

CH 675729 A5



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

CH 675729 A5
Int. Cl.⁵: **C 09 B 67/54**

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

PATENTSCHRIFT A5

②① Gesuchsnummer: 1927/88 ②② Anmeldungsdatum: 20.05.1988 ③① Priorität(en): 22.06.1987 US 065197 ②④ Patent erteilt: 31.10.1990 ④⑤ Patentschrift veröffentlicht: 31.10.1990	⑦③ Inhaber: Mobay Corporation, Pittsburgh/PA (US) ⑦② Erfinder: Morris, Susan M., Moncks Corners/SC (US) Ellis, Margaret D., Mt. Pleasant/SC (US) Thomas, Thomas J., Summerville/SC (US) ⑦④ Vertreter: E. Blum & Co., Zürich
--	--

⑤④ Verfahren zur Senkung des Halogenidionen-Gehalts eines basischen Farbstoffs.

⑤⑦ Zur Senkung des Halogenidgehaltes basischer Farbstoffe werden neutrale bis saure wässrige Formulierungen dieser Farbstoffe der Einwirkung eines anionischen Austauscher-Harzes ausgesetzt. Geeignete Techniken umfassen das Einrühren von Perlen des Harzes in die wässrige Formulierung und das Hindurchleiten der wässrigen Formulierung durch eine Ionenaustauscher-Säule.

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Senkung des Halogenidionen-Gehalts eines basischen Farbstoffs.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass man eine neutrale bis saure wässrige Formulierung des Farbstoffs mit einem anionischen Austauscher-Harz behandelt.

Die üblichen Methoden zur Herstellung basischer Farbstoffe können zu fertigen Formulierungen führen, die eine unerwünschte Korrosionswirkung gegenüber Metall-Komponenten der Geräte zur Farbstoff-Handhabung ausüben.

Insbesondere ist es typisch, Chloridionen als anionische Gegenionen zu diesen basischen Farbstoff-Molekülen einzusetzen und überschüssige Mengen an Chloriden, insbesondere Natriumchlorid, zur Isolierung des fertigen Farbstoffs aus seinem Synthesebad zu verwenden. Bei der Synthese des Farbstoffs ist es zweckmäßig, ihn in Lösung zu haben, jedoch muß er danach naturgemäß aus dem Reaktionsmedium, oft einer wäßrigen Lösung, isoliert werden. Eine gängige Arbeitsweise besteht darin, den Farbstoff durch Zusatz von Natriumchlorid aus der Lösung auszusalzen.

Insbesondere bei leicht wasserlöslichen Farbstoffen ist es schwierig, den Farbstoff von diesem Fällungsalz freizuwaschen. Das Salz kann Korrosionsprobleme verursachen, insbesondere bei Farbstoff-Formulierungen, die normalerweise sauer sind. Um beispielsweise hinreichend konzentrierte flüssige Zusammensetzungen zu erhalten, werden einige basische Farbstoffe, etwa Color Index Basic Blue 1, mit Eisessig formuliert. Es wurde beobachtet, daß solche sauren Formulierungen eine erhebliche Korrosion von Baustoffen verursachen, die gegen Chloridionen empfindlich sind, beispielsweise von nichtrostendem Stahl 316.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Senkung des Halogenidionen-Gehaltes neutraler bis saurer wäßriger Formulierungen basischer Farbstoffe durch Behandlung mit einem anionischen Ionenaustauscher-Harz. Die Kapazität und Menge des Austauscher-Harzes und die Einwirkungszeit sollten ausreichen, mindestens solche Halogenidmengen zu absorbieren, daß höchstens 30 Gew.-% Überschuß über die stöchiometrische Menge, die als Gegenion für das Farbstoff-Kation benötigt wird, zurückbleibt. Vorzugsweise wird der gesamte Überschuß absorbiert. Außerdem wird bevorzugt, die stöchiometrische Menge in der Formulierung zu belassen.

Unter basischen Farbstoffen werden solche mit kationischen Gruppen und/oder als saure Salze vorliegende Aminogruppen verstanden.

Bevorzugt wird die Behandlung wäßriger Formulierungen mit sauren pH-Werten, insbesondere bei pH 2-5. Die Farbstoffe liegen bevorzugt als Chloride vor.

