



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 460 168 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
22.09.2004 Patentblatt 2004/39

(51) Int Cl.7: **D06P 5/10, D06L 3/02,
C11D 3/395**

(21) Anmeldenummer: **04005238.3**

(22) Anmeldetag: **05.03.2004**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IT LI LU MC NL PL PT RO SE SI SK TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK

(71) Anmelder: **Bayer Chemicals AG**
51368 Leverkusen (DE)

(72) Erfinder:
• **Vogt, Uwe, Dr.**
40764 Langenfeld (DE)
• **Franke, Günter, Dr.**
42799 Leichlingen (DE)

(30) Priorität: **18.03.2003 DE 10311765**

(54) **Verwendung eines Oxidationssystems enthaltend einen makrocyclischen Metallkomplex und ein Oxidationsmittel zur Entfernung überschüssigen, nichtgebundenen Farbstoffs von gefärbten, textilen Materialien**

(57) Durch Einsatz eines Oxidationssystems enthaltend einen makrocyclischen Metallkomplex und ein Oxidationsmittel gelingt es, überschüssigen, nichtgebundenen Farbstoff von gefärbten, textilen Materialien nach einer Färbung zu entfernen, ohne dass die eigent-

liche Färbung des textilen Materials angegriffen wird. Der Einsatz des Oxidationssystems erfolgt bevorzugt in mindestens einem der sich an die Färbung anschließenden Spülschritte.

EP 1 460 168 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung eines Oxidationssystems enthaltend einen makrocyclischen Metallkomplex und ein Oxidationsmittel zur Entfernung überschüssigen, nichtgebundenen Farbstoffs von gefärbten textilen Materialien.

[0002] Aus US-A-6,099,586 und WO-A-02/16330 sind spezielle makrocyclische Metallkomplexe bekannt, die als Bleichaktivatoren Verwendung finden können. In Kombination mit einer Peroxidquelle, bevorzugt Wasserstoffperoxid, ist mit diesen Bleichaktivatoren die Durchführung von Oxidationsreaktionen möglich. Derartige Oxidationsreaktionen werden zum Beispiel in der Papierbleiche, zur Entfärbung von gefärbten Abwässern oder in der Entschwefelung von Kraftstoffen durchgeführt. Auch der Einsatz in Haushaltswaschmitteln zur Entfernung bzw. Entfärbung von Verschmutzungen auf der Wäsche und in der Waschflotte wird beschrieben. Bei all diesen Anwendungen führt der Einsatz der speziellen makrocyclischen Metallkomplexe zu einer Verbesserung der Ergebnisse im Vergleich zur alleinigen Behandlung nur mit einer Peroxidquelle.

[0003] In der Textilindustrie ist es grundsätzlich ein Problem, nach dem Färben oder Bedrucken von Textilien den überschüssigen, nicht mit der Ware verbundenen Farbstoff zu entfernen. Die Farbgebung des textilen Materials, also das Bedrucken oder die Färbung, wird im Folgenden mit dem Begriff "Färben" oder "Färbung" umschrieben.

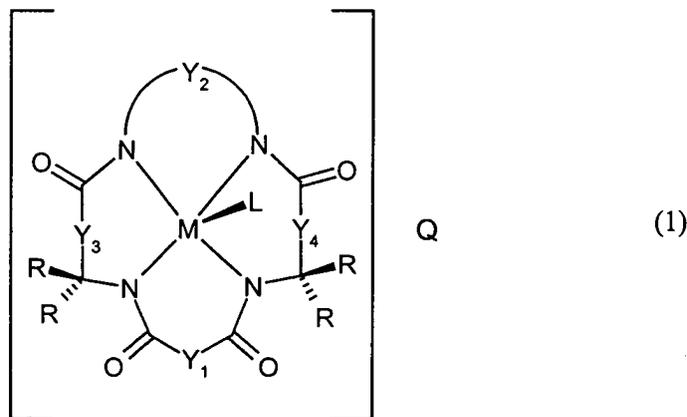
[0004] Zur Entfernung des nichtgebundenen Farbstoffs muss der Färber im Anschluss an die eigentliche Färbung einen sehr zeit- und kostenintensiven Waschprozess durchführen. Nur so ist es möglich, die vom Verbraucher geforderte Warenqualität bezüglich Wasch-, Reib- und Ausblutetheit zu erreichen. Einen Ansatz zur Verkürzung des Waschprozesses nach dem Färben von textilem Material wurde in WO-A 92/18687 und EP-A-01 045 934 anhand der Verwendung von Additivsystemen auf enzymatischer Basis aufgezeigt.

[0005] Es hat sich nun überraschenderweise gezeigt, dass bei Einsatz eines Oxidationssystems enthaltend einen makrocyclischen Metallkomplex und ein Oxidationsmittel die Entfärbung des überschüssigen, nicht gebundenen Farbstoffs von gefärbten textilen Materialien ganz hervorragend möglich ist.

[0006] Vorteilhafterweise gelingt es bei diesem Verfahren, sehr selektiv den überschüssigen, nichtgebundenen Farbstoff von dem gefärbten Textil zu entfernen, ohne dass jedoch eine Entfärbung des gefärbten Textils selber eintritt.

