

Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 474 598 B1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift: **21.12.94**

(51) Int. Cl.⁵: **D06P 3/54**, D06P 1/00,
D06P 5/20

(21) Anmeldenummer: **91810686.5**

(22) Anmeldetag: **27.08.91**

(54) **Verfahren zum Färben von hydrophobem Textilmaterial mit Dispersionsfarbstoffen aus überkritischem CO₂.**

(30) Priorität: **03.09.90 CH 2838/90**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
11.03.92 Patentblatt 92/11

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
21.12.94 Patentblatt 94/51

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE

(56) Entgegenhaltungen:
DE-A- 3 906 724

**JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY. Bd. 49,
Nr. 26, 1984, EASTON US, Seiten 5097-5101;
JOHN A. HYATT: 'Liquid and supercritical
carbon dioxide as organic solvents'**

(73) Patentinhaber: **CIBA-GEIGY AG**
Klybeckstrasse 141
CH-4002 Basel (CH)

(72) Erfinder: **Schlenker, Wolfgang, Dr.**
Rixheimerstrasse 17
CH-4055 Basel (CH)
Erfinder: **Werthemann, Dieter, Dr.**
Scherkesselweg 15
CH-4052 Basel (CH)
Erfinder: **Liechti, Peter, Dr.**
Alte Olsbergerstrasse 17
CH-4422 Arisdorf (CH)
Erfinder: **Della Casa, Angelo**
Gerstenweg 66
CH-4125 Riehen (CH)

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 0 474 598 B1

Beschreibung

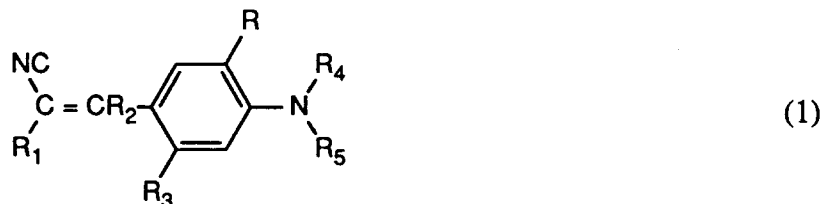
Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Färben von hydrophobem Textilmaterial mit Dispersionsfarbstoffen.

5 Hydrophobe Textilmaterialien werden üblicherweise aus wässrigen Färbeflotten gefärbt. Dabei tritt niemals eine vollständige Baderschöpfung auf, d.h. die Farbstoffe ziehen nicht quantitativ auf das jeweils zu färbende Substrat. Dies wiederum führt dazu, dass die nach dem Färbevorgang verbleibende Farbstoffflotte noch, abhängig von den jeweiligen Farbstoffen und Substraten, mehr oder weniger grosse Mengen Farbstoff enthält. Daher fallen beim Färben relativ grosse Mengen an farbigen Abwässern an, die aufwendig
10 gereinigt werden müssen.

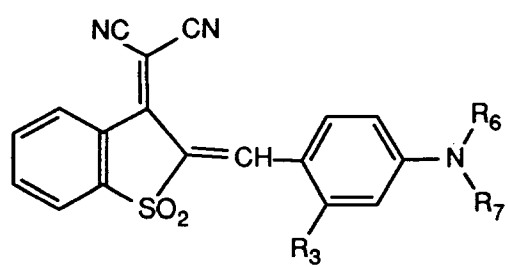
Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zum Färben von Textilmaterial zur Verfügung zu stellen, bei dem keine oder keine nennenswerten Mengen an farbigen Abwässern anfallen.

Diese Aufgabe wird durch das erfindungsgemässe Verfahren gelöst.

15 Die vorliegende Erfindung betrifft somit ein Verfahren zum Färben von hydrophobem Textilmaterial mit Dispersionsfarbstoffen, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man das Textilmaterial in überkritischem Kohlendioxid mit einem Farbstoff der Formel



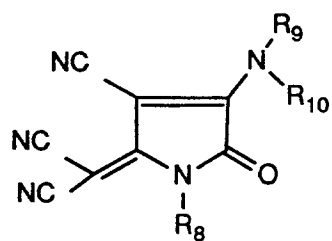
5



(2)

10

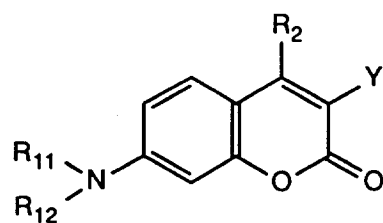
15



(3)

20

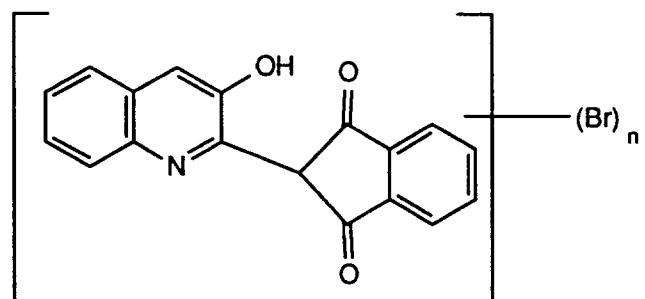
25



(4)

30

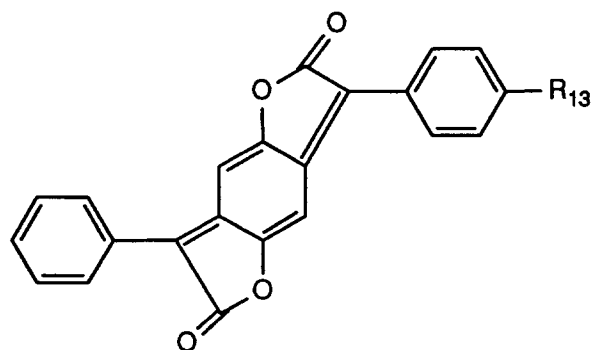
35



(5)

40

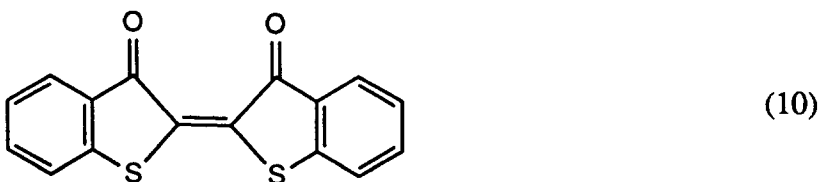
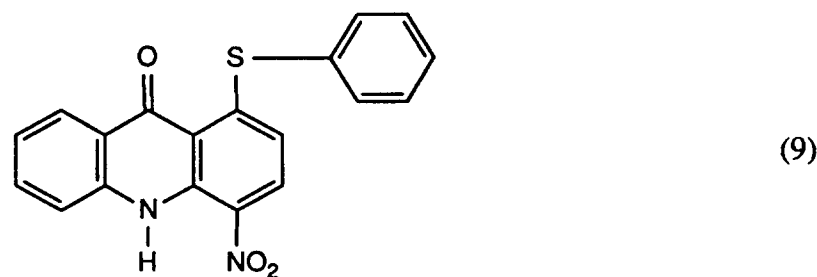
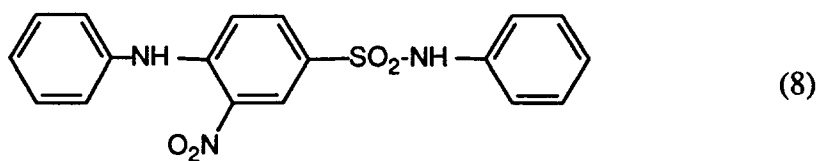
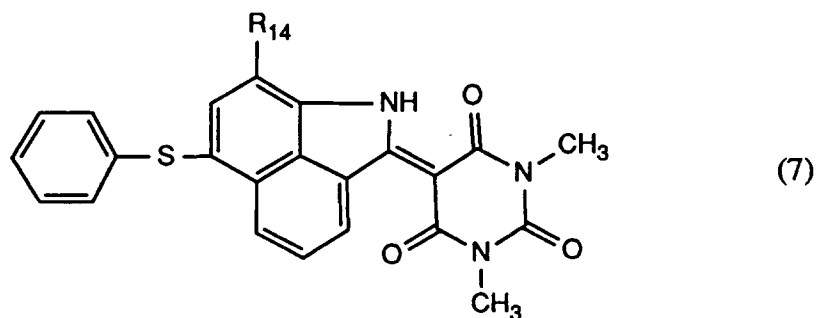
45



