



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.³: C 09 B 67/40

Patentgesuch für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **AUSLEGESCHRIFT** A3

⑪ **632 888 G**

②① Gesuchsnummer: 1005/77

②② Anmeldungsdatum: 27.01.1977

③③ Priorität(en): 28.01.1976 GB 3282/76

④② Gesuch
bekanntgemacht: 15.11.1982

④④ Auslegeschrift
veröffentlicht: 15.11.1982

⑦① Patentbewerber:
Imperial Chemical Industries Limited, London
SW1 (GB)

⑦② Erfinder:
Derrick Clifford Dobson, Manchester/Lancs
(GB)
Leslie Arthur Mather, Manchester/Lancs (GB)
James Frederick Stansfield, Manchester/Lancs
(GB)

⑦④ Vertreter:
A. Braun, Braun, Hérítier, Eschmann AG,
Patentanwälte, Basel

⑤⑥ Recherchenbericht siehe Rückseite

⑤④ **Wässrige Dispersion eines Dispersionsfarbstoffes.**

⑤⑦ Wässrige Dispersionen von Dispersionsfarbstoffen
enthalten ein Dispergiermittelgemisch aus

- a) einem fluorfreien oberflächenaktiven Stoff und
- b) einem oberflächenaktiven Stoff mit endständiger Per-
fluorgruppe.

Solche Dispersionen, besonders von hydrophoben
Farbstoffen, sind leicht und gleichförmig in Wasser disper-
gierbar und besitzen eine geringe Neigung zum Absetzen
und zur Aggregatbildung. Sie eignen sich zur Herstellung
von Färbädern und Druckpasten für Textilmaterialien.



RAPPORT DE RECHERCHE RECHERCHENBERICHT

Demande de brevet No.:
Patentgesuch Nr.:

CH 1005/77

I.I.B. Nr.:

HO 12 664

Documents considérés comme pertinents Einschlägige Dokumente		
Catégorie Kategorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes. Kennzeichnung des Dokuments, mit Angabe, soweit erforderlich, der massgeblichen Teile	Revendications con- cernées Betrifft Anspruch Nr.
A	<u>DE - A - 2 426 256 (DU PONT)</u> * Seite 3, Zeilen 2-11; Seite 9, Zeile 14 bis Seite 11, Zeile 13; Seite 22, Zeilen 11-12 *	
Domaines techniques recherchés Recherchierte Sachgebiete (INT. CL.²) C 09 B 67/00		
Catégorie des documents cités Kategorie der genannten Dokumente: X: particulièrement pertinent von besonderer Bedeutung A: arrière-plan technologique technologischer Hintergrund O: divulgation non-écrite nichtschriftliche Offenbarung P: document intercalaire Zwischenliteratur T: théorie ou principe à la base de l'invention der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: demande faisant interférence kollidierende Anmeldung L: document cité pour d'autres raisons aus andern Gründen angeführtes Dokument &: membre de la même famille, document correspondant Mitglied der gleichen Patentfamilie; übereinstimmendes Dokument		
Etendue de la recherche/Umfang der Recherche Revendications ayant fait l'objet de recherches alle Recherchierte Patentansprüche: Revendications n'ayant pas fait l'objet de recherches Nicht recherchierte Patentansprüche: Raison: Grund:		
Date d'achèvement de la recherche/Abschlussdatum der Recherche 12. Dezember 1977		Examineur I.I.B./I.I.B. Prüfer

PATENTANSPRÜCHE

1. Wässrige Dispersion eines Dispersionsfarbstoffes, dadurch gekennzeichnet, dass das darin enthaltene Dispersierungsmittel a) einen fluorfreien oberflächenaktiven Stoff und b) einen oberflächenaktiven Stoff mit endständiger Perfluorgruppe enthält.

2. Dispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Teilchenabmessungen des Dispersionsfarbstoffes 3 bis 5 μm betragen.

3. Dispersion nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der oberflächenaktive Stoff mit endständiger Perfluorgruppe der Formel R_f-X-Y entspricht, worin R_f für eine Perfluoralkylgruppe der Formel C_nF_{2n-1} steht, wobei n eine ganze Zahl grösser als 2 ist, X entweder für eine direkte Bindung oder eine zweiwertige Brückengruppe steht und Y für eine hydrophile Gruppe steht.

4. Dispersion nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der oberflächenaktive Stoff mit endständiger Perfluorgruppe der Formel $C_8F_{15}(OCH_2CH_2)_{23}OC_8F_{15}$ entspricht, wobei die 23 Oxyäthyleneinheiten den Durchschnittswert für ein Gemisch von Verbindungen mit Oxyäthylenketten unterschiedlicher Längen darstellen.

5. Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass sie 0,1 bis 1,0 Gew.-% des oberflächenaktiven Stoffes mit endständiger Perfluorgruppe, bezogen auf den Dispersionsfarbstoff, enthält.