[0007] Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung eines Oxidationssystems enthaltend die beiden Komponenten

1) einen makrocyclischen Metallkomplex der allgemeinen Formel (1)



worin

Y_1, Y_3 und Y_4 unabhängig voneinander eine Einfachbindung oder ein Brückenglied darstellen, welches 1, 2 oder 3 Kohlenstoffatome in der Brücke enthält,

Y_2 ein Brückenglied mit mindestens 1 Kohlenstoffatom in der Brücke darstellt,

R unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Alkenyl, Aryl, Alkynyl, Alkylaryl, Halogen, Alkoxy, Phenoxy, CH_2CF_3 oder CF_3 bedeuten oder zwei Reste R, die an dasselbe Kohlenstoff-Atom gebunden sind, zusammen einen substituierten oder unsubstituierten Benzol-, Cycloalkyl- oder Cycloalkenylring bilden, wobei das Kohlenstoff-Atom, an das die beiden Reste R gebunden sind, jeweils Teil des Benzol-, Cycloalkyl- bzw. Cycloalkenylrings ist,

EP 1 460 168 A1

M	ein Übergangsmetall in den Oxidationsstufen I, II, III, IV, V oder VI ist oder ausgewählt ist aus den Gruppen 6, 7, 8, 9, 10 und 11 des Periodensystems der Elemente,
5 Q	ein Gegenion ist, das die Ladung des makrocyclischen Metallkomplexes auf einer stöchiometrischen Basis ausgleicht und
L	ein weiterer Ligand ist
und	
10 2)	ein Oxidationsmittel zur Entfernung überschüssigen, nicht gebundenen Farbstoffs von gefärbten textilen Materialien. Bevorzugt stehen im makrocyclischen Metallkomplex der allgemeinen Formel (1)
15 Y ₁ , Y ₃ und Y ₄	unabhängig voneinander für eine (-CH ₂ -) _x Gruppe, wobei x gleich 1, 2 oder 3 ist und ein oder mehrere H Atome in der (-CH ₂ -) _x Gruppe durch einen Rest R ⁱ substituiert sein können, wobei R ⁱ für Alkyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl, Halogen, Alkoxy oder Phenoxy steht, oder zwei Reste R ⁱ , die an zwei benachbarte C-Atome der (-CH ₂ -) _x Gruppe gebunden sind, zusammen einen Benzol-, Cycloalkyl- oder Cycloalkenylring bilden, der ein oder mehrere Heteroatome, bevorzugt N, O oder S enthalten kann.
20 Y ₂	steht im makrocyclischen Metallkomplex der allgemeinen Formel (1) bevorzugt für ein Brückenglied mit 1,2 oder 3 Kohlenstoffatomen in der Brücke, bevorzugt für eine (-CH ₂ -) _y Gruppe, wobei y gleich 1 oder 2 ist und ein oder mehrere H Atome in der (-CH ₂ -) _y Gruppe durch einen Rest R ⁱⁱ substituiert sein können, wobei R ⁱⁱ für Alkyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl, Halogen, Alkoxy oder Phenoxy steht, oder zwei Reste R ⁱⁱ , die an zwei benachbarte C-Atome der (-CH ₂ -) _y Gruppe gebunden sind, zusammen einen gegebenenfalls substituierten Benzol-, Cycloalkyl- oder Cycloalkenylring bilden, der ein oder mehrere Heteroatome, bevorzugt N, O oder S enthalten kann, bevorzugt einen Benzolring, welcher durch elektronenabgebende oder elektronenziehende Reste substituiert sein kann.
25 Die Reste R	stehen im makrocyclischen Metallkomplex der allgemeinen Formel (1) unabhängig voneinander bevorzugt für Wasserstoff, C ₁ -C ₈ -Alkyl, C ₃ -C ₈ -Cycloalkyl, C ₄ -C ₁₂ -Cycloalkenyl, C ₂ -C ₈ -Alkenyl, C ₆ -C ₁₄ -Aryl, C ₂ -C ₁₂ -Alkylaryl, C ₁ -C ₁₂ -Alkylaryl, Halogen, Alkoxy, Phenoxy, CH ₂ CF ₃ oder CF ₃ oder zwei Reste R, die an dasselbe Kohlenstoff-Atom gebunden sind, stehen zusammen für einen substituierten oder unsubstituierten Benzol-, C ₃ -C ₈ -Cycloalkyl- oder C ₄ -C ₁₂ -Cycloalkenylring, wobei das Kohlenstoff-Atom, an das die beiden Reste R gebunden sind, jeweils Teil des Benzol-, Cycloalkyl- bzw. Cycloalkenylrings ist.
30 35	

[0008] Im makrocyclischen Metallkomplex der allgemeinen Formel (1) steht das Metall M für ein Übergangsmetall mit den Oxidationsstufen I, II, III, IV, V oder VI oder aus den Gruppen 6,7,8,9,10 oder 11 des Periodensystems der Elemente. Bevorzugt steht das Metall M für Cr, Mo, W, Mn, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd und/oder Pt. Mischungen von Metallen der vorgenannten Oxidationsstufen bzw. aus den genannten Gruppen des Periodensystems der Elemente sind ebenfalls möglich.

[0009] Im makrocyclischen Metallkomplex der allgemeinen Formel (1) steht Q für ein Gegenion, das die Ladung des makrocyclischen Metallkomplexes auf einer stöchiometrischen Basis ausgleicht. Der Metallligand-Komplex ist üblicherweise negativ, bevorzugt -1. Demzufolge ist das Gegenion in der Regel positiv geladen, bei einer bevorzugten negativen Ladung von -1 entsprechend +1.

[0010] Geeigneterweise steht Q für ein Alkalimetall-Gegenion, bevorzugt Kalium, Lithium oder Natrium, NRⁱⁱⁱ₄⁺ und PRⁱⁱⁱ₄⁺, wobei Rⁱⁱⁱ unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Alkylaryl, Alkenyl darstellen können oder zusammen einen Cycloalkyl-, Cycloalkenyl- oder einen Aryl-Ring bilden, der gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome, bevorzugt Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff enthält.

[0011] L ist jeder weitere Ligand, der an M koordiniert sein kann. Bevorzugt handelt es sich um einen labilen Liganden, insbesondere um H₂O, Cl oder CN.