(6)

50

55



behandelt, worin

R Wasserstoff oder R und R₄ zusammen mit dem N-Atom und den beiden sie verbindenden C-Atomen einen 5- oder 6-gliedrigen Ring,
 R₁ Cyan oder ein Rest der Formel



ist, wobei X -NH-, -N-C₁-C₄-Alkyl, O oder S bedeutet,

R₂ Wasserstoff oder Cyan,

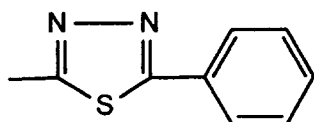
R₃ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl,

R₄ und R₅ unabhängig voneinander je gegebenenfalls substituiertes C₁-C₆-Alkyl oder R₄ und R₅ zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen 5- oder 6-gliedrigen Ring,

R₆ und R₇ unabhängig voneinander je C₁-C₁₂-Alkyl,

R₈ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder C₂-C₄-Alkenyl,

R_9 C₁-C₆-Alkyl,
 R_{10} C₁-C₆-Alkyl oder Phenyl-C₁-C₆-alkyl,
 R_{11} und R_{12} unabhängig voneinander je C₁-C₄-Alkyl,
 Y einen Rest der Formel (11) oder der Formel



(12)

n 0 oder 1,
 R_{13} C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkoxy-C₂-C₄-alkoxy, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl-C₂-C₄-alkoxy oder C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkoxy-carbonyl-C₂-C₄-alkoxy und
 R_{14} Wasserstoff, Phenoxy oder Phenylthio bedeuten.

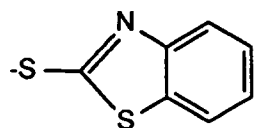
Das erfindungsgemässe Verfahren sieht vor, anstelle der vorstehend beschriebenen wässrigen Flotten solche Farbflotten zu verwenden, bei denen das Wasser durch überkritisches Kohlendioxid ersetzt ist. Unter dem Begriff überkritisches CO₂ versteht man CO₂, bei dem der Druck und die Temperatur des CO₂ oberhalb des kritischen Druckes und der kritischen Temperatur liegen. Hierbei weist das überkritisches CO₂ annähernd die Viskosität des entsprechenden Gases und eine Dichte auf, die näherungsweise mit der Dichte des entsprechend verflüssigten Gases vergleichbar ist.

Das erfindungsgemässe Verfahren weist eine Reihe von Vorteilen auf. Bedingt dadurch, dass das hierbei eingesetzte überkritisches CO₂ nicht ins Abwasser gelangt, sondern nach der Färbung erneut eingesetzt wird, treten bei dem erfindungsgemässen Verfahren keine Abwasserbelastungen auf. Ferner laufen bei dem erfindungsgemässen Verfahren die für die Färbung des textilen Substrates erforderlichen Stoffaustauschvorgänge im Vergleich zu wässrigen Systemen wesentlich schneller ab. Dies wiederum führt dazu, dass das zu färbende textile Substrat besonders gut und schnell durchströmt werden kann. Bei Anwendung des erfindungsgemässen Verfahrens treten bei der Färbung von Wickelkörpern keine Ungleichmässigkeiten bezüglich der Durchströmung des Wickelkörpers auf, welche beispielsweise bei dem herkömmlichen Verfahren bei der Baumfärbung von Flächengebilden als Ursachen für Kantenabläufe beziehungsweise Längenabläufe anzusehen sind. Ebenfalls können bei dem erfindungsgemässen Verfahren keine Dispersionsfarbstoffe unerwünscht agglomerieren, wie dies bei den herkömmlichen Dispersionsfärbungen bisweilen der Fall ist, so dass somit durch Anwendung des erfindungsgemässen Verfahrens die bei herkömmlichen Färbverfahren in wässrigen Systemen bekannten Aufhellungen von Dispersionsfarbstoffen und damit entsprechende Fleckenbildungen vermieden werden.

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemässen Verfahrens besteht darin, dass man Dispersionsfarbstoffe einsetzen kann, die ausschliesslich aus dem eigentlichen Farbstoff bestehen und nicht die üblichen Dispersatoren und Stellmittel enthalten. Bei vielen Farbstoffen kann zudem auf eine Mahlung der Farbstoffe verzichtet werden.

Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens besteht darin, dass man einen Farbstoff der Formel (1) verwendet, worin

R_1 Cyan oder ein Rest der Formel (11) ist, worin X -NH bedeutet,
 R_2 Wasserstoff oder Cyan,
 R_3 Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,
 R_4 C₁-C₄-Alkyl,
 R_5 C₁-C₄-Alkyl, welches durch Cyan, Phenyl, Phenoxy, Phenylthio, Phenylcarbonyloxy, Phenylamino-carbonyloxy oder einen Rest der Formel



(13)

substituiert sein kann, bedeutet oder worin R und R₄ zusammen mit dem N-Atom und den beiden sie verbindenden C-Atomen einen Tetrahydropyridinring mit 0 bis 4 Methylgruppen bildet.

Weitere bevorzugte Ausführungsformen des erfindungsgemässen Verfahrens bestehen darin, dass man einen Farbstoff der Formel (2) verwendet, worin

R₃ Wasserstoff, Methyl oder Ethyl und

R₆ und R₇ je C₄-C₈-Alkyl bedeuten,

5 oder einen Farbstoff der Formel (3), worin

R₈ Wasserstoff oder Allyl,

R₉ C₁-C₄-Alkyl und

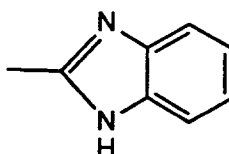
R₁₀ C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl-C₁-C₄-alkyl bedeutet,

oder einen Farbstoff der Formel (4) verwendet, worin

10 R₁₁ und R₁₂ je Methyl oder Ethyl,

R₂ Wasserstoff oder Cyan und

Y einen Rest der Formel



20 der im Phenylring durch C₁-C₄-Alkyl oder Chlor substituiert sein kann, bedeutet, oder einen Farbstoff der Formel (5), worin n 1 bedeutet, oder einen Farbstoff der Formel (6) worin R₁₃ C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Alkoxy-C₂-C₄-alkoxycarbonyl-C₂-C₄-alkoxy bedeutet, oder einen Farbstoff der Formel (7), worin R₁₄ Wasserstoff oder Phenylthio bedeutet.

25 Unter Alkylresten sind erfindungsgemäss generell geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkylgruppen zu verstehen. Es handelt sich z.B. um Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Butyl, i-Butyl, tert.-Butyl, Amyl, tert.-Amyl(1,1-Dimethylpropyl), 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, Hexyl, 1-Methylpentyl, Neopentyl, 1-, 2- oder 3- Methylhexyl, Heptyl, n-Octyl, tert.-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, Isononyl, Decyl, Dodecyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Methylcyclohexyl sowie die dazugehörenden Isomeren. Die Alkylreste enthalten vorzugsweise 1 bis 6 C-Atome, vor allem 1 bis 4 C-Atome.

Diese Alkylreste können substituiert sein, z.B. durch Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Cyan oder Phenyl. Beispiele für solche substituierten Alkylreste sind Hydroxyethyl, Methoxymethyl, Ethoxyethyl, Cyanethyl, Propoxypropyl, Benzyl, Chlorethyl oder Cyanoethyl.

Geeignete Alkoxyreste sind vorzugsweise solche mit 1 bis 4 C-Atomen z.B. Methoxy, Ethoxy, Propoxy, iso-Propoxy, n-Butoxy, iso-Butoxy oder tert.-Butoxy.

Auch die Phenylreste können substituiert sein, z.B. durch Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Nitro oder Cyan.

R und R₄ können zusammen mit dem Stickstoffatom und den beiden sie verbindenden Kohlenstoffatomen einen 5- oder 6-gliedrigen Ring bilden, welcher ein weiteres Heteroatom, z.B. Sauerstoff oder Schwefel, enthalten kann. Ausserdem kann der Ring substituiert sein, z.B. durch Hydroxy, Alkoxy, Alkyl, Halogen, CN oder Phenyl, oder einen weiteren ankondensierten Benzolring tragen. Bevorzugte Ringe, welche durch R, R₄ und die verbindenden Kohlenstoffatome und das Stickstoffatom gebildet werden, sind Dihydrooxazin- und Di- oder Tetrahydropyridinringe, welche 0 bis 4 Methylgruppen tragen.

