

(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
9. November 2006 (09.11.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2006/117341 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:
Nicht klassifiziert

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2006/061923

(22) Internationales Anmeldedatum:
28. April 2006 (28.04.2006)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102005020741.3 2. Mai 2005 (02.05.2005) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **BASF Aktiengesellschaft** [DE/DE]; 67056
Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **GARCIA ESPINO,**
Andres Carlos [ES/DE]; Rathenastr.2, 68165 Mannheim
(DE). **KRÜSEMANN, Juliane** [DE/DE]; Langgasse 14,
67069 Ludwigshafen (DE). **PETER, Werner** [DE/US]; 9
Shadow Hill Way, Hackettstown, NJ 07840 (US).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF Aktiengesellschaft;**
67056 Ludwigshafen (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, MZ, 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 ver-
öffentlichen nach Erhalt des Berichts

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

(54) Title: USE OF LIQUID COLORANT PREPARATIONS FOR DYEING COMPOSITE CELLULOSE/POLYMER MATERI-
ALS

(54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON FLÜSSIGEN FARBMITTELZUBEREITUNGEN ZUR EINFÄRBUNG VON CEL-
LULOSE/POLYMER-VERBUNDWERKSTOFFEN

(57) Abstract: Disclosed is the use of liquid colorant preparations containing at least one pigment and at least one dye for dyeing
composite cellulose/polymer materials.

(57) Zusammenfassung: Verwendung von flüssigen Farbmittelzubereitungen, die mindestens ein Pigment und mindestens einen
Farbstoff enthalten, zur Einfärbung von Cellulose/Polymer-Verbundwerkstoffen.



WO 2006/117341 A2

Verwendung von flüssigen Farbmittelzubereitungen zur Einfärbung von Cellulose/Polymer-Verbundwerkstoffen

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von flüssigen Farbmittelzubereitungen, die mindestens ein Pigment und mindestens einen Farbstoff enthalten, zur Einfärbung von Cellulose/Polymer-Verbundwerkstoffen.

- 10 Cellulose/Polymer-Verbundwerkstoffe, insbesondere Lignocellulose/Polymer- oder Holz/Polymer-Verbundwerkstoffe (WPC: Wood Polymer Compound oder Wood Plastic Composite) zeichnen sich dadurch aus, daß sie sowohl die Eigenschaften von Holz als auch die Eigenschaften von Kunststoff aufweisen. Weiterhin ist von Vorteil, daß sie auf Basis von Rohstoffen aus dem Recycling hergestellt werden können. Sie sind für eine
- 15 Vielzahl von Anwendungen von Interesse. Beispielhaft genannt sei die Verwendung als Strukturelement in der Bauindustrie, z.B. als Trennwand, Dach, Fußboden, Fensterahmen und Verkleidung, sowie auch als Verpackungsmaterial.

- Die in den Verbundwerkstoffen eingesetzten Cellulosepartikel können unterschiedliche
- 20 Morphologie und dementsprechend unterschiedliche größte Partikeldurchmesser von etwa 1 bis 10 mm (Späne) über 0,1 bis 1 mm (Fasern) bis 0,01 bis 0,1 mm (Staub) aufweisen. Je feinteiliger die Cellulosepartikel sind, umso größer ist das Fassungsvermögen der Polymermatrix für diese Partikel, jedoch nimmt die Zugfestigkeit des Verbundwerkstoffs in der gleichen Richtung ab.

25

- Holz stellt das zur Zeit bevorzugte Cellulosematerial dar, wobei sowohl Weichhölzer, z.B. Pinie und Zeder, als auch Harthölzer, z.B. Eiche und Ahorn, verwendbar sind. Daneben sind auch andere pflanzliche Materialien geeignet, z.B. Fasern aus Sisal, Flachs, Hanf, Jute, Baumwolle und anderen Getreiden, Bambus, Stroh, Schilf, Kokos-
- 30 fasern, Bananenfasern, Flachsschäben, Reisschalen und Erdnußschalen.

- Als Polymerkomponente werden in der Regel thermoplastische Polymere verwendet. Bevorzugte Polymere sind insbesondere Polyethylen, Polypropylen und Polyvinylchlorid, selbstverständlich sind jedoch auch andere Polymere, wie ABS (Pfcopolymerisate von Acrylnitril und Styrol auf Butadienkautschuke), ASA (Pfcopolymerisate von Styrol und Acrylnitril auf Polyalkylacrylatkautschuke), SAN (Styrol-Acrylnitril-Copolymere) und PU (Polyurethane), geeignet.
- 35

- In der Regel liegt das Mischungsverhältnis bei 40 bis 95 Gew.-% Cellulosepartikel und
- 40 5 bis 60 Gew.-% Polymer.

Die Herstellung der Cellulose/Polymer-Verbundwerkstoffe erfolgt im allgemeinen so, daß zunächst zum Ausgleich des Dichteunterschieds zwischen Polymer und Cellulo-

2

separtikeln ein Mischgranulat hergestellt wird. Dazu werden Polymer und Cellulosepartikel zunächst in einen Heizmischer dosiert, in dem das Polymer aufgeschmolzen und mit den Cellulosepartikeln gemischt wird. Diese Mischung wird dann in einem Kühlmischer granuliert. Das Granulat wird anschließend extrudiert und kann durch Spritzguß
5 in die gewünschte Form gebracht werden.

In der Regel werden dabei Additive zugesetzt, die die Kompatibilität von Cellulosekomponente und Polymerkomponente und/oder die Interphasenhaftung erhöhen (z.B. maleinsäuremodifizierte Polyolefine oder Isocyanate) oder die Prozeßfähigkeit der
10 Extrusion begünstigen (z.B. Harze, Wachse).

Weiterhin werden üblicherweise Additive zur Modifizierung der technischen Eigenschaften der Verbundwerkstoffe (Zugfestigkeit, Dichte, Flexibilität, Stoßempfindlichkeit, Wärmebeständigkeit), zu ihrem mechanischen oder chemischen Schutz, zur Erhöhung
15 ihrer Lebensdauer und zu ihrer ästhetischen Gestaltung eingesetzt. Solche Additive können z.B. Schaummittel zur Aufschäumung der Polymermatrix, Fließadditive, thermische Stabilisatoren, Biozide, Insektizide, Antioxidantien, UV-Lichtschutzmittel, Antistatika, Flammenschutzmittel, Füller und Farbmittel sein.

20 Zur Einfärbung von Cellulose/Polymer-Verbundwerkstoffen sind verschiedene Vorgehensweisen bekannt.

In der DE-A-20 42 496 werden für diesen Zweck granuläre Farbmittelkonzentrate beschrieben, die 20 Gew.-% einer 1:1-Mischung von C.I. Pigment Blue 15 und einem
25 blauen Reaktivfarbstoff oder 20 Gew.-% nur des Pigments oder Farbstoffs und 80 Gew.-% eines Polyethylenwachses enthalten. Die Konzentrate werden mit Holzmehl und Polymerkomponente gemischt und dann gemeinsam extrudiert.

In der WO-A-02/103113 werden Verbundwerkstoffe auf Basis von Holzmehl hergestellt, die an der Oberfläche den Eindruck einer Holzmaserung vermitteln, indem eine
30 Kombination von Pigment/Olefin-Masterbatch und nicht näher beschriebenem flüssigen Farbmittel wiederum bei der Extrusion zugegeben wird.

Aus der US-A-2004/0076847 sind Verbundwerkstoffe auf Basis von Holzmehl und Polyvinylchlorid bekannt, bei denen das Holzmehl mit wäßrigen Pigmentdispersionen
35 eingefärbt wurde. Als bevorzugte Pigmente werden Metalloxidpigmente, wie Eisen(III)-oxid und Manganantimontitanat, sowie Kupferphthalocyanin genannt. Außerdem wird die Möglichkeit der Färbung mit wäßrigen Farbstofflösungen erwähnt.

