DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

(12) **Wirtschaftspatent**

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) **DD** (11) **226 897 A1**

4(51) **C 09 B 67/36**

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

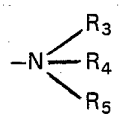
In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 09 B / 266 598 0	(22)	24.08.84	(44)	04.09.85

(71) VEB Chemiekombinat Bitterfeld, 4400 Bitterfeld, Zörbiger Straße, DD
(72) Noack, Horst, Dipl.-Chem.; Köth, Renate; Mahnhardt, Georg, Dipl.-Chem.; Woche, Gerhard, Dipl.-Chem.; Eversmeier, Gerhard, Dipl.-Chem.; Müller, Wolfgang, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Hartmann, Hans-Jürgen, Dipl.-Ing., DD

(54) Präparationen basischer Azofarbstoffe und Verfahren zu ihrer Herstellung

(57) Die Erfindung betrifft Präparationen basischer Farbstoffe der Formel I, wobei R_1 = niedriges Alkyl C_1–C_4 und R_2 = quarternäre Ammoniumgruppe



R_3, R_4, R_5 = niedere Alkylreste C_1–C_4, die gleich oder verschieden sein können oder wobei R_2 = Pyridiniumrest x^- = Cl^-, CH_3SO_4, SO_4^{2-} /2 darstellen und Verfahren zu ihrer Herstellung. Die Präparationen werden durch Zerstäubungstrocknung wässriger Farbstoffsuspensionen erhalten, die 10 bis 30 GEW-% des Farbstoffes, 5 bis 40 GEW-4 Alkali- und/oder Erdkalisalze starker anorganischer und/oder starker organischer Säuren und 1 bis 15 GEW-% einer wässrigen Suspension aus Pentaerythrit, Dipentaerythrit und gegebenenfalls einem Harnstoff-Formaldehydkondensationsprodukt, enthalten. Formel I

ISSN 0433-6461

10 Seiten

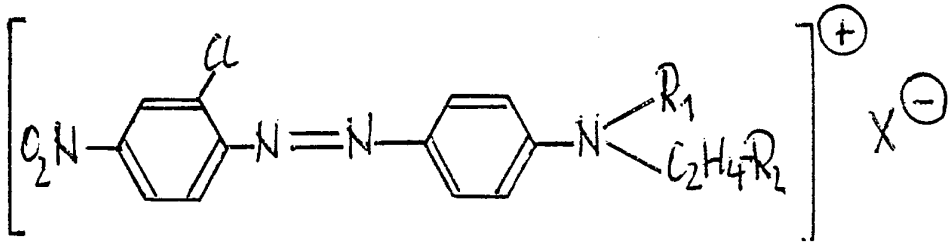
VEB CHEMIEKOMBINAT BITTERFELD

Bitterfeld, 14. 8. 1984
2621

Präparationen basischer Azofarbstoffe und Verfahren zu ihrer Herstellung

Anwendungsgebiet der Erfindung

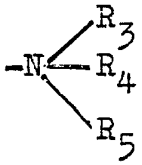
Die Erfindung betrifft zerstäubungsgetrocknete Präparationen basischer Azofarbstoffe der Formel



I

wobei R_1 = niedriges Alkyl C_1 - C_4

und R_2 = quarternäre Ammoniumgruppe



R_3,R_4,R_5 = niedere Alkylreste C_1 - C_4, die gleich oder verschieden sein können

oder wobei R_2 = Pyridiniumrest

x^- = Cl^-, CH_3SO_4, SO_4^{2-} /2

darstellen und ein Verfahren zu ihrer Herstellung.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, daß basische Farbstoffe im Vakuumtrockenschrank und im Vakuumschaufeltrockner getrocknet werden können. Besondere technologische Schwierigkeiten ergeben sich bei der Trocknung von Farbstoffen der Formel I im Vakuumschaufeltrockner.

Die auftretenden Probleme sind dadurch gekennzeichnet, daß diese Farbstoffe während des ca. 24-stündigen Trocknungsverlaufes an der Trocknerwandung sowie an den -schaufeln anbacken und zu Verkrustungen führen. Die Farbstoffe fallen folglich in einer sehr uneinheitlichen Form und teils in groben, harten Stücken an. In dieser Form sind diese Farbstoffe nur sehr schwer zu zerkleinern und führen bei der anschließenden Mahlung häufig zu Verstopfungen der Mühlen. In solchen Fällen werden durch den Mahlprozeß Farbstoffe mit hoher Korngröße erhalten, die schlecht benetzbar sind sowie schlechte Löseverhalten aufweisen. Außerdem sind die derart erhaltenen Farbstoffe stark stäubend.