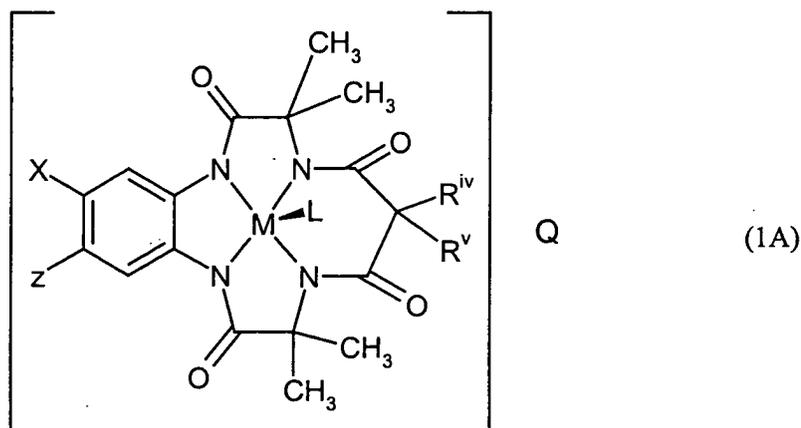
[0012] Die vorstehend genannten bevorzugten und insbesondere bevorzugten Bedeutungen für die Reste Y₁-Y₄, R, Rⁱ, Rⁱⁱ, Rⁱⁱⁱ, Q und L können beliebig miteinander kombiniert werden.

[0013] Bevorzugt wird bei der erfindungsgemäßen Verwendung ein Oxidationssystem eingesetzt, welches einen makrocyclischen Metallkomplex der allgemeinen Formel (1A) enthält

5

10

15



20 worin

20

X und Z unabhängig voneinander Wasserstoff, elektronenabgebende oder elektronenziehende Gruppen bedeuten,

25

R^{iv} und R^v unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl-, Cycloalkyl-, Cycloalkenyl-, Alkenyl-, Aryl-, Alkynyl-, Alkylaryl-, Halogen-, Alkoxy- oder Phenoxy-Reste darstellen können oder R^{iv} und R^v zusammen einen Cycloalkyl- oder Cycloalkenylring bilden, der ein oder mehrere Heteroatome, bevorzugt Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff, enthalten kann,

30

M ein Übergangsmetall der Oxidationsstufen I, II, III, IV, V oder VI darstellt oder ausgewählt ist aus den Gruppen 6,7,8,9,10 oder 11 des Periodensystems der Elemente,

Q ein Gegenion ist, welches die Ladung des makrocyclischen Metallkomplexes auf einer stöchiometrischen Basis ausgleicht und

35

L ein weiterer Ligand ist.

40

[0014] Im makrocyclischen Metallkomplex der Formel (1A) können X und Z unabhängig voneinander Wasserstoff oder elektronenabgebende oder elektronenziehende Reste darstellen. Die elektronenabgebenden oder elektronenziehenden Reste verändern die Elektronendichte des Metallligand-Komplexes und beeinflussen somit seine Reaktivität.

[0015] Geeignete elektronenziehende Reste sind beispielsweise Halogene, bevorzugt Chlor, Brom oder Iod, besonders bevorzugt Chlor, SO₃⁻, OSO₃⁻, OSO₃R^{vi}, wobei R^{vi} Wasserstoff, Alkyl, Aryl oder Alkylaryl darstellt, oder NO₂⁻.

[0016] Geeignete elektronenabgebende Reste sind beispielsweise C₁-C₈-Alkoxy, bevorzugt Methoxy, Ethoxy, Propoxy und Butoxy, C₁-C₈-Alkyl, bevorzugt Methyl, Ethyl, Propyl, n-Butyl und tert.-Butyl, und Wasserstoff.

45

[0017] Im makrocyclischen Metallkomplex der Formel (1A) bedeuten R^{iv} und R^v unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl-, Cycloalkyl-, Cycloalkenyl-, Alkenyl-, Aryl-, Alkynyl-, Halogen-, Alkoxyoder Phenoxy-Reste. Bevorzugt stehen R^{iv} und R^v unabhängig voneinander für Alkyl, besonders bevorzugt für C₁-C₅-Alkyl. Insbesondere bevorzugt sind R^{iv} und R^v identisch und bedeuten Methyl oder Ethyl. Ferner bevorzugt bilden R^{iv} und R^v zusammen einen Cycloalkyl-, insbesondere einen Cyclopentyl- oder Cyclohexylring, oder einen Cycloalkenyl-Ring. Dieser Cycloalkylring oder Cycloalkenyl-Ring kann ein oder mehrere Heteroatome einschließen, bevorzugt Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff.

50

[0018] Im makrocyclischen Metallkomplex der allgemeinen Formel (1a) steht das Metall M für ein Übergangsmetall mit den Oxidationsstufen I, II, III, IV, V oder VI oder wird ausgewählt aus den Gruppen 6,7,8,9,10 oder 11 des Periodensystems der Elemente. Bevorzugt steht das Metall M für Cr, Mo, W, Mn, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd und/oder Pt. Mischungen von Metallen der vorgenannten Oxidationsstufen bzw. aus den genannten Gruppen des Periodensystems der Elemente sind ebenfalls möglich.

55

[0019] Im makrocyclischen Metallkomplex der allgemeinen Formel (1a) steht Q für ein Gegenion, das die Ladung des makrocyclischen Metallkomplexes auf einer stöchiometrischen Basis ausgleicht. Der Metallligand-Komplex ist üblicherweise negativ, bevorzugt -1. Demzufolge ist das Gegenion in der Regel positiv geladen, bei einer bevorzugten

negativen Ladung von -1 entsprechend +1.

[0020] Geeigneterweise steht Q für ein Alkalimetall-Gegenion, bevorzugt Kalium, Lithium oder Natrium, $\text{NR}^{\text{iii}}_4^+$ und $\text{PR}^{\text{iii}}_4^+$, wobei R^{iii} unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Alkylaryl, Alkenyl darstellen können oder zusammen einen Cycloalkyl-, Cycloalkenyl- oder einen Aryl-Ring bilden, der gegebenenfalls mindestens ein anderes Atom als Kohlenstoff enthält.

[0021] Im makrocyclischen Metallkomplex der allgemeinen Formel (1a) ist L jeder weitere Ligand, der an M koordiniert sein kann. Bevorzugt handelt es sich um einen labilen Liganden, insbesondere um H_2O , Cl oder CN.