40 In der EP-A-888 870 werden Verpackungsmaterialien auf Basis von transparenten Verbundwerkstoffen mit niedrigem Holzfaseranteil beschrieben. Es wird erwähnt, daß

3

das transparente Polymer mit Farbstofflösungen eingefärbt oder die Holzfasern mit farbigem Material beschichtet werden können.

5 Schließlich sind aus der US-A-2002/0040557 Bauteile zur Dachverkleidung auf Basis von Cellulose/Polymer-Verbundwerkstoffen bekannt, die durch Verpressen einer Mischung von Cellulosefasern, Polymer, maleinsäuregepropftem Polyolefin als Kupp-

10 lungsmittel, UV-Lichtschutzmittel, thermischem Stabilisator, Eisenoxidpigment, Fungizid und Flammschutzmittel hergestellt werden.

Bei keiner der bekannten Vorgehensweisen zur Herstellung von gefärbten Cellulose/Polymer-Verbundwerkstoffen wird eine flüssige Farbmittelzubereitung eingesetzt, die gleichzeitig Pigment und Farbstoff enthält.

15 Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, Farbmittelpräparationen bereitzustellen, mit denen Cellulose/Polymer-Verbundwerkstoffe vorteilhaft eingefärbt werden können.

Demgemäß wurde die Verwendung von flüssigen Farbmittelzubereitungen, die mindestens ein Pigment und mindestens einen Farbstoff enthalten, zur Einfärbung von Cellulose/Polymer-Verbundwerkstoffen gefunden.

20 Derartige Farbmittelzubereitungen sind aus den WO-A-04/35276 und 35277 bekannt, wo sie zur Einfärbung von Span-, MDF- und OSB-Platten eingesetzt werden.

25 Auch bei der Einfärbung der Cellulosepartikel in Cellulose/Polymer-Verbundwerkstoffen kommen die vorteilhaften Eigenschaften dieser Farbmittelzubereitungen zur Geltung. So können die Cellulosepartikel unabhängig von ihrer Größe, also auch größere Holzspäne, problemlos durchgefärbt werden und erhalten kräftige, brillante und lichtechte Farben. Auf diese Weise ist eine effizientere Einfärbung von Cellulose/Polymer-Verbundwerkstoffen möglich, da mit den Cellulosepartikeln der Hauptbestandteil

30 dieser Verbundwerkstoffe und nicht nur die mengenmäßig untergeordnete Polymermatrix eingefärbt wird.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden flüssigen Farbmittelzubereitungen enthalten bevorzugt 0,5 bis 10 Gew.-% Farbstoff, bezogen auf das Pigment.

35 Besonders bevorzugt enthalten die erfindungsgemäß zu verwendenden Farbmittelzubereitungen (A) mindestens ein Pigment, (B) mindestens einen Farbstoff, (C) mindestens ein Dispergiermittel und (D) Wasser oder ein Gemisch von Wasser und mindestens einem Wasserrückhaltemittel.

40

4

Als Komponente (A) können in den erfindungsgemäß zu verwendenden Farbmittelzubereitungen organische oder anorganische Pigmente enthalten sein. Selbstverständlich können die Farbmittelzubereitungen auch Mischungen verschiedener organischer oder verschiedener anorganischer Pigmente oder Mischungen von organischen und anorganischen Pigmenten enthalten.

Die Pigmente liegen bevorzugt in feinteiliger Form vor und haben dementsprechend üblicherweise mittlere Teilchengrößen von 0,1 bis 5 µm, insbesondere 0,1 bis 3 µm und vor allem 0,1 bis 1 µm.

Je nach dem gewünschten Effekt können die Pigmente in transparenter oder deckender Form eingesetzt werden.

Bei den organischen Pigmenten handelt es sich üblicherweise um organische Bunt- und Schwarzpigmente. Anorganische Pigmente können ebenfalls Farbpigmente (Bunt-, Schwarz- und Weißpigmente) sowie Glanzpigmente sein.

Im folgenden seien als Beispiele für geeignete organische Farbpigmente genannt:

- 20 - Monoazopigmente: C.I. Pigment Brown 25;
C.I. Pigment Orange 5, 13, 36, 38, 64 und 67;
C.I. Pigment Red 1, 2, 3, 4, 5, 8, 9, 12, 17, 22, 23,
31, 48:1, 48:2, 48:3, 48:4, 49, 49:1, 51:1, 52:1,
52:2, 53, 53:1, 53:3, 57:1, 58:2, 58:4, 63, 112, 146,
25 148, 170, 175, 184, 185, 187, 191:1, 208, 210, 245,
247 und 251;
C.I. Pigment Yellow 1, 3, 62, 65, 73, 74, 97, 120,
151, 154, 168, 181, 183 und 191;
C.I. Pigment Violet 32;
- 30 - Disazopigmente: C.I. Pigment Orange 16, 34, 44 und 72;
C.I. Pigment Yellow 12, 13, 14, 16, 17, 81, 83, 106,
113, 126, 127, 155, 174, 176, 180 und 188;
- 35 - Disazokondensationspigmente: C.I. Pigment Yellow 93, 95 und 128;
C.I. Pigment Red 144, 166, 214, 220, 221, 242 und
262;
C.I. Pigment Brown 23 und 41;
- 40 - Anthanthronpigmente: C.I. Pigment Red 168;

5

- Anthrachinonpigmente: C.I. Pigment Yellow 147, 177 und 199;
C.I. Pigment Violet 31;
- Anthrapyrimidinpigmente: C.I. Pigment Yellow 108;
- 5 - Chinacridonpigmente: C.I. Pigment Orange 48 und 49;
C.I. Pigment Red 122, 202, 206 und 209;
C.I. Pigment Violet 19;
- 10 - Chinophthalonpigmente: C.I. Pigment Yellow 138;
- Diketopyrrolopyrrolpigmente: C.I. Pigment Orange 71, 73 und 81;
C.I. Pigment Red 254, 255, 264, 270 und 272;
- 15 - Dioxazinpigmente: C.I. Pigment Violet 23 und 37;
C.I. Pigment Blue 80;
- Flavanthronpigmente: C.I. Pigment Yellow 24;
- 20 - Indanthronpigmente: C.I. Pigment Blue 60 und 64;
- Isoindolinpigmente: C.I. Pigmente Orange 61 und 69;
C.I. Pigment Red 260;
C.I. Pigment Yellow 139 und 185;
- 25 - Isoindolinonpigmente: C.I. Pigment Yellow 109, 110 und 173;
- Isoviolanthronpigmente: C.I. Pigment Violet 31;
- 30 - Metallkomplexpigmente: C.I. Pigment Red 257;
C.I. Pigment Yellow 117, 129, 150, 153 und 177;
C.I. Pigment Green 8;
- Perinonpigmente: C.I. Pigment Orange 43;
35 C.I. Pigment Red 194;
- Perylenpigmente: C.I. Pigment Black 31 und 32;
C.I. Pigment Red 123, 149, 178, 179, 190 und 224;
C.I. Pigment Violet 29;
- 40 - Phthalocyaninpigmente: C.I. Pigment Blue 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 15:6

6

und 16;
C.I. Pigment Green 7 und 36;

5 - Pyranthronpigmente: C.I. Pigment Orange 51;
C.I. Pigment Red 216;

- Pyrazolochinazolonpigmente: C.I. Pigment Orange 67;
C.I. Pigment Red 251;

10 - Thioindigopigmente: C.I. Pigment Red 88 und 181;
C.I. Pigment Violet 38;

15 - Triarylcarboniumpigmente: C.I. Pigment Blue 1, 61 und 62;
C.I. Pigment Green 1;
C.I. Pigment Red 81, 81:1 und 169;
C.I. Pigment Violet 1, 2, 3 und 27;

- C.I. Pigment Black 1 (Anilinschwarz);

20 - C.I. Pigment Yellow 101 (Aldazingelb);

- C.I. Pigment Brown 22.