Eine besonders interessante Klasse solcher Farbstoffe sind die Triarylmethane. Jedoch können auch Farbstoffe der Acridin-, Azin- und Azo-Reihe mit Vorteil gereinigt werden. Zu geeigneten Acridin-farbstoffen zählen Chrysanilin, Benzoflavin, Acridin-

dinorange R, Flaveosin, Brillantphosphin, Acriflavin und Proflavin. Zu geeigneten Azinfarbstoffen zählen Azine, Oxazine und Thiazine wie Safranin, Induline, Methylviolett, Meldolablauf, Nilblau A, Methylenblau und Methylengrün. Zu geeigneten Azo-farbstoffen zählen Chrysoidin Y und diejenigen der in der GB-PS 1 262 301 angegebenen ausführlichen Liste.

Die bevorzugte Klasse der Triarylmethane umfaßt sowohl die Triphenylmethane als auch die Diphenyl-naphthylmethane. Enthalten in diesen Gruppen sind die Diaminotriarylmethane der Malchitgrün-Reihe und die Triaminotriarylmethane der Fuchsin-Reihe. Enthalten in der letzteren Gruppe sind die Reihe para-Magenta, die phenylierten Fuch sine (Anilinblau-Farbstoffe) wie Sprit-Himmelblau und Spritblau, die alkylierten Fuch sine wie Methylgrün und Methylviolett B, Kristallviolett und die Viktoriablau-Farbstoffe wie Viktoriablau B. Enthalten in der erstgenannten Gruppe, die besonders bevorzugt ist, sind Malachitgrün selbst und die Patentblau-Farbstoffe wie Chromtürkisblau B und der besonders bevorzugte Farbstoff Color Index Basic Blue 1 (42025).

Die basischen Farbstoffe können mit jedem beliebigen Ionenaustauscher-Harz behandelt werden, das zur Absorption von Halogenidionen befähigt ist. Zu solchen Harzen gehören vor allem Anionenaustauscher-Harze auf der Basis wenigstens teilweise vernetzter Polymerer mit basischen oder kationischen Gruppen, insbesondere Ammoniumgruppen einschließlich quaternärer Ammoniumgruppen. Eine besonders bevorzugte Gruppe solcher Anionenaustauscher-Harze basiert auf dem Polymerisationsprodukt von Styrol und Divinylbenzol mit seitenständigen sekundären oder tertiären Amin- oder quaternären Ammoniumgruppen. Die präzise Beschaffenheit dieser Gruppen ist nicht kritisch für die vorliegende Erfindung, und sie können von schwach basisch bis stark basisch reichen. Soweit jedoch die Halogenidionen auch von den schwach basischen Harzen leicht absorbiert werden, wird bevorzugt, solche Harze auch einzusetzen und damit eine vorzeitige Erschöpfung der Harz-Kapazität durch Ionen schwächerer Affinität zu vermeiden, deren Entfernung nicht erforderlich ist, und auch die Gefahr einer lokalisierten Zone eines hohen pH-Wertes zu vermeiden, der eine nachteilige Wirkung auf das der Behandlung unterzogene Farbstoff-Molekül haben könnte. Die Kapazität des Ionenaustausch-Harzes ist ebenfalls nicht kritisch, wenngleich Harze mit Kapazitäten zwischen 1 und 2,2 Milliäquivalenten pro Milliliter zweckmäßig sind. Besonders geeignete, makroporöse anionische Austauscher-Harze werden in den US-PS 3 549 562, 3 637 535 und 3 716 482 gelehrt. Diese Harze werden durch Polymerisation von Styrol und Divinylbenzol in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels und nachfolgende Aminierung mit primären, sekundären oder tertiären Aminen, typischerweise auf dem Wege einer Halogenomethylierung mit solchen Mitteln wie Chloromethylmethylether und anschließende Halogen-Verdrängung, erhalten. Besonders bevorzugt unter diesen Harzen sind diejenigen, die durch primäre und se-

kundäre Amine substituiert sind und folglich schwach basisch sind.