Die lange Verweilzeit der Farbstoffe im Trockner führt aufgrund der sauren Isolierung der zu trocknenden Farbstoffpaste zu Korrosionsschäden, welches eine begrenzte Haltbarkeit des Trockners zur Folge hat.

In der DE-OS 24 59 895 wird nunmehr ein Verfahren zur Herstellung zerstäubungsgetrockneter basischer Farbstoffe beschrieben, das die Nachteile der Trocknung im Vakuumschaufeltrockner nicht mehr aufweist. Nach diesem Verfahren wird die wässrige Suspension eines kristallinen, basischen Farbstoffes mit einem die Suspension stabilisierenden und die kristalline Modifikation erhaltenden Zusatzes mittels eines gekühlten Zerstäubungsorganes zerstäubt.

Die Trocknung erfolgt bei Lufteintrittstemperaturen zwischen 150 bis 200 °C und einer Luftaustrittstemperatur von 70 °C sowie einer Temperatur der Zerstäubungsscheibe von 40 °C.

Die Kühlung der Zerstäubungsscheibe ist hierbei unbedingte Voraussetzung, um ein Schmelzen des Farbstoffes zu verhindern und ein in der Praxis gebrauchsfähiges Handelsprodukt zu erhalten.

Nach CH-PS 603 767 ist die Trocknung von basischen Farbstoffen auf dem Zerstäubungstrockner auch ohne den Einsatz eines gekühlten Zerstäubungsorganes möglich, wenn der wäßrigen Farbstoffsuspension ca. 10 bis 90 % Dextrin bezogen auf das Trockengewicht hinzugesetzt werden. Vorteilhaft für dieses Trocknungsverfahren ist die Anwesenheit eines Elektrolyten und/oder Dispergators. Die hierbei verwendeten Elektrolyte sind neben wasserlöslichen Salzen starker anorganischer Säuren die Borsäurekomplexe von Polyalkoholen.

Als Dispergatoren werden nichtionogene Produkte auf Basis von Polyglykolethern verwendet.
Obwohl auf diese Weise die Farbstoffe in der für den Anwender gebräuchlichen Handelsform erhalten werden, führt die unbedingte Verwendung des Dextrins zu einem großen Sicherheitsrisiko für das Verfahren aufgrund der hohen Staubexplosionsgefährdung. Außerdem kommen hierbei sehr kostspielige Hilfsmittel zur Anwendung, wie sie die Borsäurekomplexe darstellen.

Zur Herstellung von zerstäubungsgetrockneten basischen Farbstoffen wird gemäß DE-OS 26 56 408 den Farbstoffsuspensionen außer Elektrolyten wie z. B. den Alkalimetallsalzen starker anorganischer Säuren, ein Haftmittel und ein Entstäubungsmittel zugesetzt.
Als Haftmittel werden hierbei Polyhydroxyverbindungen genannt, welche mindestens fünf aber meistens mehr Hydroxylgruppen pro Molekül enthalten müssen, wobei die Einsatzmengen ca. 10 bis 50 GEW-%, bezogen auf das trockene Endprodukt, betragen.

Mit der Verwendung zusätzlicher Haftmittel soll die Staubbindewirkung der Staubbindemittel erhöht und verbessert werden.

Die bekannten Verfahren für die Zerstäubungstrocknung basischer Farbstoffe haben für den Produzenten eine geringe Effektivität und erfordern einen hohen technischen und technologischen Aufwand. So sind zusätzliche technische Aufwendungen für die spezielle Ausrüstung der Zerstäubungsaggregate mit gekühlten Zerstäubungsorganen notwendig.
Außerdem ist bei den bekannten Präparationen die Trocknung im Zerstäubungstrockner mit einem erheblichen Gefahrenrisiko verbunden, zu dessen Vermeidung zusätzliche Sicherheitsmaßnahmen erforderlich sind.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung sind neue Präparationen, die zur gefahrlosen Zerstäubungstrocknung von basischen Farbstoffen ohne hohen technischen Aufwand geeignet sind.