Geeignete anorganische Farbpigmente sind z.B.:

25

- Weißpigmente: Titandioxid (C.I. Pigment White 6), Zinkweiß, Farbenzinkoxid;
Zinksulfid, Lithopone;

30

- Schwarzpigmente: Eisenoxidschwarz (C.I. Pigment Black 11), Eisen-Mangan-
Schwarz, Spinellschwarz (C.I. Pigment Black 27); Ruß (C.I.
Pigment Black 7);

35

- Buntpigmente: Chromoxid, Chromoxidhydratgrün; Chromgrün (C.I. Pigment
Green 48); Cobaltgrün (C.I. Pigment Green 50);
Ultramaringrün;

Kobaltblau (C.I. Pigment Blue 28 und 36; C.I. Pigment Blue 72);
Ultramarinblau; Manganblau;

40

Ultramarinviolett; Kobalt- und Manganviolett;

7

- Eisenoxidrot (C.I. Pigment Red 101); Cadmiumsulfoselenid (C.I. Pigment Red 108); Cersulfid (C.I. Pigment Red 265); Molybdatrot (C.I. Pigment Red 104); Ultramarinrot;
- 5 Eisenoxidbraun (C.I. Pigment Brown 6 und 7), Mischbraun, Spinell- und Korundphasen (C.I. Pigment Brown 29, 31, 33, 34, 35, 37, 39 und 40), Chromtitangelb (C.I. Pigment Brown 24), Chromorange;
- 10 Cersulfid (C.I. Pigment Orange 75);
- 15 Eisenoxidgelb (C.I. Pigment Yellow 42); Nickeltitangelb (C.I. Pigment Yellow 53; C.I. Pigment Yellow 157, 158, 159, 160, 161, 162, 163, 164 und 189); Chromtitangelb; Spinellphasen (C.I. Pigment Yellow 119); Cadmiumsulfid und Cadmiumzink-sulfid (C.I. Pigment Yellow 37 und 35); Chromgelb (C.I. Pigment Yellow 34); Bismutvanadat (C.I. Pigment Yellow 184).

20 Bei den Glanzpigmenten handelt es sich um einphasig oder mehrphasig aufgebaute plättchenförmige Pigmente, deren Farbenspiel durch das Zusammenspiel von Interferenz-, Reflexions- und Absorptionsphänomenen geprägt ist. Als Beispiele seien Aluminiumplättchen und ein- oder mehrfach, insbesondere mit Metalloxiden beschichtete Aluminium-, Eisenoxid- und Glimmerplättchen genannt.

25 Je nach der gewünschten Anwendung des Verbundwerkstoffs wird man die Pigmente gezielt auswählen. Für Außenanwendungen eignen sich z.B. hochlichtechte Pigmente, wie anorganische Pigmente und organische Pigmente aus der Perylen-, Indanthron- und Kupferphthalocyaninreihe. Durch Verwendung von leitfähigem Ruß sind leitfähige Verbundwerkstoffe erhältlich, die für antistatische Auskleidungen von Interesse sind.

30 In der Regel enthalten die erfindungsgemäß zu verwendenden Farbmittelzubereitungen 10 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 60 Gew.-%, Pigment (A).

35 Als Komponente (B) enthalten die erfindungsgemäß zu verwendenden Farbmittelzubereitungen mindestens einen Farbstoff. Geeignet sind dabei insbesondere Farbstoffe, die in Wasser oder einem mit Wasser mischbaren oder in Wasser löslichen organischen Lösungsmittel löslich sind. Bevorzugt weisen die eingesetzten Farbstoffe (B) einen den Pigmenten (A) jeweils vergleichbaren Farbton auf, da auf diese Weise eine besonders intensive Färbung der Holzwerkstoffe erzielbar ist. Es können jedoch auch

40 im Farbton abweichende Farbstoffe (B) eingesetzt werden, wodurch Nuancierungen der Färbung möglich sind.

Geeignet sind insbesondere kationische Farbstoffe, anionische Farbstoffe und Dispersionsfarbstoffe.

- 5 Geeignete kationische Farbstoffe (B) entstammen insbesondere der Di- und Triarylmethan-, Xanthen-, Azo-, Cyanin-, Azacyanin-, Methin-, Acridin-, Safranin-, Oxazin-, Indulin-, Nigrosin- und Phenazin-Reihe, wobei Farbstoffe aus der Azo-, Triarylmethan- und Xanthenreihe bevorzugt sind.
- 10 Im einzelnen seien beispielhaft aufgeführt: C.I. Basic Yellow 1, 2 und 37; C.I. Basic Orange 2; C.I. Basic Red 1 und 108; C.I. Basic Blue 1, 7 und 26; C.I. Basic Violet 1, 3, 4, 10, 11 und 49; C.I. Basic Green 1 und 4; C.I. Basic Brown 1 und 4.

- Kationische Farbstoffe (B) können auch externe basische Gruppen enthaltende Farbmittel sein. Geeignete Beispiele sind hier C.I. Basic Blue 15 und 161.
- 15

- Als kationische Farbstoffe (B) können auch die korrespondierenden Farbbasen in Gegenwart von löslich machenden sauren Agentien eingesetzt werden. Als Beispiele seien genannt: C.I. Solvent Yellow 34; C.I. Solvent Orange 3; C.I. Solvent Red 49; C.I. Solvent Violet 8 und 9; C.I. Solvent Blue 2 und 4; C.I. Solvent Black 7.
- 20

- Geeignete anionische Farbstoffe sind insbesondere sulfonsäuregruppenhaltige Verbindungen aus der Reihe der Azo-, Anthrachinon-, Metallkomplex-, Triarylmethan-, Xanthen- und Stilbenreihe, wobei Farbstoffe aus der Triarylmethan-, Azo- und Metallkomplex- (vor allem Kupfer-, Chrom- und Kobaltkomplex-) Reihe bevorzugt sind.
- 25

- Im einzelnen genannt seien beispielsweise: C.I. Acid Yellow 3, 19, 36 und 204; C.I. Acid Orange 7, 8 und 142; C.I. Acid Red 52, 88, 351 und 357; C.I. Acid Violet 17 und 90; C.I. Acid Blue 9, 193 und 199; C.I. Acid Black 194; anionische Chromkomplexfarbstoffe wie C.I. Acid Violet 46, 56, 58 und 65; C.I. Acid Yellow 59; C.I. Acid Orange 44, 74 und 92; C.I. Acid Red 195; C.I. Acid Brown 355 und C.I. Acid Black 52; anionische Kobaltkomplexfarbstoffe wie C.I. Acid Yellow 119 und 204; C.I. Direct Yellow 4 und 11; C.I. Direct Red 80, 81 und 254 und C.I. Direct Blue 199.
- 30

- Diese Farbstoffe sind insbesondere dann wasserlöslich, wenn sie als Alkalimetallsalz, vor allem Lithium-, Natrium- oder Kaliumsalz, oder als nichtsubstituiertes oder substituiertes Ammoniumsalz, vor allem Alkanolammoniumsalz, vorliegen.
- 35

- Dispersionsfarbstoffe werden vorzugsweise in Form kommerziell erhältlicher, wäßriger Dispersionen eingesetzt und entfalten ihre färbende Wirkung im Herstellungsprozeß der Cellulose/Polymer-Verbundwerkstoffe durch Diffusion bei hohen Temperaturen.
- 40

Besonders geeignet sind z.B. Dispersionsfarbstoffe aus der Reihe der Chinophthalone und Anthrachinone.

