



⑫

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑰ Anmeldenummer : **92810343.1**

⑤① Int. Cl.<sup>5</sup> : **D06P 3/54, D06P 5/20,**  
**D06P 1/00, D06P 1/90**

⑳ Anmeldetag : **08.05.92**

③① Priorität : **17.05.91 CH 1475/91**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung :  
**19.11.92 Patentblatt 92/47**

⑧④ Benannte Vertragsstaaten :  
**BE CH DE ES FR GB IT LI**

⑦① Anmelder : **CIBA-GEIGY AG**  
**Klybeckstrasse 141**  
**CH-4002 Basel (CH)**

⑦② Erfinder : **Saus, Wolfgang**  
**Wiesenstrasse 7**  
**W-4048 Grevenbroich 1 (DE)**  
Erfinder : **Knittel, Dierk, Dr.**  
**Maybachstrasse 35**  
**W-4150 Krefeld (DE)**  
Erfinder : **Schollmeyer, Eckhard, Prof. Dr.**  
**von-Bayer-Strasse 22**  
**W-4152 Kempen (DE)**  
Erfinder : **Buschmann, Hans-Jürgen, Dr.**  
**Hammersteinstrasse 2b**  
**W-4150 Krefeld (DE)**

⑤④ **Verfahren zum Färben von hydrophobem Textilmaterial mit Dispersionsfarbstoffen aus überkritischem CO<sub>2</sub>.**

⑤⑦ Beim Färben von Textilmaterialien aus Polyester mit Dispersionsfarbstoffen aus über- kritischem CO<sub>2</sub> erhält man tiefere Färbungen, wenn man die anschliessende Druckerniedrigung in mehreren Stufen durchführt.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Färben aus überkritischem CO<sub>2</sub>.

Aus der DE-A-3 906 724 ist bereits bekannt, dass man textile Substrate aus überkritischem CO<sub>2</sub> mit Dispersionsfarbstoffen färben kann, indem man das Textilmaterial und den Dispersionsfarbstoff unter einem CO<sub>2</sub>-Druck von etwa 190 bar während etwa 10 Minuten auf etwa 130°C erhitzt und anschliessend das Volumen vergrössert, wodurch das CO<sub>2</sub> expandiert. Dieses Verfahren liefert jedoch nicht immer vollständig befriedigende Ergebnisse, da die Farbausbeute, vor allem bei höheren Farbstoffkonzentrationen, zum Teil zu wünschen übrig lässt.

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, dieses bekannte Verfahren zu verbessern. Diese Aufgabe wird durch das erfindungsgemässe Verfahren gelöst.

Die vorliegende Erfindung betrifft somit ein Verfahren zum Färben von hydrophobem Textilmaterial mit Dispersionsfarbstoffen, indem man das Textilmaterial und den Dispersionsfarbstoff in überkritischem Kohlendioxid bei einem Druck von 73 bis 400 bar auf eine Temperatur von 80 bis 300°C erhitzt und anschliessend den Druck und die Temperatur bis unterhalb des kritischen Druckes und der kritischen Temperatur erniedrigt, dadurch gekennzeichnet, dass man die Druckerniedrigung in mehreren Stufen durchführt.

Überraschenderweise erhält man bei dieser Arbeitsweise erheblich tiefere Färbungen als in dem bekannten Verfahren, bei dem die Druckerniedrigung in 1 Stufe durchgeführt wird.

Das erfindungsgemässe Verfahren weist eine Reihe von Vorteilen gegenüber Färbeverfahren aus wässriger Flotte auf. Bedingt dadurch, dass das eingesetzte CO<sub>2</sub> 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 Flächegebilden als Ursachen für kantenabläufe bzw. 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 Färbeverfahren in wässrigen Systemen bekannten Aufhellungen von Dispersionsfarbstoffen und damit entsprechende Fleckenbildungen vermieden werden.

Darüber hinaus kann bei Färbungen mit Dispersionsfarbstoffen durch Anwendung des erfindungsgemässen Verfahrens auch bei mittleren und dunklen Farbtönen auf eine reduktive Nachreinigung verzichtet werden, ohne dass hierdurch die Farbechtheiten, insbesondere die Reib- und Waschechtheiten, verschlechtert 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 Dispergatoren und Stellmittel enthalten. Bei vielen Farbstoffen kann zudem auf eine Mahlung der Farbstoffe verzichtet werden.

Unter dem Begriff überkritisches CO<sub>2</sub> versteht man CO<sub>2</sub>, bei dem der Druck und die Temperatur des CO<sub>2</sub> oberhalb des kritischen Druckes und der kritischen Temperatur liegen. Hierbei weist das überkritische CO<sub>2</sub> annähernd die Viskosität des entsprechenden Gases und eine Dichte auf, die näherungsweise mit der Dichte des entsprechend verflüssigten Gases vergleichbar ist.

Das erfindungsgemässe Färbeverfahren wird beispielsweise in der Art durchgeführt, dass man das zu färbende Textilmaterial zusammen mit dem Dispersionsfarbstoff in eine druckfeste Färbeapparatur gibt und unter CO<sub>2</sub>-Druck auf die Färbetemperatur aufheizt oder indem man aufheizt und dann den gewünschten CO<sub>2</sub>-Druck einstellt.

Die bei dem erfindungsgemässen Verfahren angewendete Färbetemperatur richtet sich im wesentlichen nach dem zu färbenden Substrat. Normalerweise liegt sie etwa zwischen 70 und 300°C, vorzugsweise zwischen etwa 100 und 150°C.

Der anzuwendende Druck muss mindestens so gross sein, dass das CO<sub>2</sub> in überkritischem Zustand vorliegt. Je höher der Druck, desto grösser ist im allgemeinen die Löslichkeit der Farbstoffe im CO<sub>2</sub>, desto grösser ist jedoch auch der apparative Aufwand. Vorzugsweise liegt der Druck zwischen etwa 73 und 400 bar, insbesondere zwischen etwa 150 und 250 bar. Bei der bevorzugten Färbetemperatur für Polyester material von ca. 130°C beträgt der Druck etwa 200 bar.

Das Flottenverhältnis (Massenverhältnis Textilmaterial: CO<sub>2</sub>) beim Färben nach dem erfindungsgemässen Verfahren richtet sich nach der zu behandelnden Ware und deren Aufmachung.

Üblicherweise 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 Mottenverhältnisse 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.

5 Nach Erreichen der Färbetemperatur wird der gewünschte Druck eingestellt, falls dieser nicht schon infolge der Temperaturerhöhung erreicht wurde. Die Temperatur und der Druck werden dann für einige Zeit, z.B. 1 bis 60 Minuten konstant gehalten, wobei man durch geeignete Massnahmen, z.B. Rühren oder Schütteln, oder vor allem durch Zirkulation der "Färbeflotte" für eine intensive Durchmischung von Textilmaterial und "Färbeflotte" sorgt. Die Zeitdauer ist im allgemeinen nicht kritisch, doch hat sich gezeigt, dass Zeiten von mehr als 10 Minuten meist keine Verbesserung der färberischen Ausbeute bringen.

Anschliessend wird der Druck in mehreren Stufen, vorzugsweise in 2 bis 100 Stufen, erniedrigt, was am einfachsten durch Öffnen eines Ventils und Ablassen eines CO<sub>2</sub>-Anteils geschieht. Durch die schnelle Expansion erfolgt eine Abkühlung, d.h., es wird quasi adiabatisch expandiert. Ausserdem wird durch die Druckerniedrigung die Dichte des CO<sub>2</sub> verändert. Nach Schliessen des Ventils findet wieder Erwärmung auf die Umgebungstemperatur statt, der Druck steigt also isochor wieder an. Nach ca. 30 Sekunden bis wenigen Minuten, 15 wenn Druck und Temperatur praktisch nicht mehr steigen, wird der Druck erneut erniedrigt und der oben beschriebene Vorgang wiederholt. Vorzugsweise steuert man diese Arbeitsweise automatisch durch ein Druck- und/oder Dichte- und/oder Temperaturprogramm.

Vorzugsweise wird der Druck in jeder Stufe um 0,1 bis 20 bar, insbesondere 1 bis 10 bar und vor allem 20 um 2 bis 5 bar erniedrigt.

Ausserdem ist es bevorzugt, den Druck in Stufen von einem Druck zwischen 200 und 300 bar auf 100 bis 130 bar zu erniedrigen. Anschliessend kann man den Restdruck in einer Stufe entspannen. Da bei tieferen Temperaturen bei Verminderung des Druckes die Dichte des überkritischen CO<sub>2</sub> stärker abnimmt, hat es sich als günstig erwiesen, diesen Umstand durch Verkleinern der Druckstufen zu berücksichtigen.

25 Das Textilmaterial wird danach dem Färbeapparat entnommen und ist häufig ohne weitere Reinigung gebrauchsfähig. Insbesondere ist zu beachten, dass keine Trocknung erforderlich ist.

Zur Reinigung des überkritischen CO<sub>2</sub> nach der Färbung bestehen mehrere Möglichkeiten. Man kann z.B. den in dem überkritischen CO<sub>2</sub> verbleibenden Farbstoffrest über entsprechende Filter ad- bzw. absorbieren. Hierfür eignen sich insbesondere die an sich bekannten kieselgel-, kieselgur-, kohle-, Zeolith- und Aluminium-oxidfilter. 30

Darüber hinaus besteht die Möglichkeit, die nach der Färbung in dem überkritischen CO<sub>2</sub> verbleibenden Farbstoffe durch eine Temperaturerhöhung und/oder Druckerniedrigung und/oder eine Volumenvergrösserung zu entfernen. Hierbei erfolgt eine Dichteerniedrigung, wobei die erniedrigte Dichte noch im überkritischen Bereich liegen kann. Man kann aber auch dies so weit fortsetzen, bis sich das überkritische CO<sub>2</sub> in das entsprechende Gas umwandelt, das dann aufgefangen wird und erneut nach Überführung 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. 35

Das erfindungsgemässe Verfahren eignet sich zum Färben von halbsynthetischen und insbesondere synthetischen hydrophoben Fasermaterialien, vor allem Textilmaterialien. 40

Textilmaterialien aus Mischgeweben, die derartige halbsynthetische bzw. synthetische hydrophobe Textilmaterialien enthalten, können ebenfalls nach dem erfindungsgemässen Verfahren gefärbt werden.

Als halbsynthetische Textilmaterialien kommen vor allem Cellulose-2 $\frac{1}{2}$ -Acetat und Cellulose-triacetat in Frage. 45

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  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl-4,4'-dihydroxy-diphenylmethan und Phosgen, aus Fasern auf Polyvinylchlorid-, Polypropylen- oder Polyamid-Basis, z.B. Polyamid 6.6, Polamid 6.10, Polyamid 6, Polyamid 11 oder Poly(1,4-phenylenterephthalamid). 50

Nach dem erfindungsgemässen Verfahren lassen sich auch Mikrofilament-Fasern aus Polyester, z.B. Polyethylenterephthalat, mit sehr guter Egalität färben. Ausserdem ist es auch möglich, Folien oder Drähte aus diesem Material zu färben.

Als Farbstoffe kommen für das erfindungsgemässe Verfahren vor allem Dispersionsfarbstoffe, d.h., in Wasser schwerlösliche oder nahezu unlösliche Farbstoffe in Betracht. 55

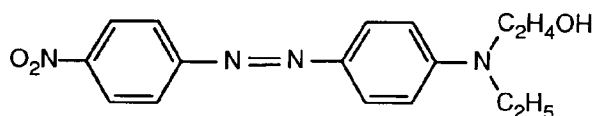
Es kommen z.B. Farbstoffe aus folgenden Klassen in Frage:

Nitrofarbstoffe, z.B. Nitrodiphenylaminfarbstoffe, Methinfarbstoffe, Chinolinfarbstoffe, Aminonaphthochinonfarbstoffe, Cumarinfarbstoffe und insbesondere Anthrachinonfarbstoffe, Tricyanvinylfarbstoffe und Azofarbstoffe, wie Monoazo und Disazofarbstoffe.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung, ohne sie darauf zu beschränken.

### Beispiel 1

In einen Autoklaven gibt man einen Streifen Polyestergewebe sowie 1,5 Gew.%, bezogen auf das Polyestergewebe, des Farbstoffs der Formel



Der Autoklav wird mit CO<sub>2</sub>-Gas gespült und unter 10 bar CO<sub>2</sub>-Druck mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 2°C pro Minute auf 130°C aufgeheizt, wobei der Rührer mit ca. 100 Umdrehungen pro Minute läuft. Dann erhöht man den Druck innerhalb von 1,5 bis 2,5 Minuten auf 250 bar und steigert die Rührergeschwindigkeit auf ca. 700 Umdrehungen pro Minute.

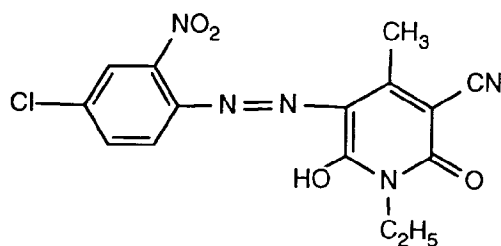
Nach 1 Minute wird der Druck innerhalb von 5 bis 15 Sekunden durch Ablassen von CO<sub>2</sub> um 5 bar erniedrigt, wobei die Temperatur im Autoklaven um etwa 2°C sinkt. Nach Schliessen des Ventils steigt der Druck innerhalb der nächsten Minute wieder um etwa 2 bar an und die Temperatur erreicht wieder den ursprünglichen Wert.

Jetzt wird erneut der Druck innerhalb von 5 bis 15 Sekunden durch Ablassen von CO<sub>2</sub> um 7 bar erniedrigt, das Ventil geschlossen und 1 Minute zur Einstellung einer konstanten Temperatur und eines konstanten Druckes gewartet. Dieser Vorgang wird so oft wiederholt, bis der Druck auf 180 bar abgesunken ist. (ca. 15 Minuten) Danach wird der Restdruck im Autoklaven abgelassen und das Polyestergewebe aus dem heissen Autoklaven entnommen.

Man erhält ein rot gefärbtes Polyestergewebe in ähnlicher Qualität wie beim Färben nach üblichen Methoden aus wässriger Flotte.

### Beispiel 2

Arbeitet man wie im Beispiel 1 beschrieben, verwendet jedoch anstelle des dort eingesetzten Farbstoffes eine äquivalente Menge des Farbstoffes der Formel



so erhält man gelb gefärbtes Polyestergewebe in ähnlicher Qualität wie beim Färben nach üblichen Methoden aus wässriger Flotte.

### Beispiel 3 (Vergleichsbeispiel)

Arbeitet man wie im Beispiel 1 beschrieben, hält man jedoch nach Erreichen von 130°C und einem Druck von 250 bar und einer Rührergeschwindigkeit von 700 Umdrehungen pro Minute diese Bedingungen während 25 Minuten konstant, lässt dann den Druck im Autoklaven innerhalb von 30 Sekunden ab, kühlt ab und entnimmt das gefärbte Polyestergewebe, so beträgt die Farbtiefe nur ca.  $\frac{1}{10}$  der im Beispiel 1 erhaltenen Farbtiefe.

## Patentansprüche

1. Verfahren zum Färben von hydrophobem Textilmaterial mit Dispersionsfarbstoffen, indem man das Tex-

tilmaterial und den Dispersionsfarbstoff in überkritischem Kohlendioxid bei einem Druck von 73 bis 400 bar auf eine Temperatur von 80 bis 300°C erhitzt und anschliessend den Druck und die Temperatur bis unterhalb des kritischen Druckes und der kritischen Temperatur erniedrigt, dadurch gekennzeichnet, dass man die Druckerniedrigung in mehreren Stufen durchführt.

5

2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Druckerniedrigung in 2 bis 100 Stufen durchführt.

10

3. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man den Druck in jeder Stufe um 0,1 bis 20 bar erniedrigt und nach jeder Stufe abwartet, bis sich wieder ein praktisch konstanter Druck eingestellt hat.

4. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man den Druck in jeder Stufe um 1 bis 10 bar, vorzugsweise 2 bis 5 bar erniedrigt.

15

5. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man den Druck in Stufen von einem Druck zwischen 200 und 300 bar auf 100 bis 130 bar erniedrigt.

6. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man die Druckerniedrigung durch ein Druck- und/oder Dichte- und/oder Temperaturprogramm steuert.

20

7. Verfahren gemäss Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass man die Druckerniedrigung so steuert, dass die Abnahme der Dichte in konstanten Stufen erfolgt.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man einen Dispersionsfarbstoff einsetzt, der frei von Zusätzen, insbesondere frei von Stellmitteln und Dispergiermitteln, ist.

25

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man das Textilmaterial auf Temperaturen zwischen etwa 70°C und etwa 300°C, vorzugsweise zwischen etwa 100°C und etwa 150°C, erhitzt.

30

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass man bei einem Druck zwischen etwa 73 bar und etwa 400 bar, vorzugsweise zwischen etwa 150 bar und etwa 250 bar, arbeitet.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass man das Substrat zu Beginn in einem Flottenverhältnis zwischen etwa 1:2 bis etwa 1:100, vorzugsweise zwischen etwa 1:5 und etwa 1:75, färbt.

35

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass man nach der Färbung das verwendete überkritische CO<sub>2</sub> reinigt und erneut zum Färben verwendet.

40

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass man das überkritische CO<sub>2</sub> mittels eines Filters reinigt.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, dass man das überkritische CO<sub>2</sub> durch eine Temperaturerhöhung und/oder Druckerniedrigung und/oder Volumenvergrösserung reinigt.

45

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass man nach der Färbung den nicht verbrauchten Farbstoff erneut zum Färben verwendet.

50

16. Anwendung des Verfahrens gemäss einem der Ansprüche 1 bis 15 zum Färben von Textilmaterial aus Polyester.

17. Das nach dem Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 16 gefärbte Textilmaterial.

55



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 92 81 0343

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
D, X	DE-A-3 906 724 (DEUTSCHES TEXTILFORSCHUNGSZENTRUM NORD-WEST EV.) * das ganze Dokument *	1-17	D06P3/54 D06P5/20 D06P1/00 D06P1/90
A	JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY OF THE USSR, Bd. 49, 1984, NEW YORK US Seiten 5097 - 5101; HYATT: 'Liquid and supercritical carbon dioxide as organic solvents.' * das ganze Dokument *	1-17	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			D06P
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchemort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 12 AUGUST 1992	Prüfer J-F DELZANT
KATEGORIE DER GENANNTE DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mchtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		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 andern Gründen angeführtes Dokument ..... & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 01.92 (P0403)