[0022] Die Herstellung der bei der erfindungsgemäßen Verwendung eingesetzten makrocyclischen Metallkomplexe ist in EP-A-918 840, US-A-6,099,586 und WO-A-02/16330 beschrieben, auf die hiermit explizit Bezug genommen wird.

[0023] Bei dem Oxidationsmittel kann es sich um ein organisches oder anorganisches Oxidationsmittel handeln. Üblicherweise wird eine Peroxyverbindung eingesetzt. Geeignet sind Wasserstoffperoxid, Wasserstoffperoxid-Addukte, Verbindungen, die in der Lage sind, Wasserstoffperoxid in wässriger Lösung zu freisetzen oder zu erzeugen, organische Peroxide, Persulfate, Perphosphate und Persilikate.

[0024] Die Wasserstoffperoxid-Addukte schließen Alkalimetall-, bevorzugt Natrium-, Lithium- oder Kalium-, -carboxylatperoxyhydrat sowie Harnstoff-Peroxid ein.

[0025] Verbindungen, die in der Lage sind, Wasserstoffperoxid in wässriger Lösung zu erzeugen, umfassen Alkalimetall-, bevorzugt Natrium-, Kalium- oder Lithium- perborat (als mono- oder tetrahydrat) ein. Derartige Perborate sind kommerziell erhältlich.

[0026] Alternativ kann auch die Kombination aus einer Alkohol-Oxidase und dem entsprechenden Alkohol als Peroxid-Quelle eingesetzt werden.

[0027] Organische Peroxide umfassen Benzoyl- und Cumolhydroperoxide.

[0028] Persulfate umfassen Peroxymonosulfat und Carotsche Säure.

[0029] Besonders bevorzugte Oxidationsmittel sind Wasserstoffperoxid und Natriumperborat.

[0030] Der makrocyclische Metallkomplex wird im erfindungsgemäß verwendeten Oxidationssystem mit einer Menge im Bereich von 0,01 μM bis 1000 μM eingesetzt. Bevorzugt ist eine Menge im Bereich von 0,1 μM bis 100 μM .

[0031] Das Oxidationsmittel wird im erfindungsgemäß verwendeten Oxidationssystem mit einer Menge im Bereich von 0,01 - 1000 mM eingesetzt. Bevorzugt ist eine Menge im Bereich von 0,1 - 100 ppm.

[0032] Bevorzugterweise wird die erfindungsgemäße Verwendung so durchgeführt, dass das gefärbte textile Material in mindestens einem der sich an die Färbung anschließenden Spülschritte mit dem Oxidationssystem in Kontakt gebracht wird.

[0033] Bei der Färbung kann es sich um eine Färbung mit allen marktüblichen Farbstoffen handeln. Zu nennen sind hier Reaktivfarbstoffe, Direktfarbstoffe, Substantivfarbstoffe, Säurefarbstoffe, Metallkomplexfarbstoffe, Dispersfarbstoffe, Küpenfarbstoffe und Schwefelfarbstoffe.

[0034] Bevorzugt handelt es sich um Färbungen mit wasserlöslichen Farbstoffen, besonders bevorzugt um Färbungen mit Reaktivfarbstoffen.

[0035] Bevorzugt wird das gefärbte textile Material in mindestens einem der sich an die Färbung anschließenden Spülschritte mit dem Oxidationssystem in Kontakt gebracht, indem man mindestens einer der Spülflotten entweder die beiden Komponenten des Oxidationssystems einzeln in beliebiger Reihenfolge oder aber einzeln und gleichzeitig zusetzt.

[0036] Besonders bevorzugt wird das gefärbte textile Material in einem der sich an die Färbung anschließenden Spülschritte mit dem Oxidationssystem in Kontakt gebracht.

[0037] Der makrocyclische Metallkomplex wird üblicherweise in Form einer wässrigen Lösung zugesetzt, der gegebenenfalls 0.5-40 Gew. %, bezogen auf die gesamte Lösung, eines pH-Stabilisators und eines wasserlöslichen oder zumindest teilweise wasserlöslichen Lösungsmittels zugesetzt werden können. Als geeignete wasserlösliche Lösungsmittel sind Ethanol, Methanol, Isopropanol, Ethylenglykol, Diethylenglykol, Polyethylenglykole, Ethylenglykolmonoethylether, Ethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonobutylether, Aceton, Acetonitril, Acetamid, Tetrahydrofuran, Dioxan, Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid, Sulfolan oder Mischungen dieser Lösungsmittel zu nennen. Geeignete pH-Stabilisatoren sind Phosphat, Citrat-, Carbonat- oder Boratpuffer, bzw. deren Mischungen.

[0038] Wird als Oxidationsmittel Wasserstoffperoxid benutzt, so wird dieses in Form von z.B. handelsüblichen wässrigen Lösungen mit einem Gehalt von 3 - 50 % eingesetzt.

[0039] Es kann vorteilhaft sein, bei der erfindungsgemäßen Verwendung neben dem Oxidationssystem noch weitere Additive einzusetzen, wie waschaktive Substanzen, bevorzugt Tenside, Sequestriermittel, Entschäumer, Enzyme, wie Amylasen, Pektinasen, Proteasen, Peroxydase, Laccasen oder Lipasen, Wasserkonditionierungsmittel, wie Wasserenthärter, pH-Stabilisatoren, wie Phosphat, Citrat-, Carbonat- oder Boratpuffer, bzw. deren Mischungen oder Lösungsmittel, die wasserlöslich oder zumindest teilweise wasserlöslich sind. Geeignete wasserlösliche Lösungsmittel sind Ethanol, Methanol, Isopropanol, Ethylenglykol, Diethylenglykol, Polyethylenglykole, Ethylenglykolmonoethylether, Ethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonobutylether, Aceton, Acetonitril, Acetamid, Tetrahydrofuran, Dioxan, Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid, Sulfolan oder Mischungen dieser Lösungsmittel.