- 5 Die erfindungsgemäß zu verwendenden Farbmittelzubereitungen enthalten den Farbstoff (B) im allgemeinen in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 8 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Pigment (A). Bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung, entspricht dies Mengen von in der Regel 0,05 bis 7 Gew.-%, vor allem 0,1 bis 5,6 Gew.-%.

10

Bevorzugte Pigment/Farbstoff-Kombinationen sind z.B.: C.I. Pigment Blue 15:1 und C.I. Basic Violet 4; C.I. Pigment Green 7 und C.I. Basic Green 4; C.I. Pigment Green 7 und C.I. Direct Blue 199; C.I. Pigment Red 48:2 und C.I. Direct Red 80; C.I. Pigment Red 112 und C.I. Direct Red 254; C.I. Pigment Orange 34 und C.I. Direct Yellow 11; C.
15 I. Pigment Yellow 74 und C.I. Direct Yellow 4; C.I. Pigment Black 7 und C.I. Basic Violet 3.

Als Komponente (C) ist in den erfindungsgemäß zu verwendenden Farbmittelzubereitungen mindestens ein Dispergiermittel enthalten.

20

Besonders geeignete Dispergiermittel (C) sind nichtionische und anionische wasserlösliche oberflächenaktive Additive.

Besonders geeignete nichtionische Additive (C) basieren auf Polyethern (Additive
25 (C1)).

30

Neben den ungemischten Polyalkylenoxiden, bevorzugt C₂-C₄-Alkylenoxiden und phenylsubstituierten C₂-C₄-Alkylenoxiden, insbesondere Polyethylenoxiden, Polypropylenoxiden und Poly(phenylethylenoxiden), sind hier vor allem Blockcopolymerisate, insbesondere Polypropylenoxid- und Polyethylenoxidblöcke oder Poly(phenylethylenoxid)- und Polyethylenoxidblöcke aufweisende Polymerisate, und auch statistische Copolymerisate dieser Alkylenoxide geeignet.

35

Diese Polyalkylenoxide können durch Polyaddition der Alkylenoxide an Startermoleküle, wie an gesättigte oder ungesättigte aliphatische und aromatische Alkohole, Phenol oder Naphthol, das jeweils durch Alkyl, insbesondere C₁-C₁₂-Alkyl, vorzugsweise C₄-C₁₂- bzw. C₁-C₄-Alkyl, substituiert sein kann, gesättigte oder ungesättigte aliphatische und aromatische Amine, gesättigte oder ungesättigte aliphatische Carbonsäuren und Carbonsäureamide hergestellt werden. Üblicherweise werden 1 bis 300 mol, bevorzugt
40 3 bis 150 mol, Alkylenoxid je mol Startermolekül eingesetzt.

Geeignete aliphatische Alkohole enthalten dabei in der Regel 6 bis 26 C-Atome, bevorzugt 8 bis 18 C-Atome, und können unverzweigt, verzweigt oder cyclisch aufgebaut sein. Als Beispiele seien Octanol, Nonanol, Decanol, Isodecanol, Undecanol, Dodecanol, 2-Butyloctanol, Tridecanol, Isotridecanol, Tetradecanol, Pentadecanol, Hexadecanol (Cetylalkohol), 2-Hexyldecanol, Heptadecanol, Octadecanol (Stearylalkohol), 2-Heptylundecanol, 2-Octyldecanol, 2-Nonyltridecanol, 2-Decyltetradecanol, Oleylalkohol und 9-Octadecenol sowie auch Mischungen dieser Alkohole, wie C₈/C₁₀-, C₁₃/C₁₅- und C₁₆/C₁₈-Alkohole, und Cyclopentanol und Cyclohexanol genannt. Von besonderem Interesse sind die gesättigten und ungesättigten Fettalkohole, die durch Fettspaltung und Reduktion aus natürlichen Rohstoffen gewonnen werden, und die synthetischen Fettalkohole aus der Oxosynthese. Die Alkylenoxidaddukte an diese Alkohole weisen üblicherweise mittlere Molekulargewichte M_n von 200 bis 5000 auf.

Als Beispiele für die obengenannten aromatischen Alkohole seien neben unsubstituiertem Phenol und α- und β-Naphthol Hexylphenol, Heptylphenol, Octylphenol, Nonylphenol, Isononylphenol, Undecylphenol, Dodecylphenol, Di- und Tributylphenol und Dinonylphenol genannt.

Geeignete aliphatische Amine entsprechen den oben aufgeführten aliphatischen Alkoholen. Besondere Bedeutung haben auch hier die gesättigten und ungesättigten Fettamine, die vorzugsweise 14 bis 20 C-Atome aufweisen. Als aromatische Amine seien beispielsweise Anilin und seine Derivate genannt.

Als aliphatische Carbonsäuren eignen sich insbesondere gesättigte und ungesättigte Fettsäuren, die bevorzugt 14 bis 20 C-Atome enthalten, und hydrierte, teilhydrierte und unhydrierte Harzsäuren sowie auch mehrwertige Carbonsäuren, z.B. Dicarbonsäuren, wie Maleinsäure.

Geeignete Carbonsäureamide leiten sich von diesen Carbonsäuren ab.

Neben den Alkylenoxidaddukten an die einwertigen Amine und Alkohole sind die Alkylenoxidaddukte an mindestens bifunktionelle Amine und Alkohole von ganz besonderem Interesse.

Als mindestens bifunktionelle Amine sind zwei- bis fünfwertige Amine bevorzugt, die insbesondere der Formel H₂N-(R¹-NR²)_n-H (R¹: C₂-C₆-Alkylen; R²: Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl; n: 1 bis 5) entsprechen. Im einzelnen seien beispielhaft genannt: Ethylen-diamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentamin, Propylendiamin-1,3, Dipropylentriamin, 3-Amino-1-ethylenaminopropan, Hexamethyldiamin, Di-hexamethylentriamin, 1,6-Bis-(3-aminopropylamino)hexan und N-Methyldipropyl-

triamin, wobei Hexamethyldiamin und Diethylentriamin besonders bevorzugt sind und Ethylendiamin ganz besonders bevorzugt ist.

5 Vorzugsweise werden diese Amine zunächst mit Propylenoxid und anschließend mit Ethylenoxid umgesetzt. Der Gehalt der Blockcopolymerisate an Ethylenoxid liegt üblicherweise bei etwa 10 bis 90 Gew.-%.

Die Blockcopolymerisate auf Basis mehrwertiger Amine weisen in der Regel mittlere Molekulargewichte M_n von 1 000 bis 40 000, vorzugsweise 1 500 bis 30 000, auf.

10 Als mindestens bifunktionelle Alkohole sind zwei- bis fünfwertige Alkohole bevorzugt. Beispielsweise seien C_2 - C_6 -Alkylenglykole und die entsprechenden Di- und Polyalkylenglykole, wie Ethylenglykol, Propylenglykol-1,2 und -1,3, Butylenglykol-1,2 und -1,4, Hexylenglykol-1,6, Dipropylenglykol und Polyethylenglykol, Glycerin und Pentaerythrit
15 genannt, wobei Ethylenglykol und Polyethylenglykol besonders bevorzugt und Propylenglykol und Dipropylenglykol ganz besonders bevorzugt sind.

Besonders bevorzugte Alkylenoxidaddukte an mindestens bifunktionelle Alkohole weisen einen zentralen Polypropylenoxidblock auf, gehen also von einem Propylenglykol oder Polypropylenglykol aus, das zunächst mit weiterem Propylenoxid und dann mit
20 Ethylenoxid umgesetzt wird. Der Gehalt der Blockcopolymerisate an Ethylenoxid liegt üblicherweise bei 10 bis 90 Gew.-%.