Wesen der Erfindung

In Verfolgung dieses Zieles bestand die Aufgabe, von basischen Farbstoffen der Formel I Präparationen herzustellen, die für die Zerstäubungstrocknung geeignet sind.
Der Zielstellung entsprechende zerstäubungsgetrocknete basische Farbstoffe der Formel I werden erhalten, wenn der zur Zerstäubungstrocknung vorgesehenen Farbstoffsuspension außer Elektrolyten, vorzugsweise Alkali- und Erdalkalisalzen starker anorganischer oder organischer Säuren, noch ein Gemisch aus Pentaerythrit, Dipentaerythrit und gegebenenfalls einem Harnstoff-Formaldehydkondensationsprodukt, vorzugsweise als wässrige Suspension der folgenden Zusammensetzung:
8 bis 15 % Pentaerythrit, 4 bis 10 % Dipentaerythrit und gegebenenfalls 0 bis 20 % eines Harnstoff-Formaldehydkondensationsproduktes zugesetzt werden.

Von besonderem Vorteil ist ein Elektrolytanteil von 5 bis 40 % in der Farbstoffsuspension sowie der Zusatz von ca. 1 bis 15 % obiger Suspension, die Pentaerythrit, Dipentaerythrit und gegebenenfalls ein Harnstoff-Formaldehydkondensat enthält. Die Trocknung erfolgt auf einem handelsüblichen Zerstäubungstrockner ohne besondere Zusatzeinrichtungen bei Lufteintrittstemperaturen von 180 °C bis 200 °C und Luftaustrittstemperaturen von 80 °C bis 100 °C.

In überraschender Weise wurde gefunden, daß mit dem erfindungsgemäßen Verfahren die Herstellung zerstäubungsgetrockneter Farbstoffe der Formel I mit hohen Gebrauchswerteigenschaften, insbesondere mit sehr guter Benetzbarkeit und hoher Löslichkeit in Wasser, erfolgen kann. Sofern erforderlich, können den Präparationen in bekannter Weise übliche Staubbindemittel zugesetzt werden.

Im Gegensatz zu der in der DE-OS 24 59 895 beschriebenen Verfahrensweise ist es mit dem erfindungsgemäßen Verfahren möglich, auf herkömmlichen Zerstäubungstrocknern, die keine zusätzliche Kühlvorrichtungen besitzen, zerstäubungsgetrocknete basische Farbstoffe der Formel I herzustellen.

Im Vergleich zum Verfahren der CH-PS 603 767 ist bei dem erfindungsgemäßen Verfahren der Zusatz von Dextrin nicht mehr erforderlich. Dies war in keiner Weise vorauszusehen, da der Einsatz des Dextrins bei der Trocknung in Zerstäubungstrocknern ohne Kühlvorrichtung als unbedingt notwendig angesehen wurde.

Neben den üblichen Vorteilen der Zerstäubungstrocknung ergeben sich für die erfindungsgemäßen Präparationen folgende weitere Vorteile:

1. Vermindertes Gefahrenrisiko beim Produzenten und verbesserte Arbeitsbedingungen beim Anwender.
2. Das Verfahren ergibt mit billigen und leicht zugänglichen Hilfsmitteln qualitativ hochwertige basische Farbstoffe mit sehr guter Benetzbarkeit und hervorragender Löslichkeit.

Ausführungsbeispiele

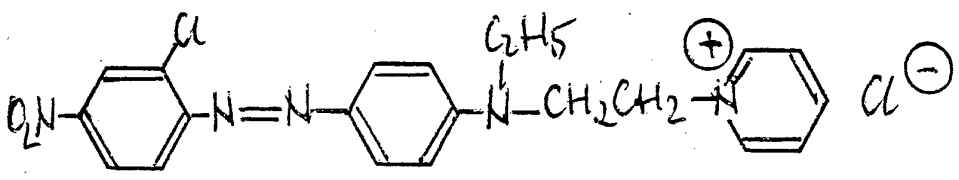
Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern ohne sie darauf zu beschränken.

Beispiel 1

350 Teile des feuchten Preßkuchens (Feststoffgehalt ca. 50 %) des Farbstoffes Basic Red 18 werden in die Lösung von 100 Teilen Natriumsulfat (wasserfrei) in 800 Teilen Wasser eingetragen und bei Raumtemperatur ca. 4 Stunden verrührt.
Der erhaltenen Farbstoffsuspension werden nun 35 Teile der wäßrigen Suspension, bestehend aus 10 % Pentaerythrit, 5 % Dipentaerythrit, 17 % Harnstoff-Formaldehyd-Kondensationsprodukt und 2 % Calciumsulfat hinzugesetzt und ca. 30 Minuten verrührt. Die Farbstoffsuspension wird anschließend in einem Zerstäubungstrockner bei einer Lufteintrittstemperatur von 180 °C und einer Luftaustrittstemperatur bei 80 °C getrocknet. Man erhält die zerstäubungsgetrocknete hochkonzentrierte Handelsform des Farbstoffs.
Durch Zusatz eines Staubbindemittels zur Farbstoffsuspension vor der Trocknung im Zerstäubungstrockner wird die staubarme Präparation des Farbstoffs erhalten.