[0040] Solche Additive werden mit 0-50 Gew.-%, bevorzugt 0.01-30 Gew.-%, bezogen auf die Spülflotte eingesetzt.

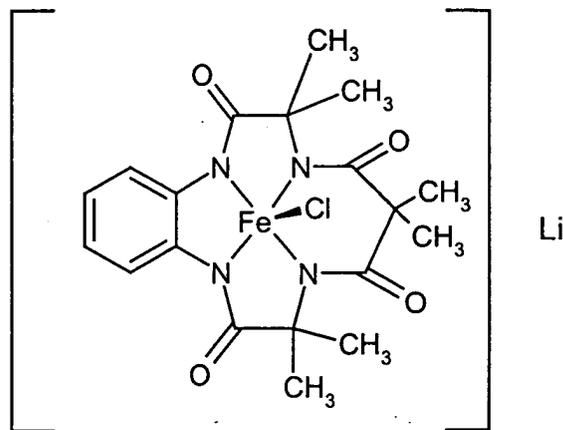
[0041] Die Behandlungszeit des gefärbten textilen Materials in einem Spülschritt richtet sich nach Art und Menge des zu entfärbenden, überschüssigen Farbstoffes. In der Regel sind 2-60 min ausreichend. Gegebenenfalls kann während der Behandlung ein weiterer Zusatz entweder einzelner oder beider Komponenten des Oxidationssystems vorteilhaft sein.

[0042] Bei den gefärbten textilen Materialien kann es sich um Baumwolle, Viskose, Zellwolle, Lyocell, Wolle, Seide, Polyester, Polyamid, Polyacrylnitril und Elasthan, oder um deren Mischungen handeln. Besonders bevorzugt handelt es sich um Baumwolle, Viskose und Lyocell oder deren Mischungen mit Polyester, Polyamid oder Elasthan.

[0043] Das Verfahren zur Entfernung des überschüssigen, nichtgebundenen Farbstoffs wird üblicherweise bei einer Temperatur von 25-95°C, bevorzugt 40-80°C durchgeführt. Der pH-Wert in der Spülflotte liegt im Bereich von 4-13, bevorzugt 5-12 und besonders bevorzugt 7-11.

Beispiel

[0044] Der im nachfolgenden Beispiel eingesetzte makrocyclischen Metallkomplex



wird nach der in den Beispielen 1-6 der WO-A-02/16330 beschriebenen Methode hergestellt. Diese Verbindung wird im Folgenden als **1b** bezeichnet.

[0045] Ausgangspunkt ist eine abgekochte und gebleichte Baumwollwirkware, die in einem Laborfärbeapparat (z. B. Mathis Spectradye) bei einem Flottenverhältnis von 1:10 nach folgender Rezeptur gefärbt wird:

10 g Baumwolle werden in einer Flotte bestehend aus

0.4 g/l	RESPUMIT® NF
0.5 g/l	PERSOFTAL® L und
80 g/l	Natriumchlorid

10 Minuten bei 25°C vorbehandelt. Nach Erwärmen auf 50°C folgt die Zugabe von 8 Gew.% Remazol® Tiefschwarz N, bezogen auf das zu färbende Material, in 3 Portionen im Abstand von jeweils 10 Minuten. Nach weiteren 10 Minuten erfolgt die Zugabe von 2.0 g/l Natriumcarbonat in drei Portionen im Abstand von jeweils 10 Minuten. Nach weiteren 10 Minuten erfolgt die Zugabe von 3.0 g/l Natronlauge 50 %ig in drei Portionen im Abstand von jeweils 10 Minuten. Abschließend wird mit 1°C/min auf 60°C aufgeheizt und dann 60 Minuten bei 60°C behandelt.

[0046] Direkt im Anschluss an die Färbung wird das gefärbte Muster in einem Flottenverhältnis von 1:10 auf folgende Weise gespült:

- Ablassen der Färbeflotte

EP 1 460 168 A1

- (1. Spülschritt) Zugabe von Frischwasser, 10 Minuten bei 60°C spülen, Ablassen der Flotte
- (2. Spülschritt) Zugabe von Frischwasser, 10 Minuten bei 95°C spülen, Ablassen der Flotte
- 5 - (3. Spülschritt) Zugabe von Frischwasser zusammen mit 1 µM Verbindung **1b**, 5 Minuten bei 60°C behandeln, Zugabe von 4.4 mM Wasserstoff-peroxid, 10 Minuten bei 60°C behandeln, Ablassen der Flotte
- (4. Spülschritt) Zugabe von Frischwasser, 10 Minuten bei 40°C spülen und Ablassen der Flotte

10 **[0047]** Abschließend wird das Muster geschleudert und getrocknet.

[0048] In einem Vergleichsversuch wird der 3. Spülschritt ohne Zusatz von Verbindung **1b** und ohne Wasserstoffperoxid durchgeführt. Ansonsten erfolgen alle Schritte in gleicher Weise.

[0049] Die folgende Tabelle zeigt die Farbigkeit der einzelnen Spülflotten (bestimmt als Extinktion bei 598 nm; je geringer die Extinktion ist, desto geringer ist die Farbigkeit):

15

	Erfindungsgemäßes Verfahren	Vergleichsversuch
Nach dem:	E bei 598 nm	E bei 598 nm
20 2. Spülschritt	Ca. 7.6	Ca. 7.6
3. Spülschritt	0.5	Ca. 3.2
4. Spülschritt	0.3	1.2

25 **[0050]** Man erkennt deutlich die wesentlich bessere Entfärbung der Spülflotte in Bad 3 in Gegenwart von Verbindung **1b** und Wasserstoffperoxid und die damit einhergehende geringere Farbigkeit der letzten Spülflotte für das erfindungsgemäße Verfahren.

30 **[0051]** Zur Beurteilung des Auswascheffektes wird die Wasserechtheit der Färbung nach DIN 54006 (Wasserechtheit von Färbungen, schwere Beanspruchung) bestimmt. Als Begleitgewebe dient Baumwolle. Die Beurteilung läuft von Note 1 bis 5, wobei 5 die beste Echtheit bedeutet.