R₄ und R₅ können auch zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom einen Piperidin-, Morpholin- oder Piperazinrest bilden. Der Piperazinrest kann am nicht mit dem Phenylring verbundenen N-Atom durch C₁-C₄-Alkyl oder Hydroxy-C₁-C₄-alkyl oder Amino-C₁-C₄-alkyl substituiert sein. Der bevorzugte Substituent ist Hydroxyethyl.

Wegen ihrer guten färberischen Eigenschaften im erfindungsgemässen Verfahren sind die in den Beispielen aufgeführten Farbstoffe ganz besonders bevorzugt.

Die Farbstoffe der Formeln (1) bis (10) sind bekannt oder können auf an sich bekannte Art hergestellt werden.

Das erfindungsgemässe Verfahren eignet sich zum Färben von halbsynthetischen und insbesondere synthetischen hydrophoben Fasermaterialien, vor allem Textilmaterialien. Textilmaterialien aus Mischgeweben, die derartige halbsynthetische beziehungsweise synthetische hydrophobe Textilmaterialien enthalten, können ebenfalls nach dem erfindungsgemässen Verfahren gefärbt werden.

Als halbsynthetische Textilmaterialien kommen vor allem Cellulose-2½-Acetat und Cellulosetriacetat in Frage.

Synthetische hydrophobe Textilmaterialien bestehen vor allem aus linearen, aromatischen Polyestern, beispielsweise solchen aus Terephthalsäure und Glykolen, besonders Ethylenglykol oder Kondensationsprodukten aus Terephthalsäure und 1,4-Bis-(hydroxymethyl)-cyclohexan; aus Polycarbonaten, z.B. aus α,α -Dimethyl-4,4'-dihydroxy-diphenylmethan und Phosgen, aus Fasern auf Polyvinylchlorid-, Polypropylen- oder Polyamid-Basis, z.B. Polyamid 6.6, Polyamid 6.10, Polyamid 6, Polyamid 11 oder Poly(1,4-phenylenterephthalamid).

Die bei dem erfindungsgemässen Verfahren angewendete Färbetemperatur richtet sich im wesentlichen nach dem zu färbenden Substrat. Normalerweise liegt sie etwa zwischen 90 und 200 °C, vorzugsweise zwischen etwa 100 und 150 °C.

Der anzuwendende Druck muss mindestens so gross sein, dass das CO₂ in überkritischem Zustand vorliegt. Vorzugsweise liegt der Druck zwischen etwa 73 und 400 bar, insbesondere zwischen 150 und 250 bar. Bei der bevorzugten Färbetemperatur für Polyestermaterial von ca. 130 °C beträgt der Druck etwa 200 bar.

Das Flottenverhältnis (Massenverhältnis Textilmaterial: CO₂) beim Färben nach dem erfindungsgemässen Verfahren richtet sich nach der zu behandelnden Ware und deren Aufmachung. Ueblicherweise variiert es zwischen einem Wert von 1 : 2 bis 1:100, vorzugsweise etwa 1:5 bis 1:75. Sollen beispielsweise Polyestergerne, die auf entsprechende Kreuzspulen aufgewickelt sind, nach dem erfindungsgemässen Verfahren gefärbt werden, so geschieht dies vorzugsweise bei relativ kurzen Flottenverhältnissen, d.h. Flottenverhältnissen zwischen 1:2 bis 1:5. Derartige kurze Flottenverhältnisse bereiten in der Regel bei dem herkömmlichen Färbeverfahren im wässrigen System Schwierigkeiten, da hierbei bedingt durch die hohe Farbstoffkonzentration häufig die Gefahr besteht, dass die feindispersen Systeme agglomerieren. Dies tritt jedoch bei dem erfindungsgemässen Verfahren nicht auf.

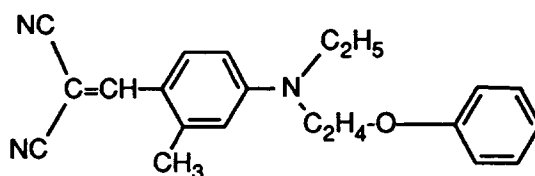
Zur Reinigung des überkritischen CO₂ nach der Färbung bestehen mehrere Möglichkeiten. Man kann z.B. den in dem überkritischen CO₂ verbleibenden Farbstoffrest über entsprechende Filter ad- beziehungsweise absorbieren. Hierfür eignen sich insbesondere die an sich bekannten Kieselgel-, Kieselgur-, Kohle-, Zeolith- und Aluminiumoxidfilter.

Darüberhinaus besteht die Möglichkeit, die nach der Färbung in dem überkritischen CO₂ verbleibenden Farbstoffe durch eine Temperatur- und/oder Druckerniedrigung und/oder eine Volumenvergrösserung zu entfernen. Hierbei wandelt sich das überkritische CO₂ in das entsprechende Gas um, das dann aufgefangen wird und erneut nach Ueberführung in den überkritischen Zustand zur Färbung von weiteren Substraten verwendet wird. Hierbei scheiden sich die Farbstoffe als flüssige oder feste Farbstoffe ab, die entsprechend gesammelt und für weitere Färbungen weiterverwendet werden können.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

Beispiel 1

24,5 μ mol des Farbstoffes der Formel



werden auf dem Boden eines Autoklaven mit einem Innenvolumen von 500 ml vorgelegt. 330g CO₂ werden in fester Form (Trockenreis) eingewogen. Ein Streifen Polyestergewebe von 5 g wird um die im Deckel des Autoklaven eingebauten Sensoren für Druck und Temperatur gewickelt und mit einem Faden zusammengeheftet.

Nach dem Verschliessen des Autoklaven geht die Innentemperatur sehr schnell auf ca. -10 °C zurück. Nachdem die Innentemperatur 0 °C erreicht hat, wird der Inhalt des Autoklaven mit etwa 3 °C/min auf 130 °C aufgeheizt. Der Innendruck steigt dabei auf ca. 200 bar an. Diese Bedingungen werden 30 Minuten lang konstant gehalten. Danach wird bei ausgeschalteter Heizung mit Druckluft gekühlt. Druck und Temperatur nehmen dabei exponentiell ab. Nach zwei Stunden werden ca 70 bar erreicht, danach wird durch Oeffnen eines Ventils entspannt.

Man erhält gelb gefärbtes Polyestergewebe in ähnlicher Qualität wie beim Färben nach üblichen Methoden aus wässriger Flotte. Insbesondere die Reib-, Licht- und Waschechtheit der Färbung sind gleich

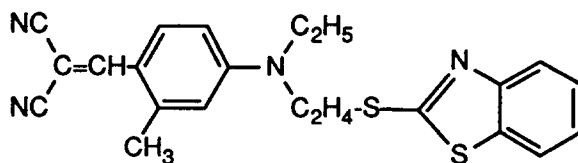
gut

Beispiele 2 bis 15

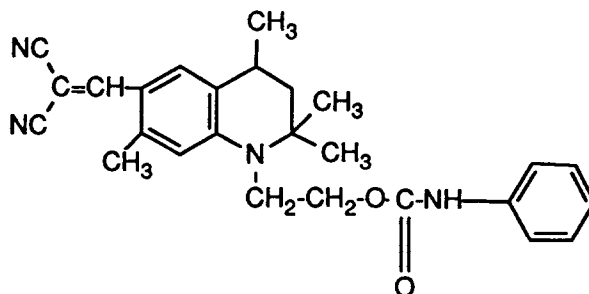
- 5 Nach der im Beispiel 1 beschriebenen Methode lassen sich Färbungen auf Polyestergewebe auch mit den folgenden Farbstoffen herstellen:

BeispielFarbstoff

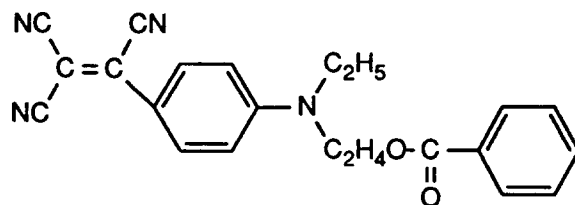
2



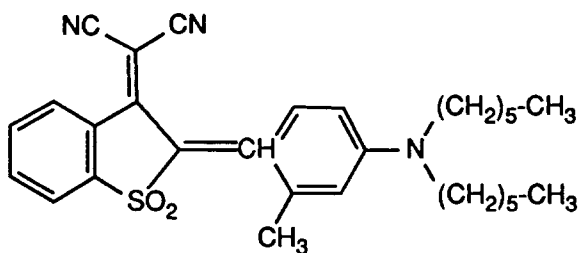
3



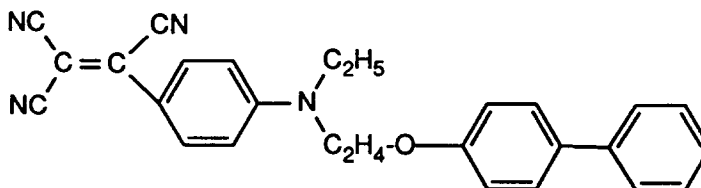
4

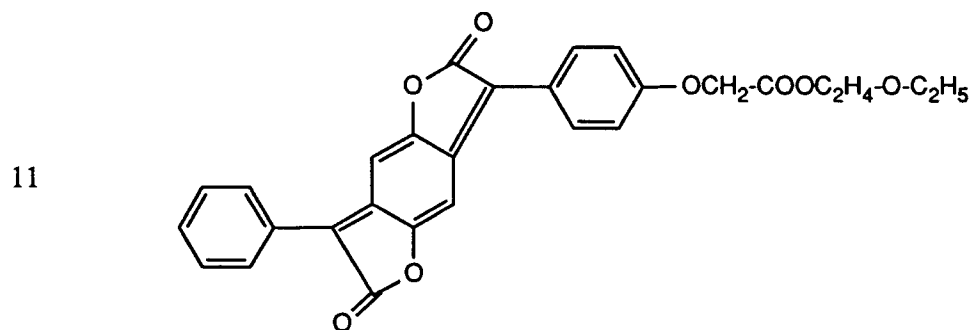
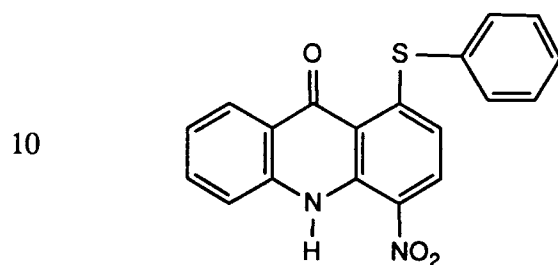
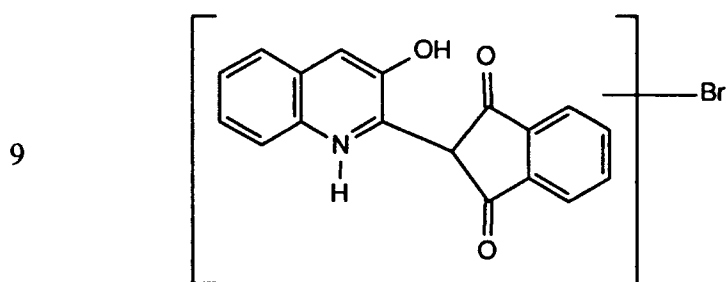
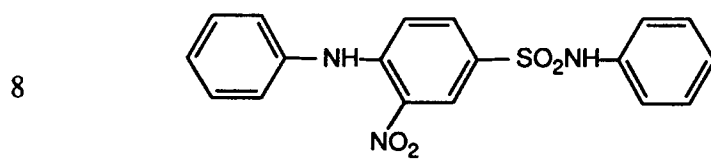
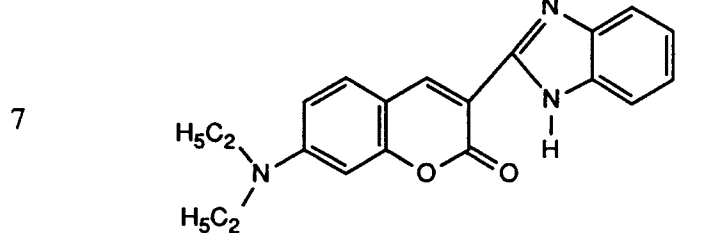


5



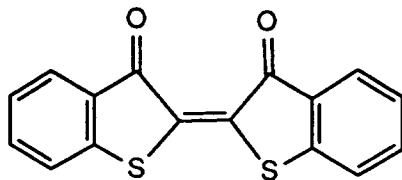
6



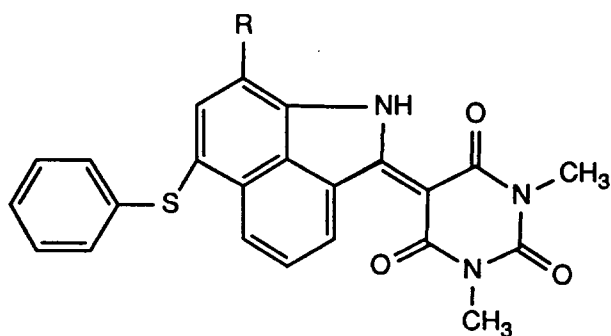
BeispielFarbstoff

BeispielFarbstoff

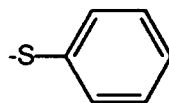
12



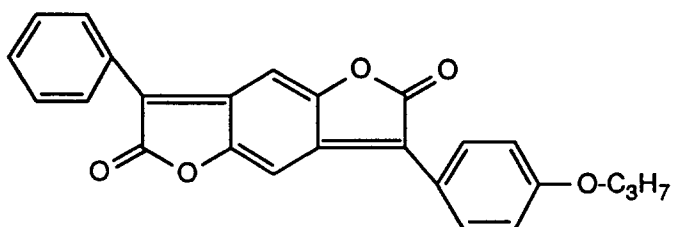
13



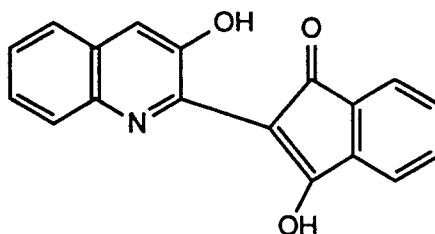
R: Mischung aus H und



14

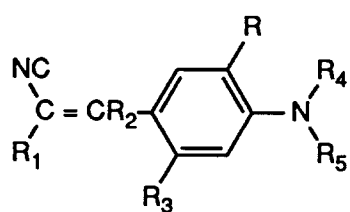


15

**Patentansprüche**

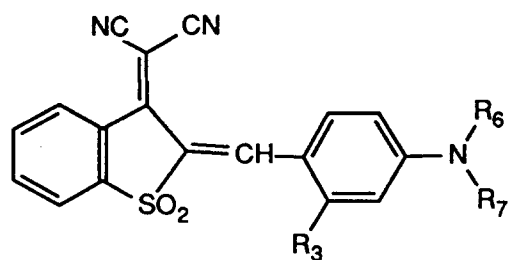
1. Verfahren zum Färben von hydrophobem Textilmaterial mit Dispersionsfarbstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass man das Textilmaterial in überkritischem Kohlendioxid mit einem Farbstoff der Formel

5



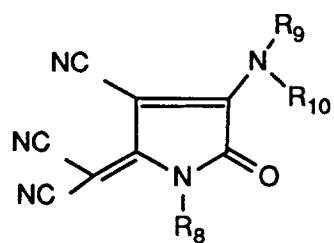
(1)

10



(2)

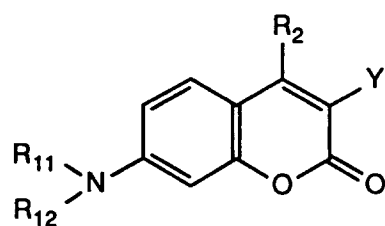
20



(3)

25

30



(4)

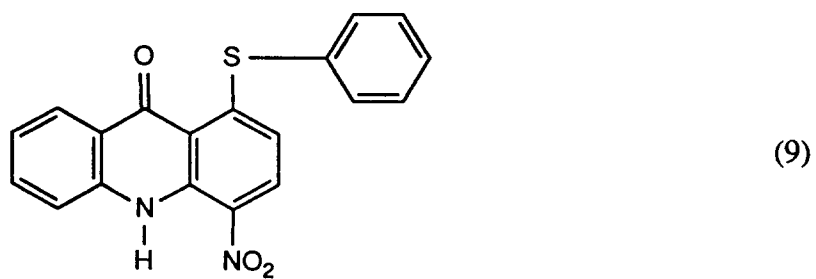
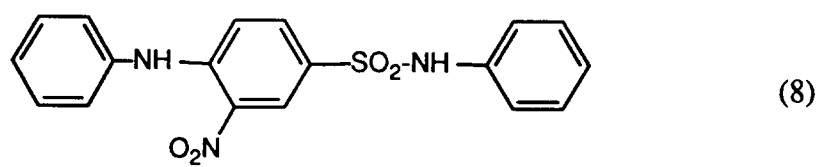
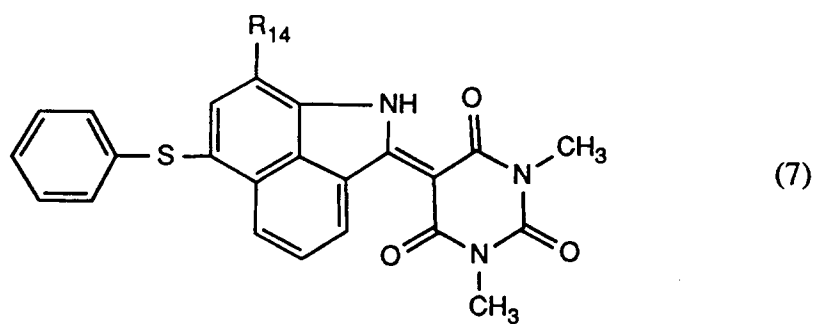
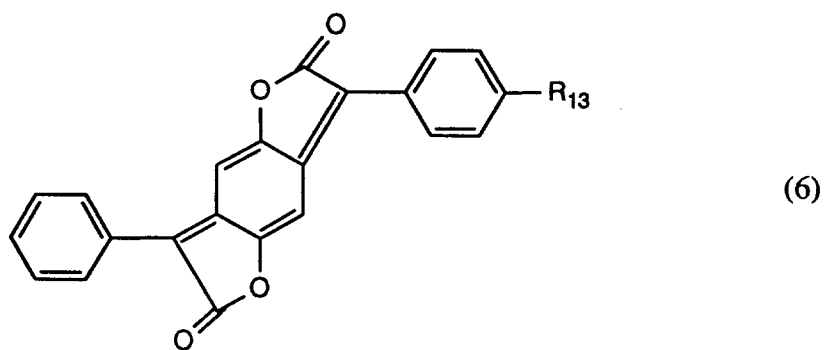
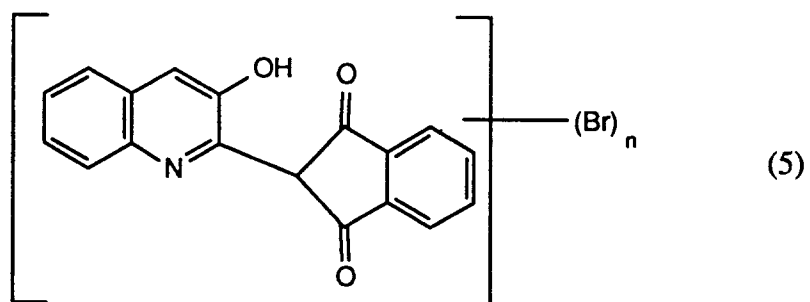
35

40

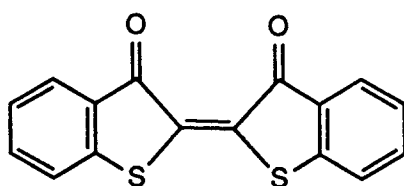
45

50

55



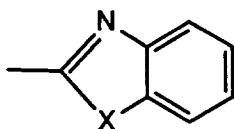
oder



(10)

behandelt, worin

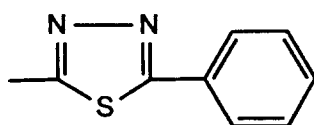
- R Wasserstoff oder R und R₄ zusammen mit dem N-Atom und den beiden sie verbindenden C-Atomen einen 5- oder 6-gliedrigen Ring,
 R₁ Cyan oder ein Rest der Formel



(11)

ist, wobei X -NH-, -N-C₁-C₄-Alkyl, O oder S bedeutet,

- R₂ Wasserstoff oder Cyan,
 R₃ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl,
 R₄ und R₅ unabhängig voneinander je gegebenenfalls substituiertes C₁-C₆-Alkyl oder R₄ und R₅ zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen 5- oder 6-gliedrigen Ring,
 R₆ und R₇ unabhängig voneinander je C₁-C₁₂-Alkyl,
 R₈ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder C₂-C₄-Alkenyl,
 R₉ C₁-C₆-Alkyl,
 R₁₀ C₁-C₆-Alkyl oder Phenyl-C₁-C₆-alkyl,
 R₁₁ und R₁₂ unabhängig voneinander je C₁-C₄-Alkyl,
 Y einen Rest der Formel (11) oder der Formel

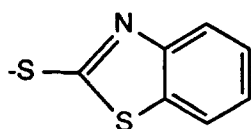


(12)

- n 0 oder 1,
 R₁₃ C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkoxy-C₂-C₄-alkoxy, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl-C₂-C₄-alkoxy oder C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkoxy-carbonyl-C₂-C₄-alkoxy und
 R₁₄ Wasserstoff, Phenoxy oder Phenylthio bedeuten.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man einen Farbstoff der Formel (1) verwendet, worin

- R₁ Cyan oder ein Rest der Formel (11) ist, worin X -NH bedeutet,
 R₂ Wasserstoff oder Cyan,
 R₃ Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,
 R₄ C₁-C₄-Alkyl,
 R₅ C₁-C₄-Alkyl, welches durch Cyan, Phenyl, Phenoxy, Phenylthio, Phenylcarbonyloxy, Phenylaminocarbonyloxy oder einen Rest der Formel



(13)

5

substituiert sein kann, bedeutet oder worin R und R₄ zusammen mit dem N-Atom und den beiden sie verbindenden C-Atomen einen Tetrahydropyridinring mit 0 bis 4 Methylgruppen bildet.

10

3. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man einen Farbstoff der Formel (2) verwendet, worin

R₃ Wasserstoff, Methyl oder Ethyl und
R₆ und R₇ je C₄-C₈-Alkyl bedeuten.

15

4. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man einen Farbstoff der Formel (3) verwendet, worin

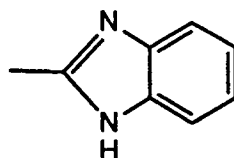
R₈ Wasserstoff oder Allyl,
R₉ C₁-C₄-Alkyl und
R₁₀ C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl-C₁-C₄-alkyl bedeutet.

20

5. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man einen Farbstoff der Formel (4) verwendet, worin

R₁₁ und R₁₂ je Methyl oder Ethyl,
R₂ Wasserstoff oder Cyan und
Y einen Rest der Formel

25



30

der im Phenylring durch C₁-C₄-Alkyl oder Chlor substituiert sein kann, bedeutet.

35

6. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man einen Farbstoff der Formel (5) verwendet, worin n 1 bedeutet

40

7. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man einen Farbstoff der Formel (6) verwendet, worin R₁₃ C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Alkoxy-C₂-C₄-alkoxycarbonyl C₂-C₄-alkoxy bedeutet

8. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man einen Farbstoff der Formel (7) verwendet, worin R₁₄ Wasserstoff oder Phenylthio bedeutet.

45

9. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man einen Farbstoff der Formel (8), (9) oder (10) verwendet.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass man einen Farbstoff einsetzt, der frei von Zusätzen, insbesondere frei von Stellmitteln und Dispergiermitteln, ist

50

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass man bei Temperaturen zwischen etwa 90 °C und etwa 200 °C, vorzugsweise zwischen etwa 100 °C und etwa 150 °C, färbt

55

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass man bei einem Druck zwischen etwa 73 bar und etwa 400 bar, vorzugsweise zwischen etwa 150 bar und etwa 250 bar, färbt.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass man das Substrat in einem Flottenverhältnis zwischen etwa 1:2 bis etwa 1:100, vorzugsweise zwischen etwa 1 : 5 und etwa 1 : 75, färbt.

5 14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass man nach der Färbung das verwendete überkritische CO₂ reinigt und erneut zum Färben verwendet.

15. Verfahren nach einem der Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass man das überkritische CO₂ mittels eines Filters reinigt.

10

16. Verfahren nach Anspruch 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, dass man das überkritische CO₂ durch eine Temperatur- und/oder Druckerniedrigung und/oder Volumenvergrößerung reinigt.

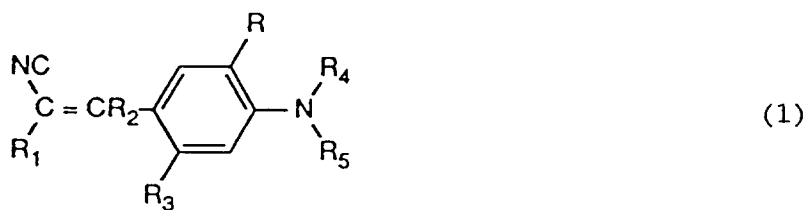
17. Anwendung des Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 16 zum Färben von Textilmaterial aus Polyester.

15

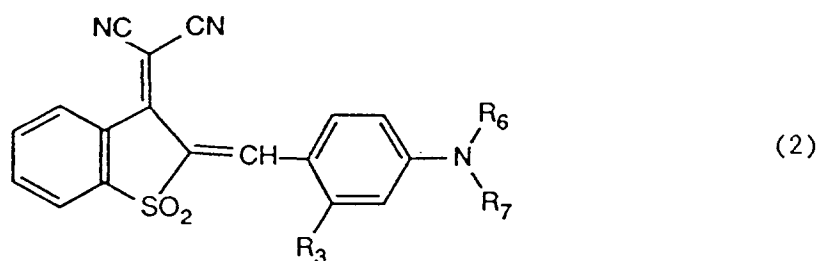
Claims

1. A process for dyeing hydrophobic textile material with disperse dyes, which comprises treating said textile material in supercritical carbon dioxide with a dye of formula

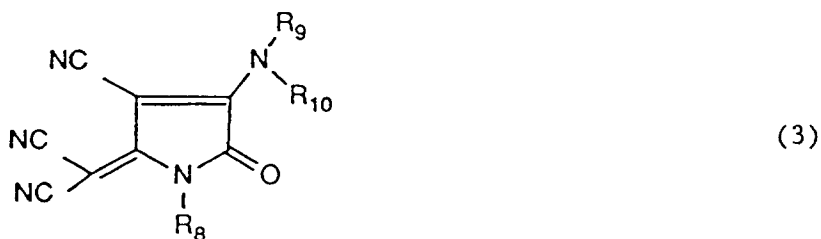
20



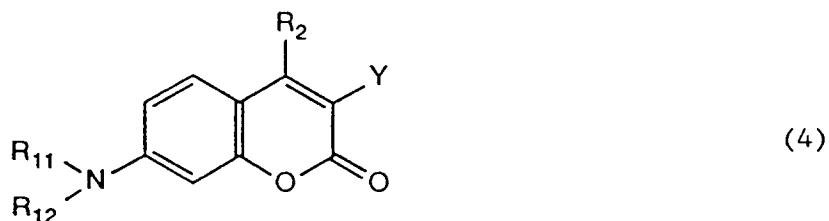
30



40

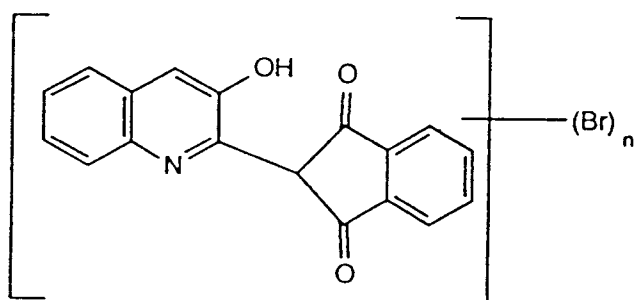


50



5

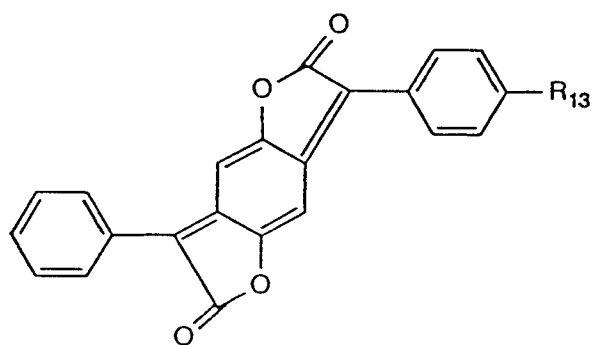
10



(5)

15

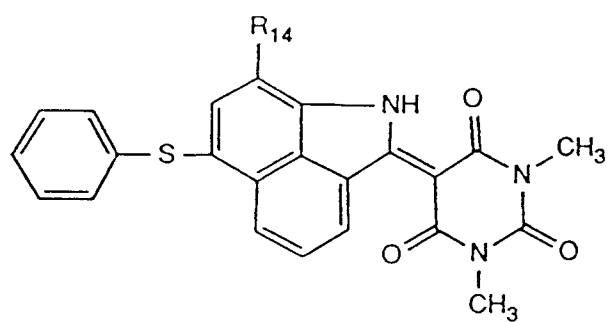
20



(6)

25

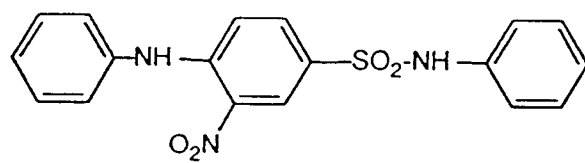
30



(7)

35

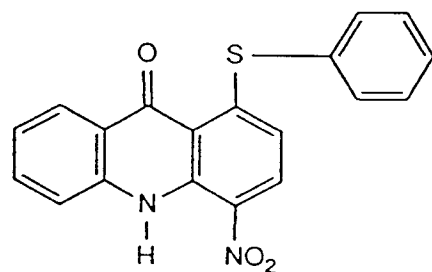
40



(8)

45

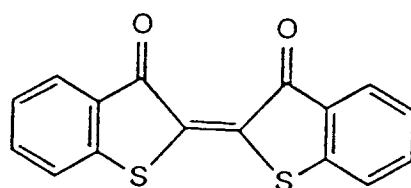
50



(9)

or

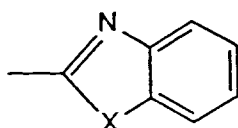
55



(10)

wherein

R is hydrogen or R and R₄, together with the N atom and the two linking carbon atoms, are a 5- or 6-membered ring,
 R₁ is cyano or a radical of formula



(11)

wherein X is -NH, -N-C₁-C₄ alkyl, O or S,

R₂ is hydrogen or cyano,

R₃ is hydrogen or C₁-C₄ alkyl,

R₄ and R₅ are each independently of the other unsubstituted or substituted C₁-C₆ alkyl, or R₄ and R₅, together with the linking nitrogen atom, are a 5- or 6-membered ring,

R₆ and R₇ are each independently of the other C₁-C₁₂ alkyl,

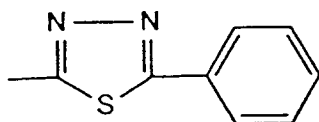
R₈ is hydrogen, C₁-C₄ alkyl or C₂-C₄ alkenyl,

R₉ is C₁-C₆ alkyl,

R₁₀ is C₁-C₆ alkyl or phenyl-C₁-C₆ alkyl,

R₁₁ and R₁₂ are each independently of the other C₁-C₄ alkyl,

Y is a radical of formula (11) or of formula



(12)

n is 0 or 1,

R₁₃ is C₁-C₆ alkoxy, C₁-C₆ alkoxy-C₂-C₄ alkoxy, C₁-C₄ alkoxycarbonyl-C₂-C₄ alkoxy or C₁-C₄ alkoxy-C₁-C₄ alkoxycarbonyl-C₂-C₄ alkoxy, and

R₁₄ is hydrogen, phenoxy or phenylthio.

2. A process according to claim 1, which comprises the use of a dye of formula (1), in which

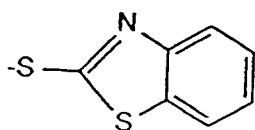
R₁ is cyano or a radical of formula (11), in which X is -NH,

R₂ is hydrogen or cyano,

R₃ is hydrogen, methyl or ethyl,

R₄ is C₁-C₄ alkyl,

R₅ is C₁-C₄ alkyl which may be substituted by cyano, phenyl, phenoxy, phenylthio, phenylcarbonyloxy, phenylaminocarbonyloxy or a radical of formula



(13)

5

or in which R and R₄, together with the N atom and the two linking carbon atoms, form a tetrahydropyridine ring containing 0 to 4 methyl groups.

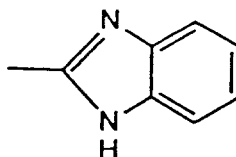
10

3. A process according to claim 1, which comprises the use of a dye of formula (2), in which
 R₃ is hydrogen, methyl or ethyl, and
 R₆ and R₇ are each C₄-C₈ alkyl.

- 15 4. A process according to claim 1, which comprises the use of a dye of formula (3), in which
 R₈ is hydrogen or allyl,
 R₉ is C₁-C₄ alkyl, and
 R₁₀ is C₁-C₄ alkyl or phenyl-C₁-C₄ alkyl.

- 20 5. A process according to claim 1, which comprises the use of a dye of formula (4), in which
 R₁₁ and R₁₂ are each methyl or ethyl,
 R₁₂ is hydrogen or cyano, and
 Y is a radical of formula

25



30

which may be substituted in the phenyl ring by C₁-C₄ alkyl or chlorine.

- 35 6. A process according to claim 1, which comprises the use of a dye of formula (5), in which n is 1.
7. A process according to claim 1, which comprises the use of a dye of formula (6), in which R₁₃ is C₁-C₄ alkoxy or C₁-C₄ alkoxy-C₂-C₄ alkoxy-carbonyl-C₂-C₄ alkoxy.
- 40 8. A process according to claim 1, which comprises the use of a dye of formula (7), in which R₁₄ is hydrogen or phenylthio.
9. A process according to claim 1, which comprises the use of a dye of formula (8), (9) or (10).
- 45 10. A process according to any one of claims 1 to 9, which comprises the use of a dye which contains no auxiliaries, especially no diluents and dispersants.
11. A process according to any one of claims 1 to 10, wherein dyeing is carried out in the temperature range from about 90 °C to about 200 °C, preferably from about 100 °C to about 150 °C.
- 50 12. A process according to any one of claims 1 to 11, wherein dyeing is carried out at a pressure from about 73 bar to about 400 bar, preferably from about 150 bar to about 250 bar.
13. A process according to any one of claims 1 to 12, wherein the substrate is dyed at a liquor ratio of about 1:2 to about 1:100, preferably about 1:5 to about 1:75.
- 55 14. A process according to any one of claims 1 to 13, wherein the supercritical CO₂ used is purified after dyeing and reused for dyeing.

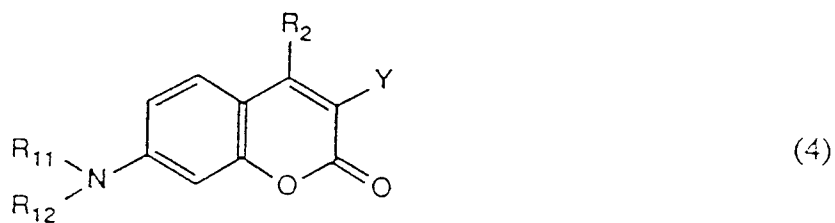
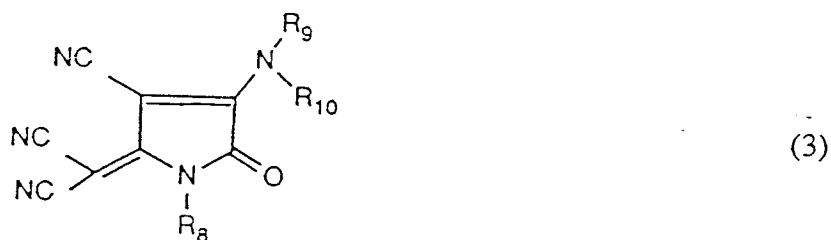
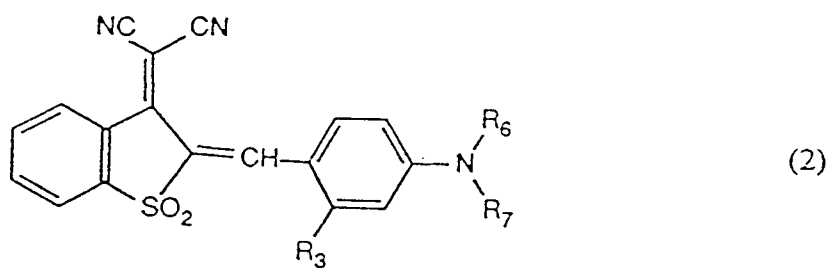
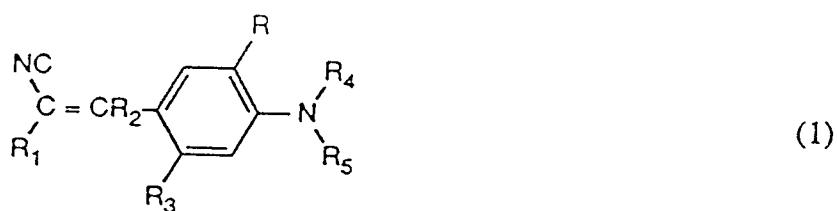
15. A process according to claim 14, wherein the supercritical CO₂ is purified with a filter.

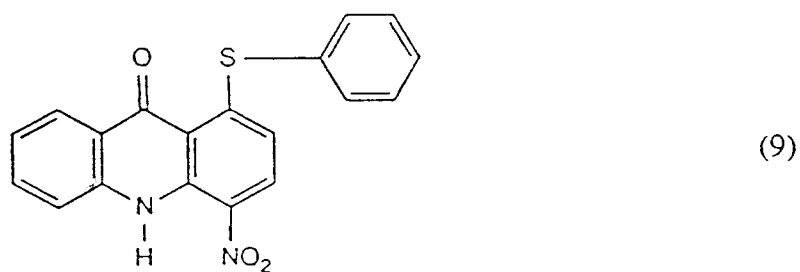
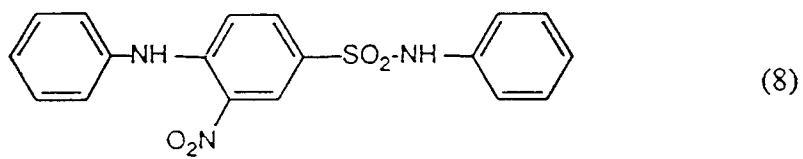
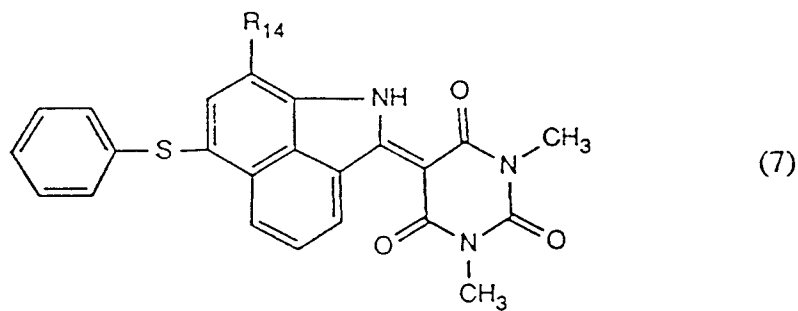
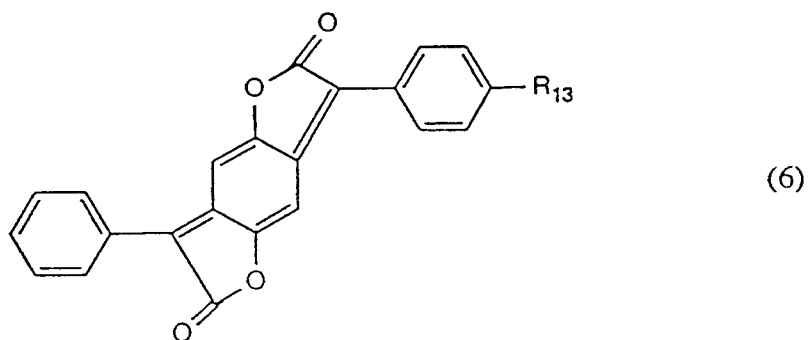
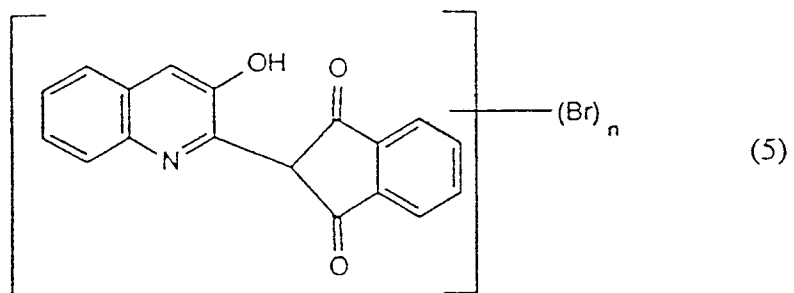
16. A process according to either claim 14 or claim 15, wherein the supercritical CO₂ is purified by a temperature and/or pressure reduction and/or by an increase in volume.

17. Use of a process according to any one of claims 1 to 16 for dyeing polyester textile material.

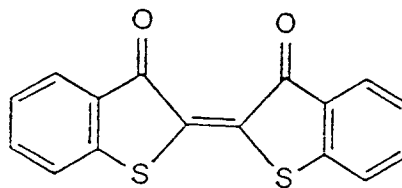
Revendications

1. Procédé de teinture de matériaux textiles hydrophobes par des colorants de dispersion, caractérisé en ce que l'on traite le matériau textile dans du CO₂ supercritique avec un colorant de formule





(10)

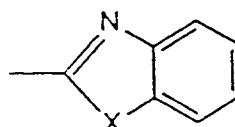


dans lesquelles

R représente un atome d'hydrogène ou R et R₄ représentent, ensemble avec l'atome d'azote et les deux atomes de carbone les reliant, un cycle à 5 ou 6 chaînons,

R₁ représente un groupe cyano ou un résidu de formule

(11)



où X est un résidu -NH, -N-(alkyle en C₁₋₄), O ou S,

R₂ représente un atome d'hydrogène ou un groupe cyano,

R₃ représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C₁₋₄,

R₄ et R₅ représentent chacun indépendamment un groupe alkyle en C₁₋₆ pouvant être substitué, ou

R₄ et R₅ représentent, ensemble avec l'atome d'azote auquel ils sont liés, un cycle à 5 ou 6 chaînons,

R₆ et R₇ représentent indépendamment chacun un groupe alkyle en C₁₋₁₂,

R₈ représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C₁₋₄ ou un groupe alcényle en C₂₋₄,

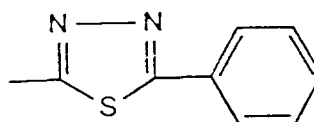
R₉ représente un groupe alkyle en C₁₋₆,

R₁₀ représente un groupe alkyle en C₁₋₆ ou phényl-(alkyle en C₁₋₆),

R₁₁ et R₁₂ représentent indépendamment chacun un groupe alkyle en C₁₋₄,

Y un résidu de formule (11) ou de formule

(12)



n vaut 0 ou 1,

R₁₃ représente un groupe alcoxy en C₁₋₆, alcoxy en C₁₋₆-alcoxy en C₂₋₄, (alcoxy en C₁₋₄)-carbonyl-alcoxy en C₂₋₄, ou alcoxy en C₁₋₄-alcoxy(en C₁₋₄)-carbonyl -alcoxy en C₂₋₄ et

R₁₄ représente un atome d'hydrogène, un groupe phénoxy ou phénylthio.

2. Procédé conforme à la revendication 1, caractérisé en ce que l'on utilise un colorant de formule (1) dans laquelle R₁ représente un groupe cyano ou un résidu de formule (11) où X est un groupe -NH,

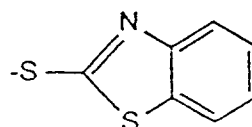
R₂ représente un atome d'hydrogène ou un groupe cyano,

R₃ représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle ou éthyle,

R₄ représente un groupe alkyle en C₁₋₄,

R₅ représente un groupe alkyle en C₁₋₄ pouvant être substitué par un résidu cyano, phényle, phénoxy, phénylthio, phénylcarbonyloxy, phénylaminocarbonyloxy ou par un résidu de formule

(13)



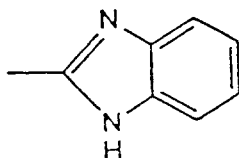
ou R₄ et R₅ forment, ensemble avec l'atome d'azote et les deux atomes de carbone les reliant, un cycle tétrahydropyridine comportant de 0 à 4 groupes méthyle.

3. Procédé conforme à la revendication 1, caractérisé en ce que l'on utilise un colorant de formule (2), dans lequel

R₃ représente un atome d'hydrogène, un groupe méthyle ou éthyle et R₆ et R₇ représentent indépendamment un groupe alkyle en C₄₋₈.

4. Procédé conforme à la revendication 1, caractérisé en ce que l'on utilise un colorant de formule (3) dans laquelle R₈ représente un atome d'hydrogène ou un groupe allyle, R₉ représente un groupe alkyle en C₁₋₄ et R₁₀ représente un groupe alkyle en C₁₋₄ ou phényl-(alkyle en C₁₋₄).

5. Procédé conforme à la revendication 1, caractérisé en ce que l'on utilise un colorant de formule (4), dans laquelle R₁₁ et R₁₂ représentent un groupe méthyle ou éthyle, R₂ représente un atome d'hydrogène ou un groupe cyano et Y un résidu de formule (11) ou de formule



dont le noyau phényle peut être substitué par un groupe alkyle en C₁₋₄ ou par un atome de chlore.

6. Procédé conforme à la revendication 1, caractérisé en ce que l'on utilise un colorant de formule (5) dans laquelle n vaut 1.

7. Procédé conforme à la revendication 1, caractérisé en ce que l'on utilise un colorant de formule (6) dans laquelle R₁₃ représente un groupe alcoxy en C₁₋₄ ou alcoxy en C₁₋₄ -(alcoxy en C₂₋₄)-carbonyl-alcoxy en C₂₋₄.

8. Procédé conforme à la revendication 1, caractérisé en ce que l'on utilise un colorant de formule (7) dans laquelle R₁₄ représente un atome d'hydrogène, un groupe phénylthio.

9. Procédé conforme à la revendication 1, caractérisé en ce que l'on utilise un colorant de formule (8), (9) ou (10).

10. Procédé conforme à une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que l'on utilise un colorant exempt d'adjuvants, en particulier exempt d'agents d'ajustement et d'agents de dispersion.

11. Procédé conforme à une des revendication 1 à 10, caractérisé en ce que l'on teint à des températures comprises entre environ 90 °C et environ 200 °C, de préférence entre environ 100 °C et environ 150 °C.

12. Procédé conforme à une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que l'on teint à une pression comprise entre environ 73 bar et environ 400 bar, de préférence entre environ 150 bar et environ 250 bar.

13. Procédé conforme à une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que le substrat est teint avec un rapport de bain compris entre environ 1/2 et environ 1/100, de préférence entre environ 1/5 et environ 1/75.

14. Procédé conforme à une des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que l'on épure le CO₂ supercritique utilisé après la teinture et que l'on l'utilise de nouveau pour une teinture ultérieure.

15. Procédé conforme à la revendication 14, caractérisé en ce que l'on épure le CO₂ supercritique à l'aide d'un filtre.

16. Procédé conforme à la revendication 14 ou 15, caractérisé en ce que l'on épure le CO₂ supercritique par abaissement de la température et/ou de la pression et/ou par augmentation du volume.

17. Utilisation du procédé conforme à une des revendications 1 à 16 pour la teinture de matériaux textiles en polyester.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55