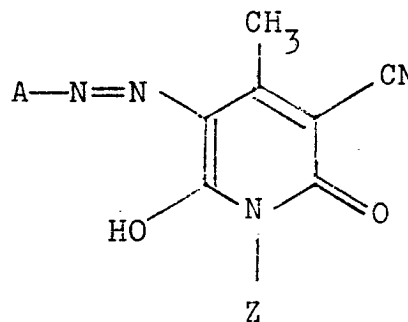
6. Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass sie 1 bis 200 Gew.-% fluorfreien oberflächenaktiven Stoff, bezogen auf den Dispersionsfarbstoff, enthält.

7. Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass sie 25 bis 90 Gew.-% Wasser, bezogen auf die gesamte Dispersion, enthält.

8. Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Dispersionsfarbstoff einen hydrophoben Charakter aufweist.

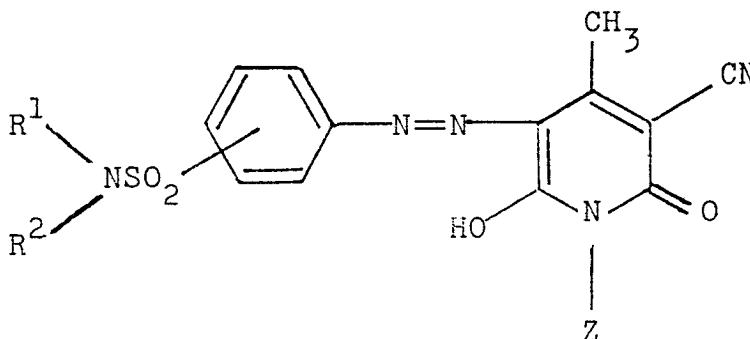
9. Dispersion nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Dispersionsfarbstoff eine Alkylkette mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen aufweist.

10. Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Dispersionsfarbstoff in einer seiner möglichen tautomeren Formen der Formel



entspricht, worin A für eine Phenylgruppe steht, die durch eine Nitro-, Cyano- oder Trifluormethylgruppe oder eine Gruppe der Formel $-SO_2R^3$, $-CONR^4R^5$, $-COR^3$ oder $-SO_2NR^4R^5$ substituiert ist, wobei R^3 eine Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl- oder Aralkylgruppe ist, R^4 ein Wasserstoffatom oder eine Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl- oder Aralkylgruppe ist und R^5 ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe ist und Z für eine unsubstituierte oder substituierte Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylgruppe steht.

11. Dispersion nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Dispersionsfarbstoff der Formel:



entspricht, worin R^1 für Wasserstoff steht, R^2 für eine Alkylgruppe mit 5 oder mehr Kohlenstoffatomen steht und Z die oben angegebene Bedeutung hat.

12. Dispersion nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass Z für eine n-Butylgruppe steht und die Gruppe der Formel $-SO_2NR^1R^2$ aus der Sulfon-(2-äthylhexyl)-amidgruppe besteht, die sich in p-Stellung zur Azogruppierung befindet.

13. Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass sie auch eine mit Wasser mischbare organische Flüssigkeit in einer Menge bis zu 50 Gew.-%, bezogen auf die wässrige Phase, als Feuchthaltemittel und zur Verhinderung des Gefrierens der Dispersion enthält.

14. Dispersion nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die mit Wasser mischbare Flüssigkeit aus Äthylenglycol oder Glycerin besteht.

Die Erfindung bezieht sich auf eine wässrige Dispersion eines Dispersionsfarbstoffes.

Dispersionsfarbstoffe werden durch die Society of Dyers and Colourists definiert als «im wesentlichen wasserunlösliche Farbstoffe, die eine Substantivität für eine oder mehrere hydrophobe Fasern, wie z.B. Celluloseacetatfasern, aufweisen und die üblicherweise aus einer feinen wässrigen Di-

spersion aufgebracht werden». Üblicherweise werden sie auch auf Cellulosetriacetat-, Nylon- und Polyesterfasern aufgebracht. Ausserdem können sie zur Oberflächenfärbung von bestimmten Thermoplasten verwendet werden. Für all diese Zwecke werden sie als konzentrierte feste oder flüssige Präparate, die oberflächenaktive Mittel enthalten, verkauft. Eine feine gleichförmige Verteilung des Farbstoffs im gesam-

ten Färbebad ist nötig, um eine zufriedenstellende egalisierte Färbung zu erzielen. Ausserdem müssen die im Handel erhältlichen Formen der Farbstoffpräparate so beschaffen sein, dass aus ihnen leicht ein gleichförmiges Färbebad hergestellt werden kann.