Der basische Farbstoff kann mit einer beliebigen Menge des Ionenaustauscher-Harzes behandelt werden, jedoch wird bevorzugt, nicht mehr anzuwenden, als die Gesamtmenge der überschüssigen Halogenidionen zu absorbieren vermag und im wesentlichen die Gesamtmenge des Farbstoffes in der Form seines Halogenidsalzes beläßt. Ein Überschuß an Ionenaustauscher-Harz kann eingesetzt werden, jedoch kann dies eine Verminderung der Wasserlöslichkeit des Farbstoffes nach sich ziehen und in einigen Fällen die koloristischen Eigenschaften des Farbstoffs beeinträchtigen. Beispielsweise kann im Falle des Color Index Basic Blue 1 bei der Entfernung des Halogenidions, insbesondere des Chloridions, eine Reversion in die farblose Leukobase stattfinden. Es wird besonders bevorzugt, genügend Ionenaustauscher-Harz zu verwenden, um im wesentlichen die Gesamtmenge der überschüssigen Halogenidionen zu entfernen, obwohl jede signifikante Entfernung bereits Vorteile hinsichtlich einer erniedrigten korrodierenden Wirkung und einer verstärkten Wasserlöslichkeit mit sich bringt. Selbstverständlich ist es möglich, die Gesamtmenge oder einen beliebigen Teil derjenigen Halogenidionen zu entfernen, die mit den Farbstoff-Molekülen direkt verbunden sind, und anschließend andere Gegenionen verfügbar zu machen, vorausgesetzt, daß die zeitweilige Einwirkung eines wesentlich höheren pH-Wertes keine nachteilige Wirkung auf das Farbstoff-Molekül ausübt. Ein geeignetes Ersatz-Gegenion ist das Acetation.

Eine bevorzugte Technik besteht darin, den Gehalt des zu behandelnden basischen Farbstoffs an überschüssigen Halogenidionen zu bestimmen und dann die geeignete Menge Ionenaustauscher-Harz zu einem wäßrigen Bad dieses Farbstoffs hinzuzufügen. Eine geeignete Näherung für die Bestimmung der angemessenen Menge des Anionenaustauscher-Harzes besteht darin, anzunehmen, daß das Harz Halogenidionen bis zum Wert seiner Kapazitäts-Äquivalente entfernt. Sowohl die Behandlungsdauer als auch die Behandlungstemperatur hängen von dem speziellen eingesetzten Austauscher-Harz ab. Im Handel sind Anionenaustauscher-Harze erhältlich, die befriedigendes Gebrauchsverhalten zeigen, wenn sie etwa eine Stunde mit einem wäßrigen Bad des Farbstoffs verrührt werden.

Es ist auch möglich, ein wäßriges Bad des basischen Farbstoffs durch eine Ionenaustauscher-Säule hindurchzuleiten. Dabei besteht die Gefahr, daß der Farbstoff lokal dem Zustand eines höheren pH ausgesetzt wird und dadurch ein irreversibler Schaden verursacht wird. Bei einer solchen Verfahrensweise wird bevorzugt, daß die gesamte Kapazität der Säule dem Gehalt an überschüssigem Halogenid einer einzigen Charge des zu behandelnden Farbstoffs entspricht. Sobald die Charge vollständig behandelt worden ist, befindet sich damit der Halogenidgehalt auf dem angemessenen Wert, selbst wenn in einem früheren Verarbeitungsstadium der Halogenidgehalt eines Teils des durchlaufenden Materials zeitweilig unter den gewünschten Betrag abgesunken sein sollte.

Es kann zweckmäßig sein, den pH des behandelten Farbstoffs wieder auf denjenigen Wert einzustellen, den er vor der Behandlung hatte. Die Löslichkeit und andere Kenndaten vieler wäßriger flüssiger Formulierungen basischer Farbstoffe hängen vom pH der Formulierung ab. Typischerweise entfernen Anionenaustauscher-Harze Halogenidionen, indem sie sie gegen Hydroxylgruppen austauschen. Damit bewirkt die Behandlung der Farbstoff-Formulierung eine Zunahme ihres Gehalts an Hydroxylionen und demzufolge ihres pH-Wertes. Dieser Effekt läßt sich zweckmäßigerweise durch Zusatz einer angemessenen Menge Säure wie Eisessig kompensieren.