Die Blockcopolymerisate auf Basis mehrwertiger Alkohole weisen im allgemeinen mittlere Molekulargewichte M_n von 1 000 bis 20 000, vorzugsweise 1 000 bis 15 000, auf.

Derartige Alkylenoxidblockcopolymerisate sind bekannt und im Handel z.B. unter den Namen Tetronic® und Pluronic® (BASF) erhältlich.

30 Als Beispiele für die als Komponente (C) besonders geeigneten wasserlöslichen anionischen oberflächenaktiven Mittel seien Additive auf Basis von Polymerisaten ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren (C2), Additive auf Basis von Polyurethanen (C3) und Additive auf Basis von sauren Phosphorsäure-, Phosphonsäure-, Schwefelsäure- und/oder Sulfonsäureestern der oben genannten Polyether (C3) genannt.

35 Selbstverständlich können auch Mischungen mehrerer Additive (C) verwendet werden, also sowohl Mischungen verschiedener nichtionischer Additive als auch Mischungen verschiedener anionischer Additive sowie Mischungen von nichtionischen und anionischen Additiven.

40

12

Als anionische wasserlösliche oberflächenaktive Additive auf der Basis von Polymerisaten ungesättigter Carbonsäuren (C2) eignen sich insbesondere Additive aus der Gruppe der Homo- und Copolymerisate von ethylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren und/oder ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren, die keine Säurefunktion
5 enthaltende Vinylmonomere zusätzlich einpolymerisiert enthalten können, der Alkoxylierungsprodukte dieser Homo- und Copolymerisate und der Salze dieser Homo- und Copolymerisate und ihrer Alkoxylierungsprodukte.

Als Beispiele für die carboxylgruppenhaltigen Monomere und die Vinylmonomere seien
10 genannt:

- Acrylsäure, Methacrylsäure und Crotonsäure;
- Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Maleinsäuremonoester, Maleinsäuremono-
15 amide, Umsetzungsprodukte von Maleinsäure mit Diaminen, die zu aminoxidgruppenhaltigen Derivaten oxidiert sein können, und Fumarsäure, wobei Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid und Maleinsäuremonoamide bevorzugt sind;
- Vinylaromaten, wie Styrol, Methylstyrol und Vinyltoluol; Ethylen, Propylen, Isobuten, Diisobuten und Butadien; Vinylether, wie Polyethylenglykolmonovinylether;
20 Vinylester linearer oder verzweigter Monocarbonsäuren, wie Vinylacetat und Vinylpropionat; Alkylester und Arylester ethylenisch ungesättigter Monocarbonsäuren, insbesondere Acrylsäure- und Methacrylsäureester, wie Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, Pentyl-, Hexyl-, 2-Ethylhexyl-, Nonyl-, Lauryl- und Hydroxyethyl-
25 (meth)acrylat sowie Phenyl-, Naphthyl- und Benzyl(meth)acrylat; Dialkylester von ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren, wie Dimethyl-, Diethyl-, Dipropyl-, Diisopropyl-, Dibutyl-, Dipentyl-, Dihexyl-, Di-2-ethylhexyl-, Dinonyl-, Dilauryl- und Di-2-hydroxyethylmaleinat und -fumarat; Vinylpyrrolidon; Acrylnitril und Methacrylnitril,
30 wobei Styrol, Isobuten, Diisobuten, Acrylsäureester und Polyethylenglykolmonovinylether bevorzugt sind.

Als Beispiele für bevorzugte Homopolymerisate dieser Monomere sind insbesondere Polyacrylsäuren zu nennen.

35 Die Copolymerisate der genannten Monomere können aus zwei oder mehreren, insbesondere drei verschiedenen Monomeren aufgebaut sein. Es können statistische Copolymerisate, alternierende Copolymerisate, Blockcopolymerisate und Pfropfcopolymerisate vorliegen. Als bevorzugte Copolymerisate seien Styrol/Acrylsäure-, Acrylsäure/Maleinsäure-, Acrylsäure/Methacrylsäure-, Butadien/Acrylsäure-, Isobuten/Maleinsäure-,
40 Diisobuten/Maleinsäure- und Styrol/Maleinsäure-Copolymerisate, die jeweils

als zusätzliche Monomerbestandteile Acrylsäureester und/oder Maleinsäureester enthalten können, genannt.

5 Vorzugsweise liegen die Carboxylgruppen der nicht alkoxylierten Homo- und Copolymerisate zumindest teilweise in Salzform vor, um Wasserlöslichkeit zu gewährleisten. Geeignet sind beispielsweise die Alkalimetallsalze, wie Natrium- und Kaliumsalze, und die Ammoniumsalze.

10 Üblicherweise weisen die nicht alkoxylierten polymeren Additive (C2) mittlere Molekulargewichte M_w von 900 bis 250 000 auf. Die für die einzelnen Polymerisate besonders geeigneten Molekulargewichtsbereiche hängen naturgemäß von deren Zusammensetzung ab. Im folgenden werden für verschiedene Polymerisate beispielhaft Molekulargewichtsangaben gemacht: Polyacrylsäuren: M_w von 900 bis 250 000; Styrol/Acrylsäure-Copolymerisate: M_w von 1 000 bis 50 000; Acrylsäure/Methacrylsäure-Copolymerisate: M_w von 1 000 bis 250 000; Acrylsäure/Maleinsäure-Copolymerisate: M_w von 2 000 bis 70 000.

Neben diesen Homo- und Copolymerisaten selbst sind auch ihre Alkoxylierungsprodukte als Additive (C2) von besonderem Interesse.

20 Hierunter sind erfindungsgemäß vor allem die teilweise bis (soweit dies möglich ist) vollständig mit Polyetheralkoholen veresterten Polymerisate zu verstehen. In der Regel beträgt der Veresterungsgrad dieser Polymerisate 30 bis 80 mol-%.

25 Für die Veresterung geeignet sind insbesondere die Polyetheralkohole selbst, vorzugsweise Polyethylenglykole und Polypropylenglykole, sowie deren einseitig endgruppenverschlossene Derivate, vor allem die entsprechenden Monoether, wie Monoarylether, z.B. Monophenylether, und insbesondere Mono- C_1 - C_{26} -alkylether, z.B. mit Fettalkoholen veretherte Ethylen- und Propylenglykole, und die Polyetheramine, die 30 z.B. durch Umwandlung einer terminalen OH-Gruppe der entsprechenden Polyetheralkohole oder durch Polyaddition von Alkylenoxiden an vorzugsweise primäre aliphatische Amine herstellbar sind. Bevorzugt sind dabei Polyethylenglykole, Polyethylenglykolmonoether und Polyetheramine. Die mittleren Molekulargewichte M_n der verwendeten Polyetheralkohole und ihrer Derivate liegen üblicherweise bei 200 bis 10 000.

35 Durch Steuerung des Verhältnisses von polaren zu unpolaren Gruppen können die oberflächenaktiven Eigenschaften der Additive (C2) gezielt eingestellt werden.

Derartige anionische oberflächenaktive Additive (C2) sind ebenfalls bekannt und im 40 Handel z.B. unter den Namen Sokalan® (BASF), Joncryl® (Johnson Polymer),

Alcosperse® (Alco), Geropon® (Rhodia), Good-Rite® (Goodrich), Neoresin® (Avecia), Orotan® und Morez® (Rohm & Haas), Disperbyk® (Byk) sowie Tegospers® (Goldschmidt) erhältlich.

- 5 Als anionische oberflächenaktive Additive können die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen weiterhin Additive auf Polyurethanbasis (C3) enthalten.