Die bisher in Dispersionsfarbstoffpräparaten verwendeten oberflächenaktiven Mittel haben einen im wesentlichen hydrophoben Teil, an den eine hydrophile Gruppe gebunden ist. Alle diese oberflächenaktiven Mittel werden in der Folge als «fluorfreie oberflächenaktive Stoffe» bezeichnet. Je nach der Natur der hydrophilen Gruppe können die fluorfreien oberflächenaktiven Stoffe anionischen, kationischen oder nichtionischen Charakter aufweisen. Als hydrophile Gruppen können anionische oberflächenaktive Mittel beispielsweise Sulfat-, Sulfonat-, Phosphonat- oder Carboxylatgruppen enthalten, können kationische oberflächenaktive Mittel beispielsweise quaternäre Ammonium- oder Phosphoniumgruppen oder tertiäre Sulfoniumgruppen enthalten und können nichtionische oberflächenaktive Mittel beispielsweise Polyoxyalkylenketten, wie z. B. Polyoxyäthylen- oder Polyoxypropylenketten, oder Aminoxidgruppen enthalten.

In der DE-A-2 426 256 sind Farbstoffdispersionen offenbart und beansprucht, die

- a) einen organischen Dispersionsfarbstoff und
- b) einen unter Normalbedingungen flüssigen Fluorkohlenstoff mit einem Fluor/Kohlenstoff-Atomverhältnis von mindestens 1,5 : 1, einem Löslichkeitsparameter von höchstens 7,0 und einer kritischen Temperatur von mindestens 135 °C enthalten.

Diese Dispersionen können ausserdem ein oberflächenaktives Mittel, das eine endständige Perfluoralkylgruppe haben kann, enthalten. Sie können auch bis zu 5 Vol.-% Wasser enthalten, das eine carrierartige Wirkung hat, wenn die Dispersionen für das Färben von Polyestern verwendet werden. Die Dispersionen sind für die Verwendung bei der Lösungsmittelfärbung bestimmt.

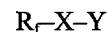
Die erfindungsgemässen Dispersionen unterscheiden sich von den Dispersionen der DE-A-2 426 256 dadurch, dass sie wässrige Dispersionen sind, die neben herkömmlichen fluorfreien Dispergiermitteln auch einen geringen Anteil eines oberflächenaktiven Stoffes mit endständiger Perfluorgruppe enthalten müssen. Die erfindungsgemässen Dispersionen sind für herkömmliche wässrige Färbeverfahren bestimmt. Der oberflächenaktive Stoff mit endständiger Perfluorgruppe ist vorhanden, um eine geeignete Vernetzung und damit eine geeignete Dispergierung von stark hydrophoben Farbstoffen zu gewährleisten, die selbst bei verlängertem Mahlen nicht angemessen vernetzt werden, wenn nur herkömmliche fluorfreie oberflächenaktive Stoffe verwendet werden.

Die Dispersionen der DE-A-2 426 256 müssen überhaupt kein Wasser enthalten und können, selbst wenn bis zu 5 Vol.-% Wasser, bezogen auf die Dispersion, vorhanden sind, in keiner Weise als wässrige Dispersionen angesehen werden. Sie können zusätzlich oberflächenaktive Mittel enthalten. Obgleich fluorhaltige oberflächenaktive Mittel bevorzugt werden, können auch herkömmliche fluorfreie oberflächenaktive Mittel verwendet werden. Es gibt aber keine Hinweise darauf, dass die fluorierten oberflächenaktiven Mittel für die Herstellung der Dispersionen nach dem Stande der Technik erforderlich sind, während die oberflächenaktiven Stoffe mit endständiger Perfluorgruppe, wie oben erläutert, notwendige Bestandteile der erfindungsgemässen Dispersionen sind.

Um die Dispergierbarkeit in Wasser zu fördern, liegt ein Farbstoff in einer Dispersion in einer feinzerteilten Form vor; dies bedeutet, dass die Abmessungen der Teilchen so sind, wie es bei Färbebädern üblich ist, die zum Aufbringen

von Dispersionsfarbstoffen auf Textilfasern verwendet werden. Die Abmessungen der Teilchen des Dispersionsfarbstoffes in der erfindungsgemässen Dispersion können beispielsweise kleiner als 5 µm und insbesondere 3 bis 5 µm sein.

Der oberflächenaktive Stoff mit endständiger Perfluorgruppe in der erfindungsgemässen Dispersion kann der Formel:



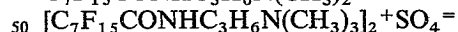
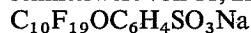
entsprechen, worin R_f für eine Perfluoralkylgruppe der Formel C_nF_{2n-1} steht, wobei n eine ganze Zahl von mehr als 2 ist, X entweder für eine direkte Bindung oder eine zweiwertige Brückengruppe steht und Y für eine hydrophile Gruppe steht.

