Nitro-, Aminoketon-, Ketonimin-, Methin-, Polymethin-, Diphenylamin-, Chinolin-, Benzimidazol-, Xanthen-, Oxazin-, Aminonaphthochinon oder Cumarinfarbstoffe und insbesondere um Anthrachinon- und Azofarbstoffe, wie Mono- oder Disazofarbstoffe. Bei den Küpenfarbstoffen handelt es sich um Farbstoffe, die in fester, dispergierter Form auf das Gewebe aufgebracht werden und nach dem Entwickeln wieder in wasserunlöslicher Form vorliegen.

Nach dem erfindungsgemässen Verfahren können neben Einzelfarbstoffen natürlich auch Farbstoffmischungen granuliert werden, wobei auch Kombinationen von in Wasser unlöslichen bzw. schwerlöslichen Farbstoffen mit wasserlöslichen Farbstoffen in Frage kommen, sofern die Granulate zum Färben von Mischgewebe z.B. aus Polyester/Baumwolle verwendet werden sollen.

Eingesetzt werden die Farbstoffe z.B. in Form des wasserfeuchten Presskuchens, der Syntheselösung oder -suspension, der Syntheseschmelze, als wasserhaltiges Öl oder auch als trockenes Pulver.

Je nach Wassergehalt des Farbstoffes benötigt man noch mehr oder weniger Wasser, um einen dünnflüssigen Sprühslurry herzustellen, der sich gut pumpen und problemlos versprühen lässt. Demnach wird der Farbstoff vor der Trocknung mit der nötigen Menge Wasser versetzt und in der so erhaltenen Lösung oder Suspension mit einem Feststoffanteil von 100 bis 700 g/l, die entsprechende Menge an Polyäthylenglykol gelöst. Natürlich kann auch eine wässrige Polyäthylenglykollösung vorgelegt und die entsprechende Menge an Farbstoff darin gelöst bzw. dispergiert werden. Dank der Verwendung von Polyäthylenglykol erhält man einen niederviskosen Sprühslurry, dessen Viskosität auch bei Temperaturänderungen nicht ansteigt, da das Polyäthylenglykol eine Rekristallisation des gelösten Farbstoffs wirksam verhindert. D.h. der erfindungsgewesentliche Polyäthylenglykolsatz bringt nicht nur Vorteile im Hinblick auf die Eigenschaften des hergestellten Granulats, sondern erleichtert darüberhinaus auch die Durchführung des Verfahrens und bringt so ein Mehr an Verfahrenssicherheit und Reproduzierbarkeit.

Häufig sind noch weitere Zusätze z.B. eine Coupagezugabe zum Sprühslurry erforderlich, um den Farbstoff auf Handelsstärke einzustellen. Diese Coupagemittel sollen die Eigenschaft haben, unter den vorgegebenen Bedingungen trocknungsfähig zu sein, ferner dürfen sie nicht mit dem Farbstoff in Wechselwirkung treten. Besonders bewährt haben sich Natriumchlorid, Kaliumsulfat, Natriumsulfat, Zuckerderivate, wie z.B. Dextrin; Knochenleim oder Ammoniumchlorid, bzw. Ammoniumsulfat, ferner anionische Dispergatoren, wie Ligninsulfonat oder Naphthalinsulfonsäure-Formaldehydkondensat.

Neben der Coupagezugabe kann die Farbstofflösung bzw. -suspension vor der Sprühtrocknung natürlich noch mit weiteren, in festen Formulierungen üblicherweise enthaltenen Zusätzen versetzt werden. In Frage kommen z.B. solche, welche die Wasserlöslichkeit, die Lösungsgeschwindigkeit und die Stabilität der Granulate verbessern, wie beispielsweise Nicotinsäure- oder Methacrylsäureamid; oder solche, die zur Einstellung eines optimalen pH-Wertes dienen, wie z.B. bei Zimmertemperatur feste organische Säuren, wie p-Toluolsulfonsäure, Maleinsäure und Monochloressigsäure; oder solche, die der Verbesserung der festen Form des Granulates dienen, wie hochdisperse Siliziumdioxide, Aluminiumoxide oder Mischoxide.

Zur Sprühtrocknung oder auch Zerstäubungstrocknung wird die Farbstofflösung bzw. -suspension (der Sprühslurry) über eine zur Erzeugung von Tropfen gewünschter Grösse geeignete Vorrichtung (z.B. Düse, Zertropfer, Schwinger oder rotierende Scheibe) in den Trockner eingegeben. Die Gaseingangstemperatur des Trockners liegt bei 110° bis 200 °C, die Gasausgangstemperatur bei 50° bis 150 °C, dabei bewegt sich das zerstäubte Trockengut zweckmässigerweise in Richtung der Trocknungsluft (Gleichstromführung).

Die Trocknung wird so gestaltet, dass die Produkttemperatur nicht über einen spezifischen kritischen Grenzwert steigt, oberhalb dessen das Granulat irreversible Veränderungen erleidet. Man erhält ein rieselfähiges Granulat mit hohem Schüttgewicht, das sich ohne Schwierigkeiten aus dem Trockner austragen und verpacken lässt.

Die Wirbelbett- oder Wirbelschichttrocknung kann beispielsweise in einer Anlage durchgeführt werden, wie sie in der DE-OS 2 231 445 beschrieben ist. Danach wird die hilfsmittelhaltige Farbstofflösung bzw. -suspension kontinuierlich auf ein Wirbelbett aus granuliertem Farbstoff gedüst. Das entstehende Granulat wird aus dem Wirbelbett unter anschliessender Trennung von Grob- und Feinanteil laufend abgezogen, wobei der Feinanteil und der Grobanteil, gegebenenfalls nach Zerkleinerung, in das Wirbelbett zurückgeführt werden.