35

	Erfindungsgemäßes Verfahren	Vergleichsversuch
Note	2	2-3

[0052] Das erfindungsgemäße Verfahren liefert demnach eine deutlich, um eine halbe Note verbesserte Wasserechtheit.

40 **[0053]** Die Färbung der Baumwolle ist durch die Behandlung mit dem erfindungsgemäßen Oxidationssystem nicht beeinflusst worden.

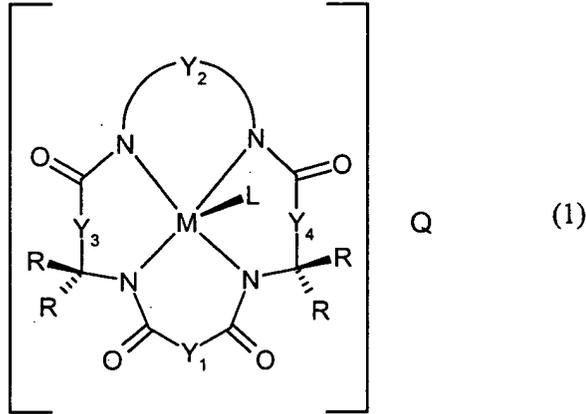
Patentansprüche

45 **1.** Verwendung eines Oxidationssystems enthaltend die beiden Komponenten

1) einen makrocyclischen Metallkomplex der allgemeinen Formel (1)

50

55



worin

20 Y_1, Y_3 und Y_4 unabhängig voneinander eine Einfachbindung oder ein Brückenglied darstellen, welches 1, 2 oder 3 Kohlenstoffatome in der Brücke enthält,

Y_2 ein Brückenglied mit mindestens 1 Kohlenstoffatom in der Brücke darstellt,

25 R unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Alkenyl, Aryl, Alkyl, Alkylaryl, Halogen, Alkoxy, Phenoxy, CH_2CF_3 oder CF_3 bedeuten oder zwei Reste R, die an dasselbe Kohlenstoff-Atom gebunden sind, zusammen einen substituierten oder unsubstituierten Benzol-, Cycloalkyl- oder Cycloalkenylring bilden, wobei das Kohlenstoff-Atom, an das die beiden Reste R gebunden sind, jeweils Teil des Benzol-, Cycloalkyl- bzw. Cycloalkenylrings ist,

30 M ein Übergangsmetall in den Oxidationsstufen I, II, III, IV, V oder VI ist oder ausgewählt ist aus den Gruppen 6, 7, 8, 9, 10 und 11 des Periodensystems der Elemente,

35 Q ein Gegenion ist, das die Ladung des makrocyclischen Metallkomplexes auf einer stöchiometrischen Basis ausgleicht und

L ein weiterer Ligand ist

und

40 2) ein Oxidationsmittel zur Entfernung überschüssigen, nicht gebundenen Farbstoffs von gefärbten textilen Materialien.

2. Verwendung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet ist, dass** das gefärbte textile Material in mindestens einem der sich an die Färbung anschließenden Spülschritte mit dem Oxidationssystem in Kontakt gebracht wird.

3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** im makrocyclischen Metallkomplex der allgemeinen Formel (1)

50 Y_1, Y_3 und Y_4 unabhängig voneinander für eine $(-CH_2-)_x$ Gruppe stehen, wobei x gleich 1, 2 oder 3 ist und ein oder mehrere H Atome in der $(-CH_2-)_x$ Gruppe durch einen Rest R^i substituiert sein können, wobei R^i für Alkyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Alkenyl, Aryl, Alkyl, Alkylaryl, Halogen, Alkoxy oder Phenoxy steht, oder zwei Reste R^i , die an zwei benachbarte C-Atome der $(-CH_2-)_x$ Gruppe gebunden sind, zusammen einen Benzol-, Cycloalkyl- oder Cycloalkenylring bilden, der ein oder mehrere Heteroatome, bevorzugt N, O oder S enthalten kann.

4. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-3, **dadurch gekennzeichnet, dass** im makrocyclischen Metallkomplex der allgemeinen Formel (1)

Y₂ für ein Brückenglied mit 1,2 oder 3 Kohlenstoffatomen in der Brücke steht, bevorzugt für eine (-CH₂)_y Gruppe, wobei y gleich 1 oder 2 ist und ein oder mehrere H Atome in der (-CH₂)_y Gruppe durch einen Rest Rⁱⁱ substituiert sein können, wobei Rⁱⁱ für Alkyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl, Alkylaryl, Halogen, Alkoxy oder Phenoxy steht, oder zwei Reste Rⁱⁱ, die an zwei benachbarte C-Atome der (-CH₂)_y Gruppe gebunden sind, zusammen einen gegebenenfalls substituierten Benzol-, Cycloalkyl- oder Cycloalkenylring bilden, der ein oder mehrere Heteroatome, bevorzugt N, O oder S enthalten kann, bevorzugt einen Benzolring, welcher durch elektronenabgebende oder elektronenziehende Reste substituiert sein kann.

5. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-4, **dadurch gekennzeichnet, dass** im makrocyclischen Metallkomplex der allgemeinen Formel (1)