Die Perfluoralkylgruppe R_f enthält vorzugsweise 5 bis 12 Kohlenstoffatome. Spezielle Beispiele für Perfluoralkylgruppen R_f sind die geradkettigen Gruppen C_7F_{13} und C_8F_{15} und insbesondere die verzweigt-kettigen Gruppen C_8F_{15} , $C_{10}F_{19}$ und $C_{12}F_{23}$. Die bevorzugten verzweigt-kettigen Gruppen haben die Formel $C_{2m}F_{4m-1}$, worin m eine ganze Zahl von mehr als 3 ist. Oberflächenaktive Mittel, die solche Perfluorgruppen enthalten, sind nach Verfahren erhältlich, die in den GB-PS 1 130 822 und 1 366 691 beschrieben sind.

Die hydrophile Gruppe Y kann beliebigen Charakter aufweisen. Sie kann beispielsweise eine derjenigen Gruppen sein, die oben bei den fluorfreien oberflächenaktiven Stoffen genannt wurden.

Die Brückengruppe $-X-$ kann eine einfache Alkylengruppe, wie z. B. eine Alkylengruppe mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, oder eine Arylengruppe, beispielsweise eine Phenylengruppe, sein. Vorzugsweise erfolgt aber die Anknüpfung an die Perfluorgruppe R_f über ein Heteroatom, insbesondere ein Sauerstoffatom, das in der Brückengruppe X vorliegt. Somit bestehen also die bevorzugten Brückengruppen $-X-$ aus Oxyalkylengruppen, insbesondere Polyoxyalkylengruppen, die beispielsweise die Formel $-(OC_2H_4)_p-$ aufweisen, worin p eine ganze Zahl von 3 bis 40, vorzugsweise 10 bis 25, ist, und aus Oxyarylengruppen, beispielsweise der Formel $-OC_6H_4-$. Die Anknüpfung an R_f kann auch über eine $-CONH-$ Alkyl- oder $-SO_2-$ Alkylengruppe erfolgen.

Spezielle Beispiele für oberflächenaktive Mittel mit endständigen Perfluorgruppen, die in den erfindungsgemässen Dispersionen vorliegen können, sind die Verbindungen $C_{10}F_{19}-(OCH_2CH_2)_q-OC_{10}F_{19}$, worin q einen Durchschnittswert von 11, 22 oder 33 aufweist



Das bevorzugte oberflächenaktive Mittel mit endständiger Perfluorgruppe hat die Struktur $C_8F_{15}(OCH_2CH_2)_{23}-OC_8F_{15}$, wobei die 23 Oxyäthyleneinheiten in dieser Formel den Durchschnittswert eines Gemisches von Verbindungen mit Oxyäthylenketten unterschiedlicher Längen bezeichnen sollen.

Neben den fluorfreien oberflächenaktiven Stoffen sind zur Erzielung von in Wasser dispergierbaren Dispersionen nur kleine Mengen von dem oberflächenaktiven Mittel mit Perfluorgruppe erforderlich. So enthalten beispielsweise die Farbstoffdispersionen oberflächenaktive Mittel mit endständiger Perfluorgruppe in einer Menge von ungefähr 0,01 bis ungefähr 2,0 Gew.-%, bezogen auf den Farbstoff. Mengen von weniger als ungefähr 0,1 Gew.-% reichen im allgemeinen nicht aus, um den vollen Nutzen aus der Erfindung zu ziehen. Mengen von mehr als ungefähr 1,0 Gew.-% ergeben keine Verbesserungen, die mit den weiteren zugegebenen Mengen im Einklang stehen. Deshalb ist der bevorzugte Be-

reich 0,1 bis 1,0 Gew.-% an oberflächenaktivem Mittel mit endständiger Perfluorgruppe, bezogen auf den Farbstoff.

Der fluorfreie oberflächenaktive Stoff kann ein beliebiges oberflächenaktives Mittel sein, das einen hydrophoben Teil mit einer daran gebundenen hydrophilen Gruppe aufweist, wie sie aus dem Stand der Technik bekannt sind oder wie sie in der Praxis als Dispergiermittel für Dispersionsfarbstoffe verwendet werden. Beispiele für geeignete Dispergiermittel sind die Alkalimetallsalze, insbesondere Natriumsalze, von Naphthalin-2-sulfonsäure/Formaldehyd-Kondensaten, das Phenol/Formaldehyd/Natriumsulfit/Natriumhydroxid-Reaktionsprodukt, das in der DE-A-2 401 818 beschrieben ist, Alkalimetall-, insbesondere Natrium- und Ammoniumsalze von Lignosulfonsäuren und das Cresol/Formaldehyd/Natriumsulfit-Reaktionsprodukt, das im FIAT-Report No. 1013 vom 25.11.46 beschrieben ist und als «Dispergierungsmittel SS» bekannt ist.

Falls das Alkalimetallsalz eines Naphthalin-2-sulfonsäure/Formaldehyd-Kondensats als fluorfreier oberflächenaktiver Stoff verwendet wird, kann die wässrige Dispersion auch Poly(vinylpyrrolidon) enthalten, das üblicherweise als wässrige Lösung zugegeben wird. Das Poly(vinylpyrrolidon) besitzt einen synergistischen Effekt auf dieses spezielle Dispergiermittelsystem.

