

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2 Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11) 208 475

Int.Cl.³ 3(51) C 09 B 44/18

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21) WP C 09 B/ 2385 506

(22) 30.03.82

(45) 02.05.84

(71) VEB CHEMIEKOMBINAT BITTERFELD;DD;

(72) NOACK, HORST, DIPL.-CHEM.; ROEMHILD, HANS-JUERGEN, DIPL.-CHEM.;
JAUER, ERNST-ADOLF, DR. RER. NAT. DIPL.-CHEM.; PUHLMANN, GUENTER; DD;
WIRTH, HANS-GUENTER; DD;

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG ROTER BASISCHER FARBSTOFFE II

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung roter basischer Farbstoffe in kristalliner, hochreiner und lagerstabiler Form durch Alkylierung des Farbstoffes der Formel II in wäßrigem Medium. Nach erfolgter Alkylierung wird das Alkylierungsgemisch mit 30 bis 100 ml Essigsäure pro 100 ml Alkylierungsgemisch versetzt, von unlöslichen Bestandteilen abgesaugt, zu dem Filtrat 0,1 bis 2 Vol.-% eines nichtionogenen Tensids auf Basis Alkylphenol-Äthylenoxid gegeben und mit Zinkchlorid und Natriumchlorid zwecks Abscheidung des basischen Farbstoffs versetzt.
Formel II

-1- 238550 6

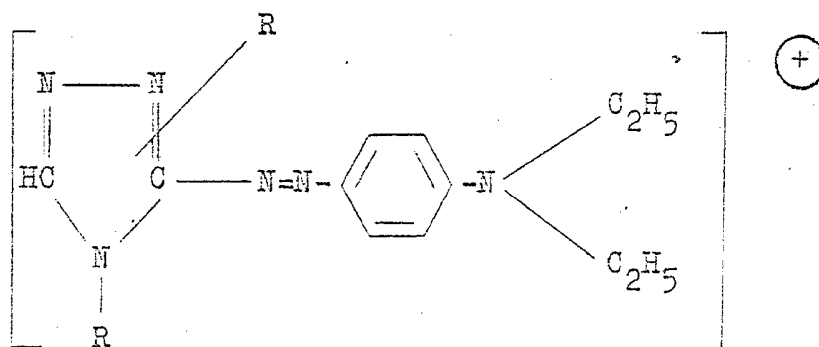
VEB CHEMIEKOMBINAT BITTERFELD

Bitterfeld, 26. 3. 198
2205

Verfahren zur Herstellung roter
basischer Farbstoffe II

Anwendungsgebiet der Erfindung

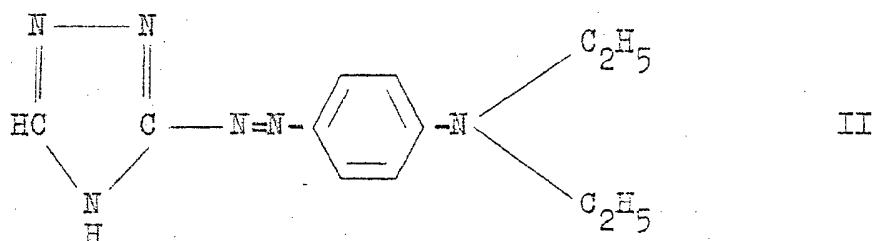
Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung
roter basischer Farbstoffe, die als Farbstoffkation
eine Verbindung der Formel



enthalten, worin R niederes Alkyl bedeutet.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Basische Farbstoffe, die als Farbstoffkation eine Verbindung der Formel I enthalten, sind aus der DE-PS 1 077 808 bekannt. Sie werden erhalten durch Alkylierung des Farbstoffes der Formel



zweckmäßig in inerten organischen Lösungsmitteln, wie z.B. Chlorbenzol, aliphatischen Chlorkohlenwasserstoffen, oder im überschüssigen Alkylierungsmittel selbst. Es ist ein Erwärmen der Komponenten, meist bis zur Siedehitze, notwendig.

Die gebildeten Farbsalze können durch Filtration, Destillation, Wasserdampfdestillation oder Extraktion gewonnen werden. Nebenprodukte und Ausgangsfarbstoffe werden mittels Umlösung und Klärfiltration beseitigt.

Wesentliche Nachteile dieses Verfahrens sind:

- die direkte Filtration der Farbstoffe ist nicht möglich, da sie aus dem Alkylierungsgemisch nicht in kristalliner Form ausfallen,
- die Destillation bei hohen Temperaturen führt zur teilweisen Zersetzung,
- die Extraktion oder das Verdünnen mit Wasser erfordert große Volumina, da die Farbstoffe auch in der organischen Phase gut löslich sind.

Die GB-PS 1 310 469 versucht diese Nachteile abzustellen, indem die Alkylierung vorzugsweise in einem aliphatischen Keton mit einem Siedepunkt zwischen 60 und 130 °C vorgenommen wird und die erhaltenen Farbstoffe nach Einstellen eines pH-Wertes von etwa 5 und Wasserdampfdestillation aus stark verdünnter wäßriger Lösung gefällt werden.

Aber auch dieses Verfahren ist noch mit wesentlichen Nachteilen behaftet:

- die Verwendung brennbarer, niedrig siedender organischer Lösungsmittel stellt hohe Ansprüche an die Sicherheit,
- die Wasserdampfdestillation bringt erhöhte apparative Anforderungen mit sich; eine teilweise Zersetzung ist nicht vermeidbar,
- die vollständige Abtrennung des Lösungsmittels ist schwierig, aber für die Isolierung der Farbstoffe unbedingt notwendig,
- die Ausfällung aus hoher wäßriger Verdünnung bedingt eine ungünstige Raum-Zeit-Ausbeute und bringt Abwasserprobleme mit sich,
- die verfahrensgemäß hergestellten Farbstoffe sind schwer zu trocknen, verkleben und verharzen leicht, bereiten bei der Isolierung große Schwierigkeiten und haben für die färbetechnische Anwendung ungenügende Löslichkeit.

Nach dem Verfahren der DE-OS 1 943 800 ist es möglich, unter Umgehung der durch die Verwendung von organischen Lösungsmitteln entstehenden Nachteile, die Methylierung in wäßrigem Medium durchzuführen und den Farbstoff aus der salzsauren Lösung mit Zinkchlorid und Kochsalz zu isolieren.

Die Herstellung der Pulvermarke nach dieser Verfahrensweise bereitet jedoch in den Endstufen: Filtration, Trocknung, Mahlung und Stellung mit einem Stellmittel, wie z. B. Dextrin oder Natriumsulfat, erhebliche Schwierigkeiten und ist außerdem nicht reproduzierbar. In der DE-OS 2 308 263 werden die technologischen Probleme die beim Ausfällen des Farbstoffs als Zinkchloriddoppelsalz aus salzsaurer Lösung auftreten und die durch langsame Kristallisation, Einschluß von viel Wasser und schwere Trockenbarkeit gekennzeichnet sind, dadurch vermieden, daß der Farbstoff als Tetrafluoborat isoliert wird.

Der nach diesem Verfahren hergestellte Farbstoff ist aber für die Anwendung in der Färberei wenig geeignet. Das liegt darin begründet, daß das Farbstofffluoborat eine geringere, für den Anwender nicht mehr ausreichende Löslichkeit aufweist. Darüber hinaus sind die für die Fluoboratfällung erforderlichen Fluoboratsalze sehr teuer und auch schwer verfügbar.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung basischer Farbstoffe, die als Farbstoffkation eine Verbindung der Formel I enthalten, in kristalliner, hochreiner und lagerstabiler Form.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Es wurde gefunden, daß der Zielstellung entsprechende Farbstoffe erhalten werden, wenn man einen Farbstoff der Formel II in wäßrigem Medium nach an sich bekannten Methoden alkyliert, das Alkylierungsgemisch nach erfolgter Alkylierung mit 30 bis 100 ml Essigsäure pro 100 ml Alkylierungsgemisch versetzt, danach von

unlöslichen Bestandteilen absaugt, zu dem Filtrat 0,1 bis 2 Vol.-%, bezogen auf das Gesamtvolumen, eines nichtionogenen Tensids auf Basis Alkylphenol-Äthylenoxid gibt und anschließend durch Zusatz von Zinkchlorid und Natriumchlorid den Farbstoff abscheidet.

Die so erhaltenen Farbstoffe verkleben und verharzen nicht, bereiten bei der Trocknung keinerlei Schwierigkeiten und haben eine gute Löslichkeit.

Das erfindungsgemäße Verfahren macht die Isolierung des kristallinen Farbstoffes aus konzentrierten Reaktionslösungen, wie sie nach der Alkylierung erhalten werden, ohne Schwierigkeiten möglich.

Außer der beschriebenen Klärfiltration sind nun nicht mehr weitere zusätzliche Trenn- und Reinigungsoperationen zur Erzielung eines für den Anwender brauchbaren Farbstoffes erforderlich.

Als nichtionogenes Tensid auf Basis Alkylphenol-Äthylenoxid wird vorzugsweise ein unter dem Namen Dispergator B0 im Handel befindliches Produkt des VEB Chemische Werke Buna verwendet.

Der Farbstoff der Formel II kann sowohl als Trockenprodukt als auch als Paste eingesetzt werden.