Die Verfahrensweisen gemäß der vorliegenden Erfindung können auf jede beliebige Menge der flüssigen Farbstoff-Formulierung angewandt werden. Sie sind jedoch besonders wertvoll, wenn sie auf Ansätze der technischen Größe angewandt werden. Es ist ein wichtiges Merkmal der vorliegenden Erfindung, daß diese Verfahrensweisen eine wirksame Senkung des Betrags des Halogenidionengehalts in Ansätzen von solcher Größe bewirken, ohne daß nachteilige Wirkungen auf irgendwelche anderen Eigenschaften des behandelten Materials eintreten. Oft lassen sich Arbeitsweisen, die im Laboratorium oder in Pilot-Anlagen gute Ergebnisse erbringen, aus einer Mannigfaltigkeit subtiler und manchmal nicht bestimmbarer Gründe nicht auf den größeren Maßstab der Produktionsqualitäten übertragen. Dies ist für die vorliegende Verfahrensweise nicht der Fall, und diese läßt sich leicht auf Chargen von mehr als 0,5 t, vorzugsweise von mehr als 2,5 t und besonders bevorzugt von mehr als 5 t, der flüssigen Farbstoff-Formulierung anwenden.

Ein hauptsächlicher Vorteil, der durch eine Senkung des Gehalts an Halogenidionen einer wäßrigen Formulierung eines kationischen Farbstoffs erzielt wird, ist die Verminderung seiner Neigung, Korrosion hervorzurufen. Dies ist von besonderer Bedeutung, falls die Formulierung in Geräten verwendet wird, die anfällig gegen einen Angriff durch Halogenidionen, insbesondere durch Chloridionen, sind. Ein gängiger Baustoff, der gegenüber einem solchen Angriff empfindlich ist, ist nichtrostender Stahl 316. Dieser Vorteil kann dadurch quantitativ dargestellt werden, daß man die Korrosionsrate in μm (bzw. mil = 25,4 μm) pro Jahr mittels wohleingeführter Tests mißt, etwa mittels des National Association of Corrosion Engineers Standard TM-01-69, Laboratory Corrosion Testing of Metal for the Process Industries. Im allgemeinen wird die Korrosionsrate in der Weise bestimmt, daß ein dünner kreisrunder oder rechteckiger Metall-Probekörper eine festgelegte Zeitspanne bei der vorweggenommenen Arbeitstemperatur, normalerweise bei Raumtemperatur (20°C), in die flüssige Formulierung des Farbstoffs getaucht und danach der Gewichtsverlust der Probe ermittelt wird. Signifikante Vorteile in bezug auf diese Korrosionsrate lassen sich durch die Senkung des Gehalts an überschüssigen Halogenidionen erzielen.

Die Entfernung von weniger als dem gesamten Überschuß an Halogenidionen hat einen meßbaren

Effekt auf die Korrosionsrate. Eine Senkung des Gehalts an überschüssigen Halogenidionen auf 30 Gew.-% über dem Betrag, der benötigt wird, um als Gegenion für das Farbstoff-Molekül zu fungieren, ergibt eine wesentliche Verbesserung der Korrosionsrate. Weitere Verbesserungen werden beobachtet, wenn dieser Gehalt an überschüssigem Halogenid weiter verringert wird. Eine Erniedrigung auf einen Überschuß von 22 Gew.-% oder weniger resultiert für nichtrostenden Stahl 316 in einer Korrosionsrate von weniger als 5,1 µm (2 mil) pro Jahr. Beispielsweise hat Color Index Basic Blue 1 ein Molekulargewicht von 399, wovon 8,9% auf das Chloridion entfallen. Eine typische Formulierung enthält 36 Gew.-% Farbstoff, so daß der stöchiometrische Chloridionengehalt 3,2 Gew.-% beträgt. Eine wesentliche Verbesserung der Korrosionsrate wird bei einem Chloridionengehalt von 4,2 Gew.-% beobachtet, wobei weitere Verbesserungen bei 3,9 Gew.-% und weniger offenbar werden.

Beispiel 1

200 g einer Formulierung von Color Index Basic Blue 1, die 72,6 g Farbstoff in Wasser und Essigsäure enthielt, wurde mit 30 g Perlen des Ionenaustauschers LEWATIT MP 62 mit einer theoretischen Austauschkapazität von etwa 1,75 mmol/g vermischt und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Farbstoff-Formulierung hatte einen Chloridionengehalt von 4,4 Gew.-%. Das Ionenaustauscher-Harz ist ein makroporöses Styrol-Divinylbenzol-Polymerisationsprodukt mit seitenständigen tertiären Amingruppen mit einer Dichte von 1,03 g/ml, einem Wassergehalt zwischen etwa 45 und 55 Gew.-% Wasser, einer Perlengröße im Bereich zwischen etwa 0,3 und 1,25 mm und einer mittleren Perlengröße von 0,41 mm. Die Farbstoff-Formulierung wurde von den Perlen des Ionenaustauscher-Harzes durch Filtration getrennt. Die behandelte Farbstoff-Formulierung hatte einen Chloridionengehalt von 3,0 Gew.-%. Der pH wurde mit Essigsäure auf etwa 3,15, gemessen bei einer 10 %igen Stärke in Wasser, eingestellt.