Der fluorfreie oberflächenaktive Stoff kann in Mengen von 1 bis 200 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 100 Gew.-%, bezogen auf den Farbstoff, vorhanden sein. Es wurde gefun-

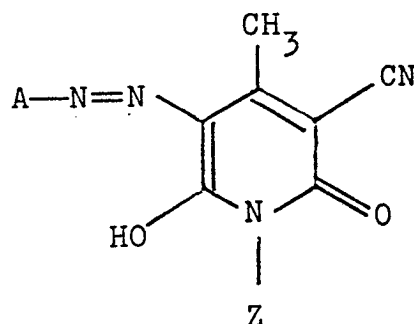
den, dass die Menge des fluorfreien oberflächenaktiven Stoffs, die zur Erzielung einer zufriedenstellenden Dispersion erforderlich ist, auf Grund des Vorhandenseins des oberflächenaktiven Stoffes mit endständiger Perfluorgruppe kleiner ist, als es ansonsten der Fall wäre. Die günstigsten Mengen eines jeden Zusatzes stellen deshalb einen Kompromiss zwischen dem erzielbaren technischen Effekt (verbesserte Dispersion) und den Kosten der Zusätze dar.

Die Menge des in den erfindungsgemässen Dispersionen vorhandenen Farbstoffs kann 5 bis 60 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Dispersion, betragen, liegt aber im allgemeinen im Bereich von 15 bis 30 Gew.-%.

Die wässrige Farbstoffdispersion muss Wasser in solcher Menge enthalten, dass eine fließfähige Dispersion entsteht. So kann das Wasser 25 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 25 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Dispersion, ausmachen.

Die Erfindung ist von besonderem Wert, wenn der Dispersionsfarbstoff in der Dispersion einen hydrophoben Charakter aufweist, d.h. also, wenn er solcher Art ist, dass seine Oberfläche durch Wasser nicht leicht benetzt wird. Dispersionsfarbstoffe, die eine Alkylkette von mindestens 4 Kohlenstoffatomen enthalten, besitzen einen besonders hydrophoben Charakter.

Insbesondere kann ein Dispersionsfarbstoff in der erfindungsgemässen Dispersion in einer seiner möglichen tautomeren Formen durch die Formel:



dargestellt werden, worin A für eine Phenylgruppe steht, die durch eine Nitro-, Cyano- oder Trifluormethylgruppe oder eine Gruppe der Formel $-\text{SO}_2\text{R}^3$, $-\text{CONR}^4\text{R}^5$, $-\text{COR}^3$ oder $-\text{SO}_2\text{NR}^4\text{R}^5$ substituiert ist und gegebenenfalls weiter durch eine oder zwei Nitro-, Cyano-, Niederalkoxy-, Hydroxy-niederalkoxy-, Acyloxy-, Niederalkoxy-, Niederalkyl- oder Phenoxygruppen substituiert sein kann, R^3 für eine Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl- oder Aralkylgruppe steht, R^4 für Wasserstoff oder eine Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl- oder Aralkylgruppe steht, R^5 für Wasserstoff oder eine Alkylgruppe steht und Z für eine Alkyl- oder Cycloalkylgruppe steht, die beide gegebenenfalls substituiert sein können, oder für eine Arylgruppe steht, die gegebenenfalls Substituenten trägt. Solche Farbstoffe und ihre Herstellung sind in der GB-PS 1 398 741 und der GB-PA 33 718/73 beschrieben.

Die Alkylgruppen R^3 , R^4 und R^5 sind vorzugsweise Alkylgruppen mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, n-Butyl-, Amyl-, Hexyl-, Octyl-, Dimethylhexyl- und Dodecylgruppen. Die Cycloalkylgruppen R^3 und R^4 sind vorzugsweise Cyclohexylgruppen. Die Arylgruppen R^3 und R^4 sind vorzugsweise monocyclische Arylgruppen, wie z. B. Phenyl-, Toly- und Xylylgruppen. Die Aralkylgruppen R^3 und R^4 sind vorzugsweise Phenyl-niederalkylgruppen, wie z. B. Benzyl und β -Phenyläthylgruppen.

Der Ausdruck «nieder» bezieht sich auf Gruppen mit nicht mehr als 5 Kohlenstoffatomen.

Beispiele für Hydroxy-niederalkoxy-gruppen sind β -Hydroxyäthoxy- und α -Hydroxypropoxygruppen. Die Acyloxy-niederalkoxy-gruppen sind vorzugsweise Niederalkyl-carbonyloxy-niederalkoxy-gruppen, wie z. B. β -Acetoxyäthoxygruppen.