10 Erfindungsgemäß sollen dabei unter dem Begriff Polyurethan nicht nur die reinen Umsetzungsprodukte von mehrwertigen Isocyanaten (C3a) mit isocyanatreaktive Hydroxygruppen enthaltenden organischen Verbindungen (C3b) verstanden werden, sondern auch solche Umsetzungsprodukte, die durch den Zusatz von weiteren isocyanatreaktiven Verbindungen, z.B. von primäre oder sekundäre Aminogruppen tragenden Carbonsäuren, zusätzlich funktionalisiert sind.

- 15 Diese Additive zeichnen sich gegenüber anderen oberflächenaktiven Additiven durch ihre geringe Ionenleitfähigkeit und ihren neutralen pH-Wert aus.

Als mehrwertige Isocyanate (C3a) für die Herstellung der Additive (C3) eignen sich insbesondere Diisocyanate, es können aber auch Verbindungen mit drei oder vier Isocyanatgruppen eingesetzt werden. Es können sowohl aromatische als auch aliphatische Isocyanate verwendet werden.

20

Als Beispiele für bevorzugte Di- und Triisocyanate seien aufgeführt: 2,4-Toluylendiisocyanat (2,4-TDI), 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (4,4'-MDI), para-Xylylendiisocyanat, 1,4-Diisocyanatobenzol, Tetramethylxylylendiisocyanat (TMXDI), 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat (2,4'-MDI) und Triisocyanatotoluol sowie Isophorondiisocyanat (IPDI), 2-Butyl-2-ethylpentamethylendiisocyanat, Tetramethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Dodecamethylendiisocyanat, 2,2-Bis(4-isocyanatocyclohexyl)propan, Trimethylhexandiisocyanat, 2-Isocyanatopropylcyclohexylisocyanat, 2,4,4- und 2,2,4-Trimethylhexamethylendiisocyanat, 2,4'-Methylenbis(cyclohexyl)diisocyanat, cis-Cyclohexan-1,4-diisocyanat, trans-Cyclohexan-1,4-diisocyanat und 4-Methylcyclohexan-1,3-diisocyanat (H-TDI).

25

30

Selbstverständlich können auch Mischungen von Isocyanaten (C3a) verwendet werden. Beispielhaft seien hier genannt: Mischungen von Strukturisomeren von 2,4-Toluylendiisocyanat und Triisocyanatotoluol, z.B. Mischungen aus 80 mol-% 2,4-Toluylendiisocyanat und 20 mol-% 2,6-Toluylendiisocyanat; Mischungen aus cis- und trans-Cyclohexan-1,4-diisocyanat; Mischungen von 2,4- oder 2,6-Toluylendiisocyanat mit aliphatischen Diisocyanaten, wie Hexamethylendiisocyanat und Isophorondiisocyanat.

35

Als isocyanatreaktive organische Verbindungen (C3b) eignen sich bevorzugt Verbindungen mit mindestens zwei isocyanatreaktiven Hydroxygruppen pro Molekül. Geeignet als Verbindung (C3b) sind jedoch auch Verbindungen, die nur eine isocyanatreaktive Hydroxygruppe pro Molekül aufweisen. Diese monofunktionalisierten Verbindungen können die mindestens zwei isocyanatreaktive Hydroxygruppen pro Molekül enthaltenden Verbindungen bei der Umsetzung mit dem Polyisocyanat (C3a) teilweise oder auch ganz ersetzen.

Im folgenden werden Beispiele für besonders bevorzugte isocyanatreaktive Verbindungen (C3b) mit mindestens zwei isocyanatreaktiven Hydroxygruppen pro Molekül aufgeführt.

Dabei handelt es sich um Polyetherdiole, Polyesterdiole, Polyesterdiole auf Lactonbasis, Diole und Triole mit bis zu 12 C-Atomen, Dihydroxycarbonsäuren, Dihydroxysulfonsäuren, Dihydroxyphosphonsäuren, Polycarbonatdiole, Polyhydroxyolefine und Polysiloxane mit im Mittel mindestens zwei Hydroxygruppen pro Molekül.

Geeignete Polyetherdiole (C3b) sind beispielsweise Homo- und Copolymerisate von C₂-C₄-Alkylenoxiden, wie Ethylenoxid, Propylenoxid und Butylenoxid, Tetrahydrofuran, Styroloxid und/oder Epichlorhydrin, die in Gegenwart eines geeigneten Katalysators, z.B. Bortrifluorid, erhältlich sind. Weiterhin geeignete Polyetherdiole sind durch (Co)Polymerisation dieser Verbindungen in Gegenwart eines Starters mit mindestens zwei aciden Wasserstoffatomen, z.B. von Wasser, Ethylenglykol, Thioglykol, Mercaptoethanol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,12-Dodecandiol, Ethylendiamin, Anilin oder 1,2-Di-(4-Hydroxyphenyl)propan, zu erhalten.

Beispiele für besonders geeignete Polyetherdiole (C3b) sind Polyethylenglykol, Polypropylenglykol, Polybutylenglykol und Polytetrahydrofuran sowie Copolymerisate davon.

Das Molekulargewicht M_n der Polyetherdiole beträgt bevorzugt 250 bis 5 000, besonders bevorzugt 500 bis 2 500.

Als isocyanatreaktive Verbindung (C3b) geeignete Polyesterdiole (Hydroxypolyester) sind allgemein bekannt.

Bevorzugte Polyesterdiole (C3b) sind die Umsetzungsprodukte von Diolen mit Dicarbonsäuren oder deren reaktiven Derivaten, z.B. Anhydriden oder Dimethylestern.

Als Dicarbonsäuren eignen sich gesättigte und ungesättigte aliphatische sowie aromatische Dicarbonsäuren, die zusätzliche Substituenten, wie Halogen, tragen können.

Bevorzugte aliphatische Dicarbonsäuren sind gesättigte unverzweigte α,ω -Dicarbonsäuren, die 3 bis 22, vor allem 4 bis 12 C-Atome enthalten.

Beispiele für besonders geeignete Dicarbonsäuren sind: Bernsteinsäure, Glutarsäure, 5 Adipinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, 1,12-Dodecandicarbonsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Itaconsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Phthalsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid, Tetrachlorphthalsäureanhydrid, Endomethylen-tetrahydrophthalsäureanhydrid, Terephthalsäure, Terephthalsäuredimethylester und Isophthalsäuredimethylester.

10

Als Diole eignen sich insbesondere gesättigte und ungesättigte aliphatische und cycloaliphatische Diole. Die besonders bevorzugten aliphatischen α,ω -Diole sind unverzweigt und weisen 2 bis 12, insbesondere 2 bis 8, vor allem 2 bis 4 C-Atome auf. Bevorzugte cycloaliphatische Diole leiten sich von Cyclohexan ab.

15

Beispiele für besonders geeignete Diole sind: Ethylenglykol, Propylenglykol, 1,3-Propan-diol, 1,4-Butandiol, 2-Methylpropan-1,3-diol, 1,5-Pentandiol, Neopentylglykol, 1,6-Hexandiol, 1,8-Octandiol, 1,10-Decandiol, 1,12-Dodecandiol, cis- und trans-But-2-en-1,4-diol, 2-Butin-1,4-diol und cis- und trans-1,4-Di(hydroxymethyl)cyclohexan.

20

Das Molekulargewicht M_n der Polyesterdiole liegt bevorzugt bei 300 bis 5 000.

Als isocyanatreaktive Verbindung (C3b) geeignete Polyesterdiole auf Lactonbasis basieren insbesondere auf aliphatischen gesättigten unverzweigten ω -Hydroxycarbonsäuren mit 4 bis 22, bevorzugt 4 bis 8 C-Atomen. Es eignen sich auch verzweigte ω -Hydroxycarbonsäuren, bei denen ein oder mehrere $-\text{CH}_2$ -Gruppen in der Alkylkette durch $-\text{CH}(\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl})-$ ersetzt sind.