Das Wirbelbett wird durch einen Gasstrom erzeugt, der vorzugsweise eine Eingangstemperatur von 70° bis 300 °C aufweist, wobei die Temperatur im Wirbelbett vorteilhaft 50 bis 200 °C beträgt.

Die Wirbelbett-Druckdifferenz (Δp) beträgt dabei vorzugsweise 0,5 bis 1,5 kPa und die Strömungsgeschwindigkeit 0,5 bis 3 m/sec.

Die Wirbelbett-Temperaturdifferenz (ΔT) liegt normalerweise im Bereich von 5 bis 15 °C. Die Leistung kann je nach Apparatur und Produkt entsprechend angepasst werden. Vorteilhaft wird eine Apparatur mit 2,5 m² Siebbodenfläche verwendet, die mit einer Leistung von 100 bis 400 Kilogramm kontinuierlichen Ausstoss an granuliertem Produkt pro Stunde gefahren wird. Die angegebene Leistung wird durch die entsprechenden Mengen an eingedüstem Farbstoffslurry erreicht.

Nach beiden Trocknungsverfahren erhält man ein staubfreies Granulat mit einer Korngrösse zwischen 0,04 und 1,00 mm, das sich auszeichnet durch eine enge Korngrösseverteilung, ein hohes Schüttgewicht, eine hohe mechanische Festigkeit; das Granulat ist freifliessend, verklumpt nicht, ist gut benetzbar und löst sich gut in warmem Wasser. Bei Transport und Lagerung bildet sich kein Staub.

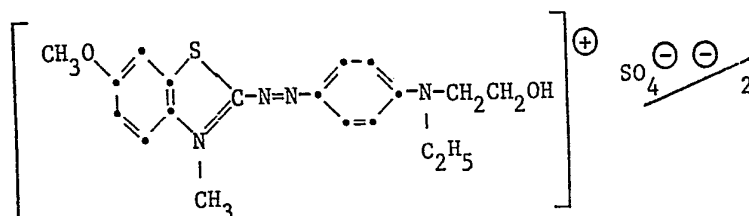
Von beiden Trocknungsverfahren ist im vorliegenden die Sprühtrocknung bevorzugt.

Die erfindungsgemässen Farbstoff-Granulate sind besonders geeignet zur Herstellung von wässrigen Färbeflotten und Druckpasten, welche zum Färben und Bedrucken der verschiedensten für die jeweilige Farbstoffklasse geeigneten Textilmaterialien verwendet werden können.

Das folgende Beispiel dient der Erläuterung der Erfindung; Teile bedeuten Gewichtsteile und Prozente Gewichtsprozente.

Beispiel

450 Teile Polyäthylenglykol mit einem Molgewicht von 5000–6000 und einem Schmelzpunkt von 55 °C werden bei Raumtemperatur in 1050 Teilen Wasser gelöst. In diese Lösung trägt man 714 Teile Farbstoffpresskuchen (Feststoffgehalt 70%) des kationischen Farbstoffs der Formel



ein.

Der Farbstoff wird in der Polyäthylenglykollösung suspendiert und die Suspension (Feststoffgehalt ca. 45%) anschliessend sprühgetrocknet. Die Trocknung erfolgt in einem mit einer Zerstäuberscheibe ausgerüsteten Sprühtrockner bei einer Luft Eintrittstemperatur von 140 °C und einer Luftaustrittstemperatur von 80 °C. Der Farbstoffslurry wird bei einem Druck von 2 bis 3 bar versprüht; der Durchsatz beträgt 180 bis 220 Teile/Stunde. Man erhält 1000 Teile Farbstoffgranulat mit einer Restfeuchte von 5%. Das Granulat ist praktisch staubfrei und erhält im nachfolgend angegebenen Staubtest die Note 4 bis 5. Das Granulat hat eine Heisswasserlöslichkeit von 120 g/l. Das Farbstoffgranulat ist in der Anwendung schaumfrei.

Das Staubverhalten wird anhand des folgenden Tests beurteilt:

Auf einen Metallzylinder von 500 ccm Inhalt wird ein Metalltrichter mit einem lichten Durchmesser von 10 cm und einem Rohr (lichter Durchmesser 15 mm) gesetzt, dessen unteres Rohrende bis zur 200 ccm-Grenze des Zylinders reicht. Auf der Höhe von 400 ccm des Zylinders wird ein gelochtes Papier-Rundfilter (Schleicher & Schuell LS14) befestigt, das

mit Wasser derart angefeuchtet ist, dass das Filterpapier nur mässig feucht, aber nicht triefend nass ist. Dann werden 10 g der zu prüfenden Substanz durch den Trichter rasch eingeschüttet, 3 Minuten gewartet, der Trichter herausgenommen und das Papierrundfilter durch Durchschneiden entfernt. Dieses Filterpapier wird dann mittels einer 5 wertigen Bewertungsskala wie folgt bewertet:

²⁰ Note 1 = stark stäubend, wenn Papierrundfilter stark getönt bis intensiv gefärbt ist;

Note 2 = erheblich stäubend, wenn Papierrundfilter schwach getönt ist;

²⁵ Note 3 = mässig stäubend, wenn sich auf dem Papierrundfilter viele Farbflecken, die sich teilweise berühren, befinden;

Note 4 = schwach stäubend, wenn sich auf dem Papierrundfilter Farbstofftupfen aber keine zusammenhängenden Farbflecken befinden;

³⁰ Note 5 = staubarm, wenn das Papierrundfilter eine kaum sichtbare Anfärbung sondern höchstens vereinzelte Farbstofftupfen aufweist.