Die korrodierende Wirkung der Formulierung auf nichtrostendem Stahl 316 wurde getestet mit einem Probekörper von 50,8 mm × 25,4 mm × 1,59 mm (2" × 1" × 1/16") während eines Testzeitraums von 48 h bei 55°C gemäß dem Standard TM-01-69 der National Association of Corrosion Engineers. Die Korrosionsrate betrug 28 µm/a (1,1 mils pro Jahr), wohingegen diejenige der unbehandelten Formulierung 251 µm/a (9,9 mils pro Jahr) betrug.

Beispiel 2

Die Arbeitsweise von Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch mit der Abweichung, daß die Zeitspanne des Rührers mit den Perlen des Ionenaustauscher-Harzes auf 5,5 h erhöht wurde. Der Chloridionengehalt betrug 3 Gew.-%, und die Korrosionsrate betrug 25,4 µm/a (1,0 mils pro Jahr).

Beispiel 3

Die Arbeitsweise von Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch mit der Abweichung, daß die Mischung der Farbstoff-Formulierung und der Perlen des Ionenaustauscher-Harzes auf 38°C erhitzt, 1 h auf dieser Temperatur gehalten und dann weitere 2,5 h gerührt wurde, während man sie abkühlen ließ. Der Chloridionengehalt betrug 3,0 Gew.-%, und die Korrosionsrate betrug 33 µm/a (1,3 mils pro Jahr).

Beispiel 4

Die Arbeitsweise von Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch mit der Abweichung, daß der Formulierung 3,6 g Eisessig zugesetzt wurden, bevor sie mit dem Ionenaustauscher-Harz vermischt wurde. Der Chloridionengehalt betrug 2,9 Gew.-%, und die Korrosionsrate betrug 24,6 µm/a (0,97 mils pro Jahr).

Beispiel 5

Die Arbeitsweise von Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch mit der Abweichung, daß nur 20 g der Perlen des Ionenaustauscher-Harzes verwendet wurden und der behandelten geklärten Farbstoff-Formulierung 1,5 g Eisessig zugesetzt wurden. Der Chloridionengehalt betrug 3,4 Gew.-%, und die Korrosionsrate betrug 33 µm/a (1,3 mils pro Jahr).

Beispiel 6

Die Arbeitsweise von Beispiel 1 wurde im wesentlichen wiederholt, jedoch mit der Abweichung, daß nur 100 g der Farbstoff-Formulierung und 5 g der Perlen des Ionenaustauscher-Harzes verwendet wurden. Der Chloridionengehalt betrug 3,9 Gew.-%, und die Korrosionsrate betrug 34,5 µm/a (1,36 mils pro Jahr).

Beispiel 7

Die Arbeitsweise von Beispiel 1 wurde im wesentlichen wiederholt, jedoch mit der Abweichung, daß nur 5 g der Perlen des Ionenaustauscher-Harzes mit 200 g der Farbstoff-Formulierung verwendet wurden. Der Chloridionengehalt betrug 4,2 Gew.-%, und die Korrosionsrate betrug 48,3 µm/a (1,9 mils pro Jahr).

Beispiel 8

Eine Partie 5443 kg einer Farbstoff-Formulierung aus Wasser, Essigsäure und 36,3 Gew.-% Color Index Basic Blue 1 wurde 1 h mit 272 kg der Perlen des in Beispiel 1 beschriebenen anionischen Austauscher-Harzes gerührt. Die Farbstoff-Formulierung wurde dann filtriert, um die Ionenaustauscher-Harz-Perlen zu entfernen. Die spektrale Stärke wurde auf die Standard-Spektralstärke durch Zusatz von etwa 27,2 kg Eisessig eingestellt. Der Chloridionengehalt war von 4,4 Gew.-% auf 3,8 Gew.-% gesenkt worden, und die Korrosionsrate betrug 43,2 µm/a (1,9 mils pro Jahr).