Die Alkylgruppen Z enthalten vorzugsweise mindestens 4 Kohlenstoffatome und insbesondere 4 bis 12 Kohlenstoffatome. Beispiele hierfür sind Butyl-, Amyl-, Hexyl-, 2-Äthyl-n-hexyl-, Octyl-, Decyl-, Dodecyl- und Dimethylhexylgruppen. Beispiele für Cycloalkyl- und Arylgruppen Z sind die Cyclohexyl- bzw. Phenylgruppe.

Die Erfindung ist von besonderem Wert, wenn der Farbstoff in der Dispersion die obige Formel aufweist, worin die Phenylgruppe A durch eine Gruppe $-\text{SO}_2\text{NR}^1\text{R}^2$ substituiert ist, wobei R^1 ein Wasserstoffatom oder eine Alkyl-, Cycloalkyl- oder Aralkylgruppe ist und R^2 eine Alkylgruppe mit 5 oder mehr Kohlenstoffatomen ist, und worin die Phenylgruppe A weiter durch eine Nitro-, Cyano-, Alkyl-, Alkoxy-, Phenyl- oder Phenoxygruppe oder ein Chlor- oder Bromatom substituiert sein kann.

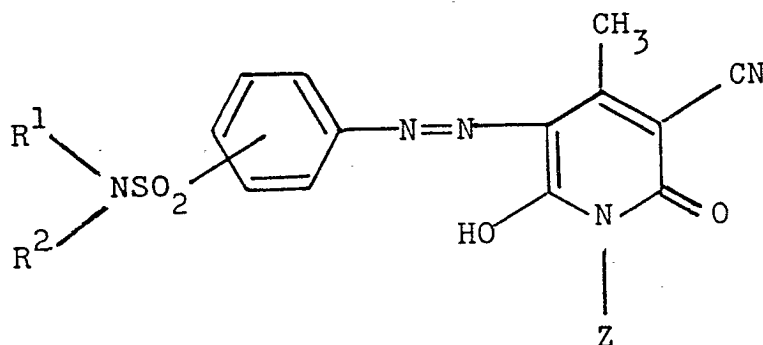
Die Alkylgruppen R^2 enthalten vorzugsweise 5 bis 12 Kohlenstoffatome, wie dies bei der n-Amyl-, n-Hexyl-, n-Octyl-, n-Decyl-, n-Dodecyl-, 2-Äthyl-n-hexyl und 1,1,3,3-Tetramethyl-n-butylgruppe der Fall ist.

Ein Beispiel für eine Cycloalkylgruppe R^1 ist die Cyclohexylgruppe. Beispiele für Aralkylgruppen R^1 sind Phenyl-niederalkylgruppen, wie z. B. Benzyl- und β -Phenyl-äthyl-

gruppen. Die Arylgruppen R^1 sind vorzugsweise monocyclische Arylgruppen, wie z. B. Phenyl-, Toly- und Xylylgruppen. Die Alkylgruppen R^1 enthalten vorzugsweise 1 bis 12 Kohlenstoffatome, wie dies bei der Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Butyl-, Amyl-, n-Hexyl-, n-Octyl-, n-Decyl- und n-Dodecyl-

decylgruppe der Fall ist; sie sind aber vorzugsweise Niederalkylgruppen. Es wird ganz besonders bevorzugt, dass R^1 ein Wasserstoffatom ist.

Die Erfindung ist von ganz besonderem Wert, wenn der reine Farbstoff in der Dispersion die Formel:



aufweist, worin R^1 für Wasserstoff steht und R^2 und Z die oben angegebenen Bedeutungen besitzen.

Ein besonders bevorzugter Farbstoff ist derjenige, in welchem R^2 für die 2-Äthylhexylgruppe steht, die Sulfonamidgruppe sich in p-Stellung zur Azogruppierung befindet und Z für die n-Butylgruppe steht.

Die erfindungsgemässen wässrigen Farbstoffdispersionen können dadurch hergestellt werden, dass man den Farbstoff, den oberflächenaktiven Stoff mit endständiger Perfluorgruppe und den fluorfreien oberflächenaktiven Stoff in Gegenwart von teilchenförmigen Mahlelementen, wie z. B. Kieselsteinen, harten Kugeln oder grobem Sand, in Wasser bewegt. Vorteilhafterweise können ungetrocknete Presspasten aus der Herstellung des Farbstoffes direkt bei diesem Bewegungsverfahren verwendet werden. Wenn eine Dispersion ausreichender Feinheit gebildet worden ist, können die Mahlelemente entfernt werden. Die erhaltene flüssige Dispersion kann dann als solche verwendet oder gegebenenfalls durch bekannte Techniken, die eine Reaggregation von dispergierten Teilchen verhindern, getrocknet werden, beispielsweise durch Sprühtrocknung oder Gefriertrocknung.