25

Beispiele für bevorzugte ω -Hydroxycarbonsäuren sind γ -Hydroxybuttersäure und δ -Hydroxyvaleriansäure.

30

Selbstverständlich eignen sich auch die oben genannten Diole als isocyanatreaktive Verbindungen (C3b), wobei dieselben Bevorzugungen wie oben gelten.

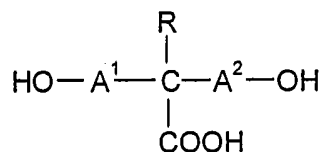
Ebenfalls als isocyanatreaktive Verbindungen (C3b) geeignet sind Triole, die insbesondere 3 bis 12, vor allem 3 bis 8 C-Atome aufweisen. Beispiel für ein besonders geeignetes Triol ist Trimethylolpropan.

35

Als isocyanatreaktive Verbindungen (C3b) geeignete Dihydroxycarbonsäuren sind insbesondere aliphatische gesättigte Dihydroxycarbonsäuren, die vorzugsweise 4 bis 14

40

C-Atome enthalten, besonders geeignet. Ganz besonders geeignet sind Dihydroxycarbonsäuren der Formel



5

in A¹ und A² gleiche oder verschiedene C₁-C₄-Alkylreste bedeuten und R für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl steht.

10 Besonders bevorzugtes Beispiel für diese Dihydroxycarbonsäuren ist Dimethylolpropionsäure (DMPA).

Weiterhin eignen sich als isocyanatreaktive Verbindungen (C3b) die entsprechenden Dihydroxysulfonsäuren und Dihydroxyphosphonsäuren, wie 2,3-Dihydroxypropanphosphonsäure.

15

Der Begriff Dihydroxycarbonsäure soll dabei auch Verbindungen umfassen, die mehr als eine Carboxylfunktion (bzw. Anhydrid- oder Esterfunktion) enthalten. Solche Verbindungen sind durch Umsetzung von Dihydroxyverbindungen mit Tetracarbonsäuredianhydriden, wie Pyromellitsäuredianhydrid oder Cyclopentantetracarbonsäuredianhydrid, im Molverhältnis 2 : 1 bis 1,05 : 1 in einer Polyadditionsreaktion erhältlich und weisen vorzugsweise ein mittleres Molekulargewicht M_n von 500 bis 10 000 auf.

20

Als Beispiele für geeignete Polycarbonatdiole (C3b) sind die Umsetzungsprodukte von Phosgen mit einem Überschuß an Diolen, insbesondere unverzweigten gesättigten aliphatischen α,ω-Diolen mit 2 bis 12, insbesondere 2 bis 8, vor allem 2 bis 4 C-Atomen zu nennen.

25

Als isocyanatreaktive Verbindung (C3b) geeignete Polyhydroxyolefine sind vor allem α,ω-Dihydroxyolefine, wobei α,ω-Dihydroxybutadiene bevorzugt sind.

30

Die weiterhin als isocyanatreaktive Verbindung (C3b) geeigneten Polysiloxane enthalten im Mittel mindestens zwei Hydroxygruppen pro Molekül. Besonders geeignete Polysiloxane weisen im Mittel 5 bis 200 Si-Atome (Zahlenmittel) auf und sind vor allem mit C₁-C₁₂-Alkylgruppen, insbesondere Methylgruppen, substituiert.

35

Als Beispiele für isocyanatreaktive Verbindungen (C3b), die nur eine isocyanatreaktive Hydroxygruppe aufweisen, seien insbesondere aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische oder aromatische Monohydroxycarbonsäuren und -sulfonsäuren genannt.

Die Additive auf Polyurethanbasis (C3) werden durch Umsetzung der Verbindungen (C3a) und (C3b) hergestellt, wobei das Molverhältnis von (C3a) zu (C3b) in der Regel 2 : 1 bis 1 : 1, vorzugsweise 1,2 : 1 bis 1 : 1,2, beträgt.

5

Dabei ist es möglich, neben den vorstehend genannten isocyanatreaktiven Verbindungen (C3b) weitere Verbindungen mit isocyanatreaktiven Gruppen zuzusetzen, beispielsweise Dithiole, Thioalkohole, wie Thioethanol, Aminoalkohole, wie Ethanolamin und N-Methylethanolamin, oder Diamine, wie Ethylendiamin, und dadurch Polyurethane herzustellen, die neben den Urethangruppen noch Isocyanuratgruppen, Allophanatgruppen, Harnstoffgruppen, Biuretgruppen, Uretidiongruppen oder Carbodiimidgruppen tragen. Weitere Beispiele für solche isocyanatreaktiven Verbindungen sind aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische oder aromatische Carbonsäuren und Sulfonsäuren, die mindestens zwei primäre und/oder sekundäre Aminogruppen tragen.

15

Selbstverständlich können auch entsprechende nur eine isocyanatreaktive Gruppe aufweisende Verbindungen, beispielsweise Monoalkohole, primäre und sekundäre Monoamine, Monoaminocarbon- und -sulfonsäuren und Mercaptane, zugesetzt werden. Übliche Einsatzmengen liegen bei bis zu 10 mol-%, bezogen auf (C3a).

20

Vorzugsweise liegen die Carboxylgruppen der Umsetzungsprodukte (C3) zumindest teilweise in Salzform vor, um Wasserlöslichkeit zu gewährleisten. Geeignet sind beispielsweise Alkalimetallsalze, wie Natrium- und Kaliumsalze, und Ammoniumsalze.

25 Üblicherweise weisen die Additive (C3) mittlere Molekulargewichte M_w von 500 bis 250 000 auf.

Durch Steuerung des Verhältnisses von polaren zu unpolaren Gruppen können die oberflächenaktiven Eigenschaften der Additive (C3) gezielt eingestellt werden.

30

Derartige anionische oberflächenaktive Additive (C3) sind bekannt und im Handel z.B. unter den Namen Borch[®] GEN SN95 (Borchers) erhältlich.

35 Wasserlösliche anionische oberflächenaktive Additive auf der Basis von sauren Phosphorsäure-, Phosphonsäure-, Schwefelsäure- und/oder Sulfonsäureestern von Polyethern (C4) basieren insbesondere auf den Umsetzungsprodukten der oben aufgeführten Polyether (C1) mit Phosphorsäure, Phosphorpentoxid und Phosphonsäure bzw. Schwefelsäure und Sulfonsäure. Hierbei werden die Polyether in die entsprechenden Phosphorsäuremono- oder -diester und Phosphonsäureester bzw. die Schwefelsäuremonoester und Sulfonsäureester überführt. Diese sauren Ester liegen bevorzugt in 40 Form wasserlöslicher Salze, insbesondere als Alkalimetallsalze, vor allem Natriumsal-

ze, und Ammoniumsalze vor, sie können jedoch auch in Form der freien Säuren eingesetzt werden.

5 Bevorzugte Phosphate und Phosphonate leiten sich vor allem von alkoxylierten, insbesondere ethoxylierten, Fett- und Oxoalkoholen, Alkylphenolen, Fettaminen, Fettsäuren und Harzsäuren ab, bevorzugte Sulfate und Sulfonate basieren insbesondere auf alkoxylierten, vor allem ethoxylierten, Fettalkoholen, Alkylphenolen und Aminen, auch mehrwertigen Aminen, wie Hexamethyldiamin.

10 Derartige anionische oberflächenaktive Additive sind bekannt und im Handel z.B. unter den Namen Nokal® (BASF), Tamol® (BASF), Crodafos® (Croda), Rhodafac® (Rhodia), Maphos® (BASF), Texapon® (Cognis), Empicol® (Albright & Wilson), Matexil® (ICI), Soprophor® (Rhodia) und Lutensit® (BASF) erhältlich.