Beispiel 9

500 g der Farbstoff-Formulierung des Beispiels 1 wurden mittels Hindurchleiten durch eine senkrechte Ionenaustauscher-Säule behandelt. Die Säule hatte einen Durchmesser von 2,54 cm (1 inch) und war bis zu einer Höhe von 32,0675 cm mit 100 g des in Beispiel 1 beschriebenen anionischen Austauscher-Harzes gefüllt. Die Farbstoff-Formulierung wurde von oben nach unten mit einer Geschwindigkeit von 25,7 ml/min durch die Säule gepumpt, was eine mittlere Verweilzeit von etwa 4,6 min ergab. Der Chloridionengehalt wurde von 4,4 Gew.-% auf 3,0 Gew.-% gesenkt. Beim Test waren 104 Teile des Farbstoffs gleich 100 Teilen Standard, und der Farbstoff war bei einer Stärke von 1% eine Spur leicht grün und eine Spur leicht trübe. Sein Verbrauch war gleich dem des Standards.

Beispiel 10

Beispiel 9 wurde wiederholt, jedoch mit der Abweichung, daß die Säule nur bis zu einer Höhe von 24,8 cm mit 77,4 g des anionischen Austauscher-Harzes gefüllt wurde und die Durchflußgeschwindigkeit etwa 38 ml/min betrug, was eine mittlere Verweilzeit von etwa 3,3 min ergab. Der Chloridionengehalt wurde von 4,4 Gew.-% auf 3,2 Gew.-% gesenkt, und die Korrosionsrate betrug 37,8 µm/a (1,49 mils pro Jahr).

Beispiel 11

Beispiel 9 wurde wiederholt, jedoch mit der Abweichung, daß die Säule nur bis zu einer Höhe von 16,5 cm (6,55 inches) mit 50,2 g des anionischen Austauscher-Harzes gefüllt wurde und die Durchflußgeschwindigkeit etwa 58,5 ml/min betrug, was eine Verweilzeit von etwa 1,4 min ergab. Der Chloridionengehalt wurde von 4,4 Gew.-% auf 3,6 Gew.-% gesenkt, und die Korrosionsrate betrug 35,6 µm/a (1,4 mils pro Jahr).

Beispiel 12

Die Arbeitsweise von Beispiel 9 wurde wiederholt, jedoch mit der Abweichung, daß die Säule bis zu einer Höhe von 8,26 cm mit 25,9 g des anionischen Austauscher-Harzes gefüllt wurde und die Durchflußgeschwindigkeit etwa 82,5 ml/min betrug, was eine Verweilzeit von etwa 0,5 min ergab. Der Chloridionengehalt wurde von 4,4 Gew.-% auf 3,9 Gew.-% gesenkt, und die Korrosionsrate betrug 46,0 µm/a (1,81 mils pro Jahr).

Patentansprüche

1. Verfahren zur Senkung des Halogenidionen-Gehalts eines basischen Farbstoffs, dadurch gekennzeichnet, daß man eine neutrale bis saure wäßrige Formulierung des Farbstoffs mit einem anionischen Austauscher-Harz behandelt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Halogenidion ein Chloridion ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch

gekennzeichnet, daß der basische Farbstoff ein Triarylmethan-Farbstoff ist.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Kapazität und die Menge des Austauscher-Harzes und die Einwirkungszeit ausreichen, um den Halogenidionen-Gehalt der Farbstoff-Formulierung auf einen Wert von höchstens 30 Gew.-% Überschuß über diejenige stöchiometrische Menge, die als Gegenion für den basischen Farbstoffrest benötigt wird, zu senken.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Anionenaustauscher-Harz ein makroporöses Polymerisationsprodukt von Styrol und Divinylbenzol mit seitenständigen primären, sekundären und/oder tertiären Aminogruppen ist.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Austauscher-Harz eine Kapazität zwischen 1 und 2,2 Milliäquivalenten pro Milliliter hat und schwach basisch ist.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Farbstoff Color Index Basic Blue 1 ist.

8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das anionische Austauscher-Harz mit der Farbstoff-Formulierung gerührt und danach durch Filtration entfernt wird.

9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Farbstoff-Formulierung durch ein begrenztes Bett des anionischen Austauscher-Harzes geleitet wird.