Die erfindungsgemässen wässrigen Farbstoffdispersionen eignen sich vorzüglich zur Herstellung von Färbebädern oder Druckpasten, aus welchen die Dispersionsfarbstoffe in bekannter Weise auf Textilmaterialien aufgebracht werden können. Sie eignen sich auch zum Einverleiben der Farbstoffe in wässrige Druckfarben.

Die wässrigen Farbstoffdispersionen können gegebenenfalls eine mit Wasser mischbare organische Flüssigkeit, wie z. B. einen mehrwertigen Alkohol, als Feuchthaltemittel und/oder zur Verhinderung des Gefrierens der Dispersion bei niedrigen Temperaturen, wie sie bei der Lagerung im Freien bei kaltem Wetter auftreten können, enthalten. Geeignete Verbindungen für diesen Zweck sind beispielsweise die Äthylenglycole und Glycerin. Solche Zusätze können in Mengen bis zu 50 Gew.-%, bezogen auf die wässrige Phase, in Abhängigkeit vom erforderlichen Schutz verwendet werden.

Die Dispersionen können ausserdem Schutzmittel enthalten, um sie vor dem Angriff durch Mikroorganismen zu bewahren. Ein geeignetes Schutzmittel ist beispielsweise das Natriumsalz von o-Phenylphenol.

Schutzmittel können in Mengen von 0,01 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Dispersion, verwendet werden.

Im Vergleich zu ähnlichen Dispersionen, in denen nur fluorfreie oberflächenaktive Stoffe vorhanden sind, sind die erfindungsgemässen wässrigen Dispersionen, und zwar insbesondere diejenigen, die hydrophobe Farbstoffe und ganz besonders die oben durch Formeln angegebenen Farbstoffe

enthalten, leichter und gleichförmiger in Wasser dispergierbar. Ausserdem besitzen die Dispersionen eine geringere Neigung zum Absetzen und zur Aggregatbildung.

Beispiel 1

Dieses Beispiel bezieht sich auf die Herstellung einer Flüssigkeit, die einen hydrophoben Farbstoff und ein Dispergiermittel enthält und zum Färben von Polyesterfasern in herkömmlichen Färbebädern vorgesehen ist.

53,40 Teile einer gelben Farbstoffpaste, die 29,00 Teile des Farbstoffs enthielt, der durch Diazotieren von 4-Aminobenzolsulfon-N-(2-äthylhexyl)-amid und Kuppeln mit 1-n-Butyl-3-cyano-6-hydroxy-4-methylpyrid-2-on erhalten worden war, wurden mit 17,40 Teilen eines fluorfreien Dispergiermittels, das durch Erhitzen von Phenol, Formaldehyd, Natriumsulfit und Natriumhydroxid in einem Autoklav gemäss Beispiel 1 der DE-A-2 401 818 erhalten worden war, 2,0 Teilen einer 10%igen wässrigen Lösung eines oberflächenaktiven Mittels mit endständiger Perfluorgruppe der Formel $C_8F_{15}(OCH_2CH_2)_{23}OC_8F_{15}$, wie oben definiert, 1,75 Teilen einer 20%igen wässrigen Lösung des Natriumsalzes von o-Phenylphenol und 12,96 Teilen Glycerin gemischt.

Der pH wurde durch Zusatz von Essigsäure auf 10,9 bis 7,8 eingestellt. Das Gemisch wurde mit 333 Teilen teilchenförmigen Mahlelementen in einer Mühle gemischt, die mit Scheiben ausgerüstet war, welche sich mit 3000 U/min drehen. Nach 30 Minuten wurde eine solche Menge an 20%igem wässrigen Glycerin zugegeben, das die Endzusammensetzung 26% Farbstoff, 15,6% Mittel und 0,31% Natriumsalz von o-Phenylphenol enthielt und der Rest aus 20%igem wässrigen Glycerin bestand. Nach einer kurzen Durchmischung wurde die Charge von den Mahlelementen befreit, wobei annähernd 71 Teile Flüssigkeit erhalten wurden.

Vergleichsbeispiel

Ein Vergleichsprodukt wurde entsprechend dem Verfahren vom Beispiel 1 hergestellt, wobei jedoch das oberflächenaktive Mittel mit endständiger Perfluorgruppe weggelassen wurde.

Die beiden Produkte wurden gesondert durch Einführen von 6 Teilen in 150 Teile Wasser dispergiert, und die anscheinend homogene Dispersion wurde nach Unterteilung in drei gleiche Portionen untersucht. Die erste wurde rasch auf 40 °C erhitzt und durch zwei Filterpapiere Whatman No. 4 filtriert. Die zweite und die dritte wurden in ähnlicher Weise behandelt und in 10 Minuten bzw. 30 Minuten zum Sieden erhitzt. Der auf dem Filterpapier zurückbleibende Nieder-

schlag wurde dann untersucht, wobei die folgenden Resultate erhalten wurden:

	40 °C	10 min kochen	30 min kochen
Vergleichs- beispiel	Spur	Spur + viele dunkle Flecken	kleine Menge
Beispiel 1	Spur	Spur	Spur

Die Produkte wurden weiter dadurch getestet, dass texturiertes Polyestergera unter Verwendung einer kleinen Labor-Wickelfärbemaschine gefärbt wurde. Bei einer Farbton-tiefe von 2%, die in 45 Minuten bei 130 °C erzielt wurde, und bei einer nachfolgenden Spülung mit kaltem Wasser (keine Reduktionsreinigungsbehandlung) ergab das Produkt von Beispiel 1 weniger Färbababscheidung als dasjenige des Vergleichsbeispiels, und ausserdem besass die Färbung von Beispiel 1 eine bessere Echtheit gegenüber Reiben.