15 Die erfindungsgemäß zu verwendenden Farbmittelzubereitungen weisen üblicherweise einen Gehalt an Dispergiermittel (C) von 1 bis 50 Gew.-%, insbesondere von 1 bis 40 Gew.-%, auf.

20 Wasser bildet das flüssige Trägermaterial der erfindungsgemäß zu verwendenden Farbmittelzubereitungen.

Vorzugsweise enthalten die Farbmittelzubereitungen ein Gemisch von Wasser und einem Wasserrückhaltemittel als flüssige Phase. Als Wasserrückhaltemittel dienen insbesondere organische Lösungsmittel, die schwer verdampfbar sind (d. h. in der

25 Regel einen Siedepunkt > 100°C haben), daher wasserrückhaltend wirken, und in Wasser löslich oder mit Wasser mischbar sind.

Beispiele für geeignete Wasserrückhaltemittel sind mehrwertige Alkohole, bevorzugt unverzweigte und verzweigte mehrwertige Alkohole mit 2 bis 8, insbesondere 3 bis 6

30 C-Atomen, wie Ethylenglykol, 1,2- und 1,3-Propylenglykol, Glycerin, Erythrit, Pentaerythrit, Pentite, wie Arabit, Adonit und Xylit, und Hexite, wie Sorbit, Mannit und Dulcitol. Weiterhin eignen sich z.B. auch Di-, Tri- und Tetraalkylenglykole und deren Mono- (vor allem C₁-C₆-, insbesondere C₁-C₄-)alkylether. Beispielhaft seien Di-, Tri- und Tetraethylenglykol, Diethylenglykolmonomethyl-, -ethyl-, -propyl- und -butylether, Triethylenglykolmonomethyl-, -ethyl-, -propyl- und -butylether, Di-, Tri- und Tetra-1,2- und

35 -1,3-propylenglykol und Di-, Tri- und Tetra-1,2- und -1,3-propylenglykolmonomethyl-, -ethyl-, -propyl- und -butylether genannt.

In der Regel enthalten die erfindungsgemäß zu verwendenden Farbmittelzubereitungen 10 bis 88,95 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 80 Gew.-%, flüssige Phase (D). Liegt

40 Wasser im Gemisch mit einem wasserrückhaltenden organischen Lösungsmittel vor,

so macht dieses Lösungsmittel im allgemeinen 1 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 60 Gew.-%, der Phase (D) aus.

5 Weiterhin können die Farbmittelzubereitungen noch übliche Zusatzstoffe, wie Biozide, Entschäumer, Antiabsetzmittel und Rheologiemodifizierer, enthalten, deren Anteil im allgemeinen bis zu 5 Gew.-% betragen kann.

10 Die erfindungsgemäß zu verwendenden Farbmittelzubereitungen können auf verschiedene Weise erhalten werden. Vorzugsweise wird zunächst eine Pigmentdispersion hergestellt, der der Farbstoff dann als Feststoff oder insbesondere in gelöster oder in flüssiger, insbesondere wäßriger, Phase dispergierter Form zugegeben wird.

15 Die erfindungsgemäß zu verwendenden Farbmittelzubereitungen eignen sich hervorragend zur Einfärbung der in Cellulose/Polymer-Verbundwerkstoffen eingesetzten Cellulosepartikel. Die Partikel können dabei aus allen natürlich vorkommenden Cellulosearten bestehen und feinteilig bis grobteilig sein. Als bevorzugte Beispiele für diese Materialien seien Holzspäne, Holzfasern und Holzstaub genannt.

20 Die Cellulosepartikel können in verschiedenen Herstellungsstadien eingefärbt werden. So können die als Ausgangsmaterial dienenden Hackschnitzel eingefärbt werden, die Cellulosepartikel können aber auch erst nach ihrer Fertigung in feuchtem oder trockenem Zustand eingefärbt werden.

25 Dies soll am Beispiel von Holzfasern näher beschrieben werden. Neben der Einfärbung der als Ausgangsmaterial dienenden Hackschnitzel ist es ebenso möglich, die nach der Zerkleinerung durch Kochen und Mahlen erhaltenen feuchten Holzfasern mit den Farbmittelzubereitungen in Kontakt zu bringen. Die Farbmittelzubereitungen können hier gewünschtenfalls gemeinsam mit weiteren Hilfsmitteln für die Verbundwerkstoffherstellung auf die Holzfaser aufgebracht werden. Schließlich können die Holzfasern auch nach der Trocknung mit den Farbmittelzubereitungen besprüht werden.

30 Die gefärbten Cellulosepartikel können dann, wie für die Fabrikation von Cellulose/Polymer-Verbundwerkstoffen üblich, mit dem Matrixpolymer gemischt und gemeinsam extrudiert werden.

35 Soll auch die Polymermatrix farbig sein, so kann dies in einfacher Weise durch zusätzliches Einbringen allgemein bekannter polymerhaltiger Pigmentkonzentrate, sog. Masterbatches, in den Extrusionsprozeß geschehen.

Patentansprüche

1. Verwendung von flüssigen Farbmittelzubereitungen, die mindestens ein Pigment und mindestens einen Farbstoff enthalten, zur Einfärbung von Cellulose/Polymer-Verbundwerkstoffen.
5
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Farbmittelzubereitungen 0,5 bis 10 Gew.-% Farbstoff, bezogen auf das Pigment, enthalten.
- 10 3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Farbmittelzubereitungen
 - (A) 10 bis 70 Gew.-% mindestens eines Pigments,
 - 15 (B) 0,05 bis 7 Gew.-% mindestens eines Farbstoffs,
 - (C) 1 bis 50 Gew.-% mindestens eines Dispergiermittels,
 - (D) 10 bis 88,95 Gew.-% Wasser oder eines Gemisches von Wasser und mindestens einem Wasserrückhalttemittel und
20
 - (E) 0 bis 5 Gew.-% weitere für Farbmittelzubereitungen übliche Bestandteile
25
4. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Farbmittelzubereitungen als Komponente (B) mindestens einen Farbstoff, ausgewählt aus der Gruppe der anionischen Farbstoffe, der kationischen Farbstoffe und der Dispersionsfarbstoffe, enthalten.
30
5. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Farbmittelzubereitungen als Komponente (C) mindestens ein wasserlösliches oberflächenaktives Additiv, ausgewählt aus der Gruppe der nichtionischen Additive auf Basis von Polyethern (C1), der anionischen Additive auf Basis von Polymerisaten ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren (C2), der anionischen Additive auf Basis von Polyurethanen (C3) und der anionischen Additive auf Basis von sauren Phosphorsäure-, Phosphonsäure-, Schwefelsäure- und/oder Sulfonsäureestern von Polyethern (C4), enthalten.
35

6. Verfahren zur Herstellung von farbigen Cellulose/Polymer-Verbundwerkstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß man Cellulosepartikel einsetzt, die mit flüssigen Farbmittelzubereitungen gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 eingefärbt worden sind.
- 5 7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man als Cellulosepartikel eingefärbte Holzspäne, Holzfasern und/oder Holzstäube einsetzt.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die als Ausgangsmaterial zur Herstellung der Holzspäne, Holzfasern und Holzstäube dienenden Holzhackschnitzel mit den Farbmittelzubereitungen in Kontakt bringt.
- 10 9. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die durch Kochen und Mahlen erhaltenen feuchten Holzfasern, gewünschtenfalls zusammen mit weiteren Hilfsmitteln für die Verbundwerkstoffherstellung, mit den flüssigen Farbmittelzubereitungen in Kontakt bringt.
- 15 10. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Holzfasern nach der Trocknung mit den flüssigen Farbmittelzubereitungen besprüht.
- 20 11. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polymermatrix zusätzlich einfärbt.
12. Cellulose/Polymer-Verbundwerkstoffe, die mit flüssigen Farbmittelzubereitungen gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 eingefärbt sind.