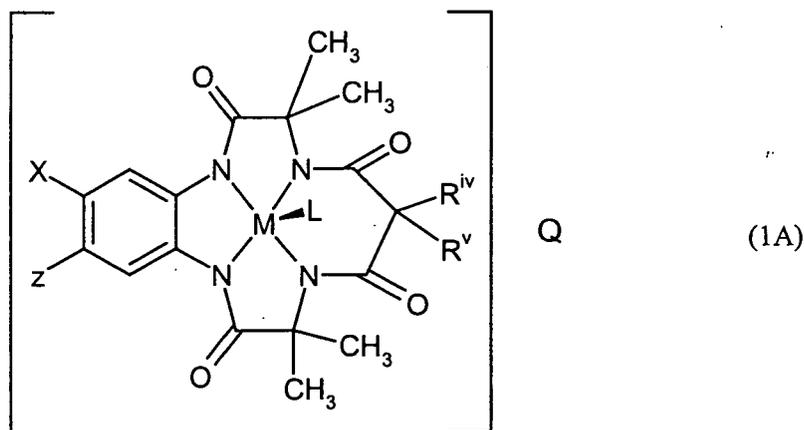
die Reste R unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₄-C₁₂-Cycloalkenyl, C₂-C₈-Alkenyl, C₆-C₁₄-Aryl, C₂-C₁₂-Alkyl, C₁-C₁₂-Alkylaryl, Halogen, Alkoxy, Phenoxy, CH₂CF₃ oder CF₃ stehen oder zwei Reste R, die an dasselbe Kohlenstoff-Atom gebunden sind, zusammen einen substituierten oder unsubstituierten Benzol-, C₃-C₈-Cycloalkyl- oder C₄-C₁₂-Cycloalkenylring bilden, wobei das Kohlenstoff-Atom, an das die beiden Reste R gebunden sind, jeweils Teil des Benzol-, Cycloalkyl- bzw. Cycloalkenylrings ist.

6. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-5, **dadurch gekennzeichnet, dass** im makrocyclischen Metallkomplex der allgemeinen Formel (1) M für Cr, Mo, W, Mn, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd und/oder Pt oder Mischungen von Metallen der vorgenannten Oxidationsstufen bzw. aus den genannten Gruppen des Periodensystems der Elemente steht.

7. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-6, **dadurch gekennzeichnet, dass** im makrocyclischen Metallkomplex der allgemeinen Formel (1) Q für ein Alkalimetall-Gegenion steht, bevorzugt für Kalium, Lithium oder Natrium, NRⁱⁱⁱ₄⁺ und PRⁱⁱⁱ₄⁺, wobei Rⁱⁱⁱ unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Alkylaryl, Alkenyl darstellen oder zusammen einen Cycloalkyl-, Cycloalkenyl- oder einen Aryl-Ring bilden, der gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome, bevorzugt Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff enthält.

8. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-7, **dadurch gekennzeichnet, dass** im makrocyclischen Metallkomplex der allgemeinen Formel (1) L ein labiler Ligand ist, bevorzugt H₂O, Cl oder CN.

9. Verwendung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein makrocyclischer Metallkomplex der allgemeinen Formel (1A) eingesetzt wird



worin

X und Z unabhängig voneinander Wasserstoff, elektronenabgebende oder elektronenziehende Gruppen bedeuten,

R^{iv} und R^v unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl-, Cycloalkyl-, Cycloalkenyl-, Alkenyl-, Aryl-, Alkyl-, Alkylaryl-, Halogen-, Alkoxy- oder Phenoxy-Reste darstellen oder R^{iv} und R^v zusammen einen Cyclo-

alkyl- oder Cycloalkenylring bilden, der ein oder mehrere Heteroatome enthalten kann,

M ein Übergangsmetall der Oxidationsstufen I, II, III, IV, V oder VI darstellt oder ausgewählt ist aus den Gruppen 6,7,8,9,10 oder 11 des Periodensystems der Elemente,

Q ein Gegenion ist, welches die Ladung des makrocyclischen Metallkomplexes auf einer stöchiometrischen Basis ausgleicht und

L ein weiterer Ligand ist.

10. Verwendung nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** X und Z in der allgemeinen Formel (1A) unabhängig voneinander Halogen, bevorzugt Chlor, Brom oder Iod, SO_3^- , OSO_3^- , $\text{OSO}_3\text{R}^{\text{vi}}$, wobei R^{vi} Wasserstoff, Alkyl, Aryl oder Alkylaryl darstellt, NO_2^- , C_1 - C_8 -Alkoxy, bevorzugt Methoxy, Ethoxy, Propoxy und Butoxy, C_1 - C_8 -Alkyl, bevorzugt Methyl, Ethyl, Propyl, n-Butyl und tert.-Butyl, oder Wasserstoff bedeuten.

11. Verwendung nach Anspruch 9 oder 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** im makrocyclischen Metallkomplex der Formel (IA) R^{iv} und R^{v} unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl-, bevorzugt C_1 - C_5 -Alkyl, insbesondere bevorzugt beide identisch Methyl oder Ethyl, Cycloalkyl-, Cycloalkenyl-, Alkenyl-, Aryl-, Alkynyl-, Halogen-, Alkoxy- oder Phenoxy-Reste bedeuten oder zusammen einen Cycloalkyl-, insbesondere einen Cyclopentyl oder Cyclohexylring, oder einen Cycloalkenyl-Ring bilden, wobei der Cycloalkyl- oder Cycloalkenyl-Rest gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome enthält, bevorzugt Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff.

12. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-11, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei dem Oxidationsmittel um Wasserstoffperoxid, Wasserstoffperoxid-Addukte, bevorzugt Alkalimetall-, insbesondere Natrium-, Lithium- oder Kaliumcarbonatperoxyhydrat, Harnstoff-Peroxid oder Verbindungen handelt, die in der Lage sind, Wasserstoffperoxid in wässriger Lösung zu freisetzen oder zu erzeugen, bevorzugt Alkalimetall-, insbesondere Natrium-, Kalium- oder Lithiumperborat (als mono- oder tetrahydrat), organische Peroxide, bevorzugt Benzoyl- oder Cumolhydroperoxide, Persulfate, bevorzugt Peroxymonosulfat und Carotsche Säure, Perphosphate oder Persilikate.

13. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-12, **dadurch gekennzeichnet, dass** das gefärbte textile Material in mindestens einem der sich an die Färbung anschließenden Spülschritte mit dem Oxidationssystem in Kontakt gebracht, indem man mindestens einer der Spülflotten entweder die zwei Komponenten des Oxidationssystems einzeln in beliebiger Reihenfolge oder aber einzeln und gleichzeitig zusetzt.

14. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-13, **dadurch gekennzeichnet, dass** das gefärbte textile Material in einem der sich an die Färbung anschließenden Spülschritte mit dem Oxidationssystem in Kontakt gebracht wird.

15. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-14, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich um ein mit wasserlöslichen Farbstoffen, bevorzugt Reaktivfarbstoffen gefärbtes textiles Material handelt.

16. Gefärbtes, textiles Material erhältlich durch die Verwendung eines Oxidationssystems nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-15.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 04 00 5238

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
Y	WO 99/34054 A (BAYER AG ; NOVONORDISK AS (DK)) 8. Juli 1999 (1999-07-08) * Beispiele *	1-16	D06P5/10 D06L3/02 C11D3/395
Y,D	US 6 099 586 A (HORWITZ COLIN P ET AL) 8. August 2000 (2000-08-08) * Spalte 2, Zeile 20 - Zeile 63 * * Beispiele 29,30 *	1-16	
A,D	WO 98/03625 A (UNIV CARNEGIE MELLON) 29. Januar 1998 (1998-01-29) * Seite 4, Zeile 22 - Seite 5, Zeile 14 *	1-16	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			D06P D06L C11D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 14. Juli 2004	Prüfer Fiocco, M
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

EPO FORM 1503 03.92 (P04/C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 04 00 5238

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patendokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

14-07-2004

Im Recherchenbericht angeführtes Patendokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9934054	A	08-07-1999	AU 1663499	A 19-07-1999
			BR 9814332	A 06-11-2001
			CA 2314978	A1 08-07-1999
			CN 1283241	T 07-02-2001
			CZ 20002144	A3 12-09-2001
			WO 9934054	A1 08-07-1999
			EP 1045934	A1 25-10-2000
			ID 26252	A 07-12-2000
			JP 2002500284	T 08-01-2002
			PL 341603	A1 23-04-2001
			RU 2220243	C2 27-12-2003
			TR 200001832	T2 21-08-2001
			US 6048367	A 11-04-2000
			US 2001042274	A1 22-11-2001
			US 6099586	A
AP 905	A 27-11-2000			
AP 1013	A 27-09-2001			
AT 225844	T 15-10-2002			
AT 233312	T 15-03-2003			
AU 730906	B2 15-03-2001			
AU 3665597	A 10-02-1998			
AU 720042	B2 25-05-2000			
AU 3735297	A 10-02-1998			
BR 9710514	A 24-10-2000			
BR 9710538	A 17-08-1999			
CA 2261228	A1 29-01-1998			
CA 2261229	A1 29-01-1998			
CN 1230979	A 06-10-1999			
CN 1230980	A 06-10-1999			
DE 69716275	D1 14-11-2002			
DE 69716275	T2 10-07-2003			
DE 69719337	D1 03-04-2003			
DE 69719337	T2 08-04-2004			
DK 923635	T3 23-06-2003			
EP 0918840	A1 02-06-1999			
EP 0923635	A2 23-06-1999			
ES 2186906	T3 16-05-2003			
ES 2197356	T3 01-01-2004			
HK 1020350	A1 06-06-2003			
HK 1020750	A1 24-10-2003			
JP 2001503073	T 06-03-2001			
JP 2000515194	T 14-11-2000			
NO 990266	A 22-03-1999			
NO 990267	A 15-03-1999			
NZ 333795	A 28-07-2000			

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 04 00 5238

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patendokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

14-07-2004

Im Recherchenbericht angeführtes Patendokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 6099586	A		NZ 333796 A	29-09-2000
			OA 10961 A	30-10-2001
			OA 10962 A	30-10-2001
			PL 331316 A1	05-07-1999
			PL 331352 A1	05-07-1999
			PT 923635 T	31-07-2003
			RU 2193049 C2	20-11-2002
			RU 2193050 C2	20-11-2002
			US 6136223 A	24-10-2000
			WO 9803625 A1	29-01-1998
			WO 9803626 A2	29-01-1998
			US 6241779 B1	05-06-2001
			US 5853428 A	29-12-1998

WO 9803625	A	29-01-1998	US 5876625 A	02-03-1999
			AP 905 A	27-11-2000
			AP 1013 A	27-09-2001
			AT 225844 T	15-10-2002
			AT 233312 T	15-03-2003
			AU 730906 B2	15-03-2001
			AU 3665597 A	10-02-1998
			AU 720042 B2	25-05-2000
			AU 3735297 A	10-02-1998
			BR 9710514 A	24-10-2000
			BR 9710538 A	17-08-1999
			CA 2261228 A1	29-01-1998
			CA 2261229 A1	29-01-1998
			CN 1230979 A	06-10-1999
			CN 1230980 A	06-10-1999
			DE 69716275 D1	14-11-2002
			DE 69716275 T2	10-07-2003
			DE 69719337 D1	03-04-2003
			DE 69719337 T2	08-04-2004
			DK 923635 T3	23-06-2003
			EP 0918840 A1	02-06-1999
			EP 0923635 A2	23-06-1999
			ES 2186906 T3	16-05-2003
ES 2197356 T3	01-01-2004			
HK 1020350 A1	06-06-2003			
HK 1020750 A1	24-10-2003			
JP 2001503073 T	06-03-2001			
JP 2000515194 T	14-11-2000			
NO 990266 A	22-03-1999			
NO 990267 A	15-03-1999			
NZ 333795 A	28-07-2000			
NZ 333796 A	29-09-2000			

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 04 00 5238

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

14-07-2004

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9803625 A		OA 10961 A	30-10-2001
		OA 10962 A	30-10-2001
		PL 331316 A1	05-07-1999
		PL 331352 A1	05-07-1999
		PT 923635 T	31-07-2003
		RU 2193049 C2	20-11-2002
		RU 2193050 C2	20-11-2002
		US 6136223 A	24-10-2000
		WO 9803625 A1	29-01-1998
		WO 9803626 A2	29-01-1998
		US 6099586 A	08-08-2000
		US 6241779 B1	05-06-2001
		US 5853428 A	29-12-1998

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82