Beispiel 2

In eine Lösung von 100 Teilen Natriumsulfat in 1000 Teilen Wasser werden 450 Teile der feuchten Paste (Feststoffgehalt ca. 50 %) des Farbstoffes der Formel



eingetragen und ca. 3 Stunden bei Raumtemperatur verrührt.

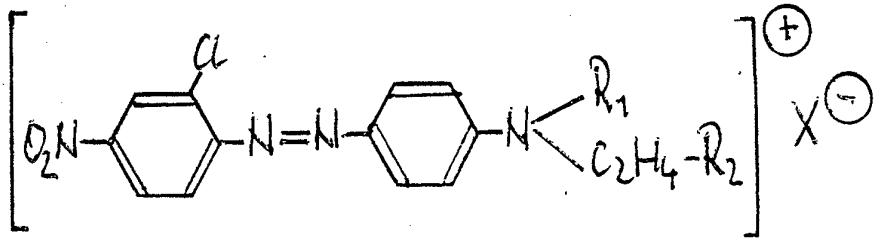
Anschließend werden 40 Teile der wässrigen Suspension, bestehend aus 10 % Pentaerythrit, 5 % Dipentaerythrit, 17 % Harnstoff-Formaldehyd-Kondensationsprodukt und 2 % Calciumsulfat, hinzugesetzt und 30 Minuten gerührt. Danach wird im Zerstäubungstrockner bei einer Lufteintrittstemperatur von 180 °C und einer Luftaustrittstemperatur bei 80 °C getrocknet. Man erhält die konzentrierte Handelsform des zerstäubungsgetrockneten Farbstoffs.

Beispiel 3

350 Teile des feuchten Preßkuchens (Feststoffgehalt ca. 50 %) des Farbstoffs Basic Red 18 werden in die Lösung von 100 Teilen Natriumsulfat in 800 Teilen Wasser bei Raumtemperatur eingetragen und 4 Stunden gerührt. Anschließend werden 40 Teile der wässrigen Lösung, bestehend aus 12,5 % Pentaerythrit, 6 % Dipentaerythrit und 2 % Calciumsulfat hinzugesetzt, und ca. 30 Minuten verrührt.
Die Farbstoffsuspension wird im Zerstäubungstrockner bei einer Lufteintrittstemperatur von 180 °C und einer Luftaustrittstemperatur von 80 °C getrocknet.

Erfindungsanspruch

1. Präparationen basischer Azofarbstoffe der allgemeinen Formel



(I)

gekennzeichnet dadurch, daß sie, bezogen auf wasserfreie Präparation,

40	bis 74	GEW-%	eines Farbstoffs der Formel I
25	bis 45	GEW-%	mindestens eines Alkali- und/oder Erdalkalisalzes starker organischer und/oder anorganischer Säuren
0,5	bis 10	GEW-%	Pentaerythrit
0,4	bis 5	GEW-%	Dipentaerythrit
gegebenenfalls	bis 5	GEW-%	eines Harnstoff-Formaldehyd-Kondensates
und gegebenenfalls	bis 3	GEW-%	eines Staubbindemittels

enthalten.

2. Verfahren zur Herstellung der Präparationen gemäß Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß eine wäßrige Farbstoffsuspension, die 10 bis 30 GEW-% Farbstoff der Formel I, 5 bis 40 GEW-% Alkali- und/oder Erdalkalisalze starker organischer und/oder anorganischer Säuren und 2 bis 20 GEW-% einer Suspension, bestehend aus 8 bis 15 GEW-% Pentaerythrit, 4 bis 10 GEW-% Dipentaerythrit und gegebenenfalls bis 20 GEW-% eines Harnstoff-Formaldehydkondensationsproduktes, gegebenenfalls bis 6 GEW-% eines Staubbindemittels und ad 100 GEW-% Wasser enthält, auf herkömlichen Zerstäubungstrocknern versprüht wird.