Beispiel 2

Dieses Beispiel bezieht sich auf die Herstellung einer fließfähigen wässrigen Paste, die annähernd 40 Gew.-% Farbstoff enthielt und sich zum Mahlen zwecks Herstellung eines Druckpastenbestandteils eignete.

Zu 552 Teilen Wasser wurden 21 Teile einer 38%igen wässrigen Lösung des Natriumsalzes eines Kondensats aus Naphthalin-β-sulfonsäure und Formaldehyd, 27 Teile einer 30%igen wässrigen Lösung von Polyvinylpyrrolidon und 0,5 Teile eines oberflächenaktiven Mittels mit endständiger Perfluorgruppe der Formel $C_8F_{15}(OCH_2CH_2)_{23}OC_8F_{15}$, welches ein synergistisches Dispergiermittelsystem ist, zugegeben und dann unter Verwendung eines Silverson-Mischers/Homogenisators gemischt. 400 Teile 1,4-Dimethylamino-anthrachinon (ein Dispersionsfarbstoff mit hydrophobem Charakter) wurden im Verlauf einer Stunde unter Rühren gleichmässig zu dem Gemisch zugegeben. Es wurde eine fließfähige Dispersion erhalten.

In einem ähnlichen Verfahren, das in Abwesenheit eines oberflächenaktiven Mittels mit Perfluorgruppe ausgeführt wurde, war es nicht möglich, den Farbstoff auch nach einem

fünftündigen Mischen einzuverleiben, da der Farbstoff durch das Gemisch nicht vollständig benetzt wurde.

Beispiel 3

Das Verfahren gemäss Beispiel 2 wurde wiederholt, ausser dass die 400 Teile 1,4-Dimethylaminoanthrachinon durch 400 Teile 1-Hydroxy-4-anilino-anthrachinon ersetzt wurden. Es wurde ein ähnliches Resultat erhalten.

1-Hydroxy-4-anilino-anthrachinon ist ein extrem hydrophober Farbstoff, der in Abwesenheit des oberflächenaktiven Mittels mit Perfluorgruppe nicht einmal in 7 Stunden benetzt wurde.

Beispiel 4

Dieses Beispiel bezieht sich auf die Herstellung einer wässrigen Dispersion, die einen hydrophoben Farbstoff und ein Dispergiermittel enthält und zum Färben von Polyesterfasern in herkömmlichen Färbädern vorgesehen ist.

74,4 Teile einer gelben Farbstoffpaste, die 48,0 Teile des Farbstoffs enthielt, der durch Diazotieren von 4-Aminobenzolsulfon-N-(2-äthylhexyl)amid und Kuppeln mit 1-n-Butyl-3-cyano-6-hydroxy-4-methylpyrid-2-on erhalten worden war, wurden mit 19,2 Teilen «Reax» 85 (ein Natriumlignosulfonat; «Reax» ist ein eingetragenes Warenzeichen), 3,2 Teilen einer 10%igen wässrigen Lösung eines oberflächenaktiven Mittels mit endständiger Perfluorgruppe der Formel $C_8F_{15}(OCH_2CH_2)_{23}OC_8F_{15}$, 1,9 Teilen einer 20%igen wässrigen Lösung des Natriumsalzes von o-Phenylphenol und 10,4 Teilen Glycerin gemischt.

Der pH des Gemischs wurde durch Zusatz von 20%iger wässriger Essigsäure auf 10,5 bis 7,9 eingestellt, und das Gemisch wurde mit 333 Teilen teilchenförmiger Mahlelemente in einer Mühle bewegt, die mit Scheiben ausgerüstet war, welche sich mit 3000 U/min drehten. Nach 30 Minuten wurde eine solche Menge 20%iges wässriges Glycerin zugegeben, dass die Endzusammensetzung 40% Farbstoff, 16% «Reax», 0,27% oberflächenaktives Mittel mit Perfluorgruppe und 0,31% Natrium Salz von o-Phenylphenol enthielt und im übrigen aus 20%igem wässrigem Glycerin bestand.

Dieses Produkt war für die Hochtemperaturfärbung von Polyestergera bei 130 °C gemäss der Vorschrift von Beispiel 1 geeignet.