



(19) österreichisches
patentamt

(10) **AT 502 993 B1 2008-07-15**

(12)

Patentschrift

(21) Anmeldenummer: A 2029/2005 (51) Int. Cl.⁸: **D01F 2/02** (2006.01)
D01F 1/06 (2006.01)
(22) Anmeldetag: 2005-12-19 **C08J 3/20** (2006/01)
(43) Veröffentlicht am: 2008-07-15

(56) Entgegenhaltungen:
AT 002207U1

(73) Patentanmelder:
LENZING AKTIENGESELLSCHAFT
A-4860 LENZING (AT)

(72) Erfinder:
BECHTOLD THOMAS
DORNBIRN (AT)
MANIAN AVINASH PRADIP
DORNBIRN (AT)

(54) **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES GEFÄRBTEN CELLULOSISCHEN FORMKÖRPERS**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines mit einem Küpenfarbstoff gefärbten cellulosischen Formkörpers, insbesondere einer Faser oder einer Folie, umfassend die Schritte

- Bereitstellen eines cellulosischen Ausgangsmaterials, welches den Küpenfarbstoff in molekular-disperser Form enthält
- Herstellen einer formbaren Lösung aus dem cellulosischen Ausgangsmaterial
- Formen der Lösung durch ein geeignetes Formwerkzeug
- Ausfällen bzw. Regenerieren der Cellulose aus der geformten Lösung.

AT 502 993 B1 2008-07-15

DVR 0078018

Die Erfindung bezieht sich auf die Herstellung gefärbter Cellulosematrices aus mit Küpenfarbstoffen gefärbten Zellstoffen zur Herstellung gefärbter cellulosischer Formkörper. Formkörper können sein Fasern, Filme oder andere Formen.

- 5 Die Herstellung von in der Spinnmasse gefärbten Formkörpern an sich ist in der Technik bekannt. Hierzu wurden verschiedenste technische Verfahren vorgeschlagen, einige davon sind auch in Verwendung:

10 Die wichtigste Form der Spinnmassefärbung bei der Herstellung cellulosischer Formkörper beruht auf der Zugabe von feindispersen, unlöslichen Pigmenten zur Spinnmasse, welche bei der anschliessenden Fadenbildung in der Cellulosematrix fixiert werden, und damit je nach verwendeter Pigmentart gute Echtheiten aufweisen. Beispiele hierfür sind im folgenden ausgeführt:

15 Für die Zugabe feindisperser organischer Pigmente oder anorganischer Pigmente zur Spinnmasse werden beispielhaft genannt: Novacel S. A. „Colored regenerated cellulose sponges“ FR 1025296 Apr 13, 1953, vide Chemical Abstract No. 52:3968; Manufactures de produits chimiques du Nord (etablissement Kuhlmann) „Coloring viscose fibers“ FR 1114803 Apr 17, 1956, vide Chemical Abstract No. 53:102818; Jones, F. B. „Glossy, spun-dyed threads from aqueous cellulose solutions“ DE 1067173 Oct 15, 1959; Keil, A., Popp, P., and Krause, E. „Process for the production of pigmented regenerated cellulosic fibers“ GB 872207 Jul 5, 1961; Eskridge, B. E. „Manufacture of pigmented viscose rayon“ US 3033697 May 8, 1962; Gomm, A. S., Morgan, L. B., and Wood, L. „Process of incorporating aqueous pigment composition in viscose“ US 3156574 Nov 10, 1964; Heinrich, E. „Spin-dyed regenerated cellulose products and process for their manufacture“ GB 1046299 Oct 19, 1966; Schoenbach, V., Weissert, J., and Teige, W. „Pigment dispersions for coloring viscose spinning masses“ US 3337360 Aug 22, 1967; Hama, H., and Sakurai, H. „Dope dyeing viscose rayon having a good black luster“ JP 47051968 Dec 27, 1972, vide Chemical Abstract No. 80:28345.

30 Ein Nachteil der Zugabe der unlöslichen Farbstoffpigmente liegt in der Schