

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
14. Dezember 2006 (14.12.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2006/131518 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:
Nicht klassifiziert

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2006/062932

(22) Internationales Anmeldedatum:
6. Juni 2006 (06.06.2006)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2005 026 454.9 9. Juni 2005 (09.06.2005) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **DYSTAR TEXTILFARBEN GMBH & CO DEUTSCHLAND KG** [DE/DE]; Industriepark Höchst, Geb. B 598, 65926 Frankfurt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **WIDLER, Günther** [AT/DE]; Silvanerstr. 44, 67229 Grosskarlbach (DE). **ARENZ, Udo** [DE/DE]; Hornauer Str. 183, 65779 Kelkheim (DE). **MEIER, Stefan** [DE/DE]; Geisenheimer Str. 88, 60529 Frankfurt (DE). **MARSCHNER, Claus** [DE/DE]; Am Wasserturm 7, 67346 Speyer (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: MIXTURES OF RED VAT DYES, METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF AND THEIR USE FOR DYING MATERIAL CONTAINING HYDROXY GROUPS

(54) Bezeichnung: MISCHUNGEN ROTER KÜPENFARBSTOFFE, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG ZUM FÄRBen VON HYDROXYGRUPPEN-HALTIGEM MATERIAL

(57) Abstract: The invention relates to dye mixtures containing the dye C.I. Vat Red 13 and at least one dye from the series: C.I. Vat Red 1, C.I. Vat Red 10, C.I. Vat Red 14, C.I. Vat Red 15, C.I. Vat Red 23 and C.I. Vat Red 32, to a method for the production thereof and to their use for dyeing and imprinting materials containing hydroxy groups.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Farbstoffmischungen enthaltend den Farbstoff C.I. Vat Red 13 und mindestens einen Farbstoff aus der Reihe C.I. Vat Red 1, C.I. Vat Red 10, C.I. Vat Red 14, C.I. Vat Red 15, C.I. Vat Red 23 und C.I. Vat Red 32, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zum Färben und Bedrucken von Hydroxygruppen-enthaltenden Materialien.

WO 2006/131518 A2

Mischungen roter Küpenfarbstoffe, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre

5 Verwendung zum Färben von Hydroxygruppen-haltigem Material

Handelsübliche Küpenfarbstoffe für rote Farbtöne besitzen gewisse anwendungs-
technische Mängel, wie beispielsweise einen ungenügenden Aufbau oder eine mehr
oder weniger starke Farbtonverschiebung beim Seifen in Textilveredlungs-betrieben
10 und beim Endverbraucher.

Infolgedessen besteht ein Bedarf nach neuen Produkten zur Erzielung von roten
Tönen, die diese Nachteile überwinden.

Es wurde nun überraschend gefunden, dass Farbstoffmischungen enthaltend C.I.
15 Vat Red 13 und C.I. Vat Red 1, C.I. Vat Red 10, C.I. Vat Red 14, C.I. Vat Red 15,
C.I. Vat Red 23 und/oder Red 32 sowohl eine unerwartete Synergie im Aufbau, d.h.
einen Aufbau der deutlich über dem arithmetischen Mittel der Einzelkomponenten
liegt, zeigen, als auch eine ausgezeichnete Stabilität des Farbtones nach dem
Seifen aufweisen.

20 Die genannten Farbstoffe sind aus dem Colour Index bekannt und als
Einzelfarbstoffe im Handel erhältlich. Die Literatur beschreibt auch verschiedene
Färbeverfahren unter Verwendung dieser Farbstoffe, siehe zum Beispiel
WO00/32333 und WO03/016614.

25 Die vorliegende Erfindung betrifft somit Farbstoffmischungen enthaltend den
Farbstoff C.I. Vat Red 13 und mindestens einen Farbstoff aus der Reihe C.I. Vat
Red 1, C.I. Vat Red 10, C.I. Vat Red 14, C.I. Vat Red 15, C.I. Vat Red 23 und C.I.
Vat Red 32.

30 Bevorzugte Farbstoffmischungen enthalten C.I. Vat Red 13 und C.I. Vat Red 23.

Bevorzugte Farbstoffmischungen sind außerdem solche, die von 5 bis 95 Gew.-% C.I. Vat Red 13 und von 95 bis 5 Gew.-% mindestens eines Farbstoffes aus der Reihe C.I. Vat Red 1, C.I. Vat Red 10, C.I. Vat Red 14, C.I. Vat Red 15, C.I. Vat Red 23 und C.I. Vat Red 32 enthalten.

- 5 Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Farbstoffmischungen enthalten von 10 bis 50 Gew.-% C.I. Vat Red 13 und von 50 bis 90 Gew.-% mindestens eines Farbstoffes aus der Reihe C.I. Vat Red 1, C.I. Vat Red 10, C.I. Vat Red 14, C.I. Vat Red 15, C.I. Vat Red 23 und C.I. Vat Red 32.

Ganz besonders bevorzugte Farbstoffmischungen enthalten von 20 bis 30

- 10 Gew.-% C.I. Vat Red 13 und von 80 bis 70 Gew.-% C.I. Vat Red 23

Die erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen können als Präparation in fester oder in flüssiger Form vorliegen. In fester Form enthalten sie, so weit erforderlich, die in Handelsfarbstoffen üblichen Hilfsmittel (z.B. Dispergiermittel, Entstaubungsmittel) und Nuancierfarbstoffe. Falls sie in flüssiger Form (einschließlich des Gehaltes von Verdickungsmitteln, wie sie bei Druckpasten üblich sind) vorliegen, können sie auch Substanzen enthalten, die die Haltbarkeit dieser Präparationen gewährleisten, wie beispielsweise Pilz/Bakterien Befall verhütende Mittel.

- 20 In fester Form liegen die erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen üblicherweise als Pulver oder Granulat (im nachfolgenden allgemein als Präparation bezeichnet) mit gegebenenfalls einem oder mehreren der obengenannten Hilfsmittel vor. In den Präparationen ist die Farbstoffmischung bevorzugt zu 20 bis 90 Gew.-%, bezogen auf die Präparation, enthalten.

25

Sofern die erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen in wässriger Lösung vorliegen, so beträgt der Gesamtfarbstoffgehalt in diesen wässrigen Lösungen normalerweise bis zu etwa 50 Gew.-%, wie beispielsweise zwischen 5 und 50 Gew.-%.

- 30 Die erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen können durch mechanisches Mischen der Einzelfarbstoffe im gewünschten Gewichtsverhältnis erhalten werden. Dabei können die Einzelfarbstoffe in Form von Farbstoffpulvern oder Farbstofflösungen

oder auch in Form von formulierten Handelsformen, also etwa als Pulver, Granulat oder Flüssigeinstellung, die übliche Hilfsmittel enthalten, eingesetzt werden.

Die Einzelfarbstoffe sind bekannt und können im Handel erworben bzw. nach dem Fachmann bekannten Methoden hergestellt werden.

5

Die erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen können zum Färben und Bedrucken von Hydroxygruppen-enthaltenden Materialien, insbesondere Cellulose-haltigen Materialien, verwendet werden. Bevorzugt werden sie zum Färben und Bedrucken von Cellulose-haltigen Fasermaterialien verwendet.

- 10 Die erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen müssen zu diesem Zweck wie bei Küpenfarbstoffen üblich vor Ihrer Applikation auf das zu färbende Substrat reduziert werden. Dabei können klassische chemische Reduktionsmittel, wie anorganische, z.B. sulfidische, Reduktionsmittel oder auch organische Reduktionsmittel, wie z.B. Natriumdithionit und Hydroxyaceton verwendet werden. Gewünschtenfalls können
- 15 sie aber auch elektrochemisch färbetechnisch appliziert werden.

Die erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen sind in allen für Küpenfarbstoffe gängigen Färbeverfahren, wie beispielsweise im Ausziehverfahren oder dem Pad Steam Verfahren, einsetzbar.

- 20 Die erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen zeichnen sich durch einen hervorragenden Aufbau aus, der deutlich über dem arithmetischen Mittel der Einzelkomponenten liegt (Synergismus). Eine wesentliche Verbesserung, die mit den erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen im Vergleich zu den bisher bekannten Produkten zur Erzielung von roten Tönen erhalten wird, liegt außerdem in
- 25 der geringen Änderung des Farbtones nach dem Seifen. Dieses Merkmal stellt für die Anwendung der mit den erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen gefärbten Textilien einen erheblichen Vorteil dar.

- 30 Die nachfolgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung, ohne sie auf die angegebenen Beispiele zu begrenzen.

Beispiel 1

25 Teile C.I. Vat Red 13 und 75 Teile C.I. Vat Red 1, jeweils in Form einer handelsüblichen Ware in Pulverform werden in einem geeigneten Gefäß gemischt und intensiv verrührt.

5

Beispiele 2 bis 11

Analog zu dem in Beispiel 1 angegebenen Verfahren können erfindungsgemäße Farbstoffmischungen auch durch Mischen der in folgender Tabelle genannten Mengen an Farbstoffen, jeweils in Form einer pulverförmigen Handelsware, die alle

10

nötigen Hilfsmittel bereits enthält, erhalten werden.

Beispiel	Teile C.I. Vat Red 13	Mischungskomponente	Teile
2	25	C.I. Vat Red 1	75
3	25	C.I. Vat Red 10	75
4	20	C.I. Vat Red 14	80
5	30	C.I. Vat Red 15	70
6	25	C.I. Vat Red 23	75
7	20	C.I. Vat Red 32	80
8	50	C.I. Vat Red 23	50
9	45	C.I. Vat Red 10	55
10	18	C.I. Vat Red 32	82
11	10	C.I. Vat Red 23	90

Beispiel 12

15 Der Aufbau der Einzelfarbstoffe C.I. Vat Red 13 und C.I. Vat Red 23 im Vergleich zu einer erfindungsgemäßen Mischung enthaltend 25 Gew.-% C.I. Vat Red 13 und 75 Gew.-% C.I. Vat Red 23 wurden wie folgt bestimmt.

1. Herstellung von Färbungen

Mit den Einzelfarbstoffen C.I. Vat Red 13 und C.I. Vat Red 23, sowie der

20 erfindungsgemäßen Mischung enthaltend 25 Gew.-% C.I. Vat Red 13 und 75 Gew.-% C.I. Vat Red 23 wurden Färbungen in den in der Tabelle 1 angegebenen Konzentrationen, also von 0,5 bis 9 %, jeweils bezogen auf das eingesetzte

Warengewicht der zu färbenden Baumwoll-Wirkware, nach folgender allgemeinen Verfahrensvorschrift hergestellt:

Ein Färbebehältnis wird mit einer Färbeflotte, die aus den angegebenen Mengen Farbstoff (Einzelfarbstoff oder Mischung), 18 ml/l (bei dunklen Farbtiefen bis zu 35 ml/l) Natronlauge 38°Bé und 6 g/l (bei dunklen Farbtiefen bis zu 12 gml/l)

Natriumdithionit als Reduktionsmittel besteht, und der zu färbenden Ware, nämlich Baumwoll-Wirkware, bei Raumtemperatur im Flottenverhältnis von 1 Teil Ware zu 20 Teilen Wasser befüllt. Es wird sodann verschlossen und mit 2°C/min auf 60°C aufgeheizt. Diese Temperatur wird dann 30 min beibehalten (bei dunklen Farbtiefen 45 min). Während dieser Zeit zieht der durch das Reduktionsmittel gelöste Farbstoff auf die Faser.

Anschließend wird mit kaltem Wasser gespült und im nächsten Schritt die Oxidation durchgeführt. Hierfür wird eine Behandlungsflotte im Flottenverhältnis von 1:50 bei 60°C vorbereitet, in dem 2 ml/l Wasserstoffperoxid 50% enthalten sind. Die

Oxidation findet während 10 min bei diesen Bedingungen statt. Durch den im anschließenden Seifschritt wird der endgültige Farbton der Färbung hergestellt.

Hierfür wird eine Behandlungsflotte im Flottenverhältnis von 1:50 bei 98°C vorbereitet, in dem 1 g/l eines handelsüblichen Seifmittels und 0,5 g/l Natriumkarbonat enthalten ist. Diese Behandlung wird über 20 min durchgeführt. Anschließend wird gespült, entwässert und getrocknet.

2. Bestimmung der Farbstärke

Die Farbtiefe der erhaltenen Färbungen wurde jeweils farbmetrisch bestimmt und durch den CDU-Wert (Color Density Unit) nach Kubelka-Munk dargestellt (siehe Tabelle 1).

Aus den für die Einzelfarbstoffe gefundenen Werten wurde die für die Mischung zu erwartenden Werte zusätzlich arithmetisch berechnet. Die experimentell gefundenen und rechnerisch bestimmten Werte ergeben sich aus Tabelle 1:

Tabelle 1

Mischung aus 25 Gew.-% C.I. Vat Red 13 und 75 Gew.-% C.-I. Vat Red 23				C.I. Vat 13		C.I.Vat 23	
experimentell		arithm. berechnet					
Konz.(%)	CDU Wert	Conc.	CDU Wert	Conc.	CDU Wert	Conc.	CDU Wert
0,5	0,694	0,5	0,607	0,5	0,73	0,5	0,566
1	1,247	1	1,091	1	1,383	1	0,993
2	2,096	2	1,839	2	2,607	2	1,583
3	2,904	3	2,359	3	3,599	3	1,946
5	3,873	5	3,109	5	4,813	5	2,541
7	4,407	7	3,530	7	5,401	7	2,906
9	4,802	9	3,803	9	5,706	9	3,169

Aus den Werten der Tabelle 1 ergibt sich, dass die erfindungsgemäße Mischung einen deutlich besseren Aufbau aufweist, als dies rechnerisch zu erwarten gewesen wäre. Es liegt eine überraschende Synergie der erfindungsgemäßen Mischung vor.

Beispiel 13

Das Seifverhalten der erfindungsgemäßen Farbstoffmischung des Beispiels 12 im

Vergleich zu den Einzelfarbstoffen wurde gemäß folgender Methode bestimmt:

Zunächst wurden Färbungen gemäß dem in Beispiel 12 angegebenen Verfahren bei einer Konzentration von 2% hergestellt. Nach Abschluss der jeweiligen Färbung inklusive der notwendigen Oxidation wird die Färbung mittels heißen und anschließend kalten Wassers im Überlauf je 5 min gespült. Die dafür verwendete Wassermenge ist nicht relevant. Hierbei ist nur darauf zu achten, dass nicht mehr benötigte Chemikalien und nicht fixierte Farbstoffanteile entfernt werden.

Anschließend wird die Färbung in 3 gleiche Teile geteilt.

Der erste Teil wird nur getrocknet. Der zweite Teil wird in einem vorbereiteten Wasserbad, welches auf 98°C gebracht wurde und 1 g/l handelsübliches

Waschmittel enthält, 1 Minute behandelt. Danach wird er dem Behandlungsbad entnommen und wiederum heiß und kalt im Überlauf gespült und anschließend getrocknet. Der dritte Teil wird wie der zweite Teil behandelt, jedoch verbleibt er 20 Minuten in dem auf 98°C gebrachten Behandlungsbad. Anschließend wird wiederum

Heiß und Kalt gespült und getrocknet. Nach einer mindestens vierstündigen Verweilzeit in einem klimatisierten Raum, können die drei verschieden behandelten Teile der farbmtrischen Beurteilung gegeneinander unterzogen werden. Hierbei wird der Farbtonunterschied der nicht behandelten Färbung zu der Färbung ermittelt, die 1 Minute in dem Behandlungsbad war und der Farbtonunterschied der nicht behandelten Färbung zu der Färbung die 20 Minuten in dem Behandlungsbad war.

In den Tabellen 2 und 3 werden die coloristischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Mischungen im Vergleich zum Seifverhalten der

Einzelkomponenten in Abhängigkeit der Behandlungszeit zwischen einer Minute und zwanzig Minuten bei 98°C wiedergegeben. Die Bewertung der Färbung erfolgt farbmtrisch durch Farbortmessung gemäß DIN 6174 und DIN 5033. Die dC Angaben in der Tabelle beschreiben die Änderung der Brillanz/Reinheit und die dH Angaben beschreiben die Änderung des Farbtönen. Die entscheidende Verbesserung liegt in der geringen Änderung des Farbtönen nach dem Seifen, ein Merkmal, das für die spätere Anwendung des so gefärbten Textiles einen wesentlichen Vorteil darstellt.

Tabelle 2 zeigt das Seifverhalten zwischen nicht geseift und 1 Minute Nachseifen bei 98°C:

Tabelle 2

	Mischung aus 25 Gew.-% C.I. Vat Red 13 und 75 Gew.-% C.-I. Vat Red 23	C.I. Vat 13	C.I.Vat 23
dC	-1,8	-2,3	0,6
dH	-0,4	-3,0	0,7

Tabelle 3 zeigt das Seifverhalten zwischen nicht geseift und 20 Minuten Nachseifen bei 98°C.

Tabelle 3

	Mischung aus 25 Gew.-% C.I. Vat Red 13 und 75 Gew.-% C.-I. Vat Red 23	C.I. Vat 13	C.I.Vat 23
dC	-0,9	-1,6	0,8
dH	0,1	-2,2	0,7

- 5 Die entscheidende Verbesserung liegt in der geringen Änderung des Farbtones nach dem Seifen, ein Merkmal, das für die spätere Anwendung des so gefärbten Textilartikels einen wesentlichen Vorteil darstellt.

- Die durch die erfindungsgemäße Mischung entstandene Farbtonstabilität ermöglicht
- 10 dem Anwender deutlich höhere Prozesssicherheit. Nachdem Farbtonverschiebungen bei Küpenfarbstoffen irreversible Veränderungen des Farbtones sind, wird durch die erfindungsgemäße Farbstoffmischung auch dem späteren Verwender des Textilartikels ein entscheidender Vorteil geboten.

Patentansprüche

1. Farbstoffmischung enthaltend den Farbstoff C.I. Vat Red 13 und mindestens einen Farbstoff aus der Reihe C.I. Vat Red 1, C.I. Vat Red 10, C.I. Vat Red 14, C.I. Vat Red 15, C.I. Vat Red 23 und C.I. Vat Red 32.
2. Farbstoffmischung gemäß Anspruch 1, enthaltend C.I. Vat Red 13 und C.I. Vat Red 23.
3. Farbstoffmischung gemäß Anspruch 1 enthaltend von 5 bis 95 Gew.-% C.I. Vat Red 13 und von 95 bis 5 Gew.-% mindestens eines Farbstoffes aus der Reihe C.I. Vat Red 1, C.I. Vat Red 10, C.I. Vat Red 14, C.I. Vat Red 15, C.I. Vat Red 23 und C.I. Vat Red 32.
4. Farbstoffmischung gemäß Anspruch 1, enthaltend von 10 bis 50 Gew.-% C.I. Vat Red 13 und von 50 bis 90 Gew.-% mindestens eines Farbstoffes aus der Reihe C.I. Vat Red 1, C.I. Vat Red 10, C.I. Vat Red 14, C.I. Vat Red 15, C.I. Vat Red 23 und C.I. Vat Red 32.
5. Farbstoffmischung gemäß Anspruch 1 und/oder 2, enthaltend 20 bis 30 Gew.-% C.I. Vat Red 13 und von 80 bis 70 Gew.-% C.I. Vat Red 23
6. Verfahren zur Herstellung einer Farbstoffmischung gemäß Anspruch 1 durch mechanisches Mischen der Einzelfarbstoffe.
7. Farbstoffpräparation enthaltend eine Farbstoffmischung gemäß Anspruch 1.
8. Verwendung einer Farbstoffmischung gemäß Anspruch 1 zum Färben und Bedrucken von Hydroxygruppen-enthaltenden Materialien.