Ausführungsbeispiel

- | | | |
|------|----|---|
| 50 | ml | Wasser, |
| 4,75 | g | Magnesiumoxid und |
| 25 | g | Farbstoff der Formel II werden bei Raumtemperatur angeschlämmt und |
| 37 | g | Dimethylsulfat so zugetropft, daß die Temperatur 25 °C erreicht, 30 °C aber nicht übersteigt. Nach beendeter Zugabe wird eine Stunde bei dieser Temperatur nachgerührt. |

Nach vollständiger Methylierung wird auf 60 °C erwärmt, nachgerührt und auf Raumtemperatur abgekühlt. Dem Alkylierungsgemisch werden

25 ml Eisessig zugesetzt, verrührt und von unlöslichen Bestandteilen abgesaugt.

Dem Filtrat werden bei Raumtemperatur

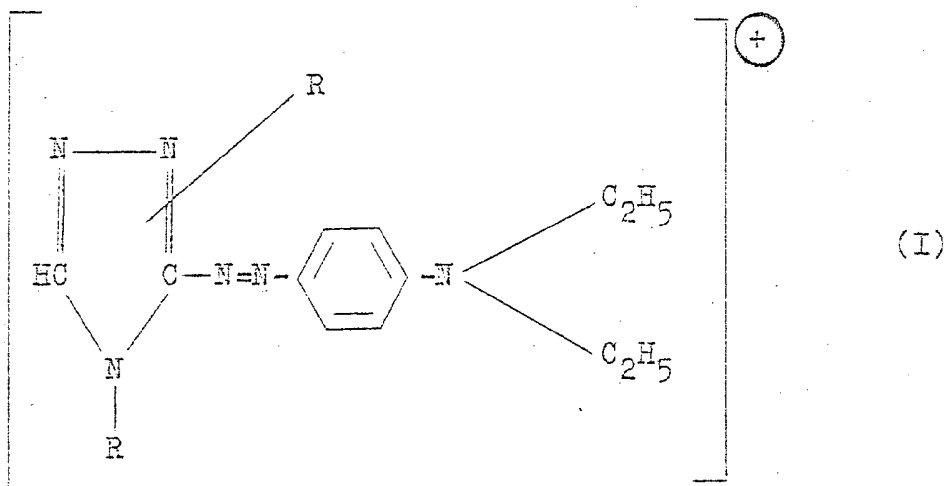
1 ml Dispergator BO (VEB Chemische Werke Buna) und
50 ml wäßriger Zinkchloridlösung (Dichte 1,165) zugesetzt und 3 bis 4 Stunden nachgerührt. Durch Zusatz von

25 g Natriumchlorid wird der Farbstoff ausgefällt und nach einer Rührzeit von ca. 12 Stunden abgesaugt.

Das trockene Farbstoffkonzentrat wird mit wasserfreiem Natriumsulfat auf Typstärke gestellt.

Erfindungsanspruch

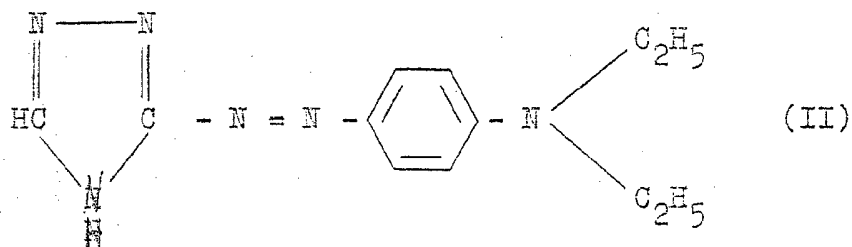
Verfahren zur Herstellung roter basischer Farbstoffe,
die als Farbstoffkation eine Verbindung der Formel



enthalten, worin R für niederes Alkyl steht, in
kristalliner, hochreiner und lagerstabiler Form
durch Alkylierung des Farbstoffes der Formel

- 8 - 238550 6

WP C 09 B/238 550/6



in wäßrigem Medium, Versetzen der Reaktionsmischung mit Essigsäure, Absaugen von unlöslichen Bestandteilen und Abscheidung des basischen Farbstoffes durch Zusatz von Zinkchlorid und Natriumchlorid zum Filtrat, gekennzeichnet dadurch, daß pro 100 ml Reaktionsmischung mit 30 bis 100 ml Essigsäure versetzt wird und zu dem Filtrat vor dem Zusatz des Zinkchlorids und des Natriumchlorids 0,1 bis 2 Vol.-%, bezogen auf das Gesamtvolumen, eines nichtionogenen Tensids auf Basis Alkylphenol-Äthylenoxid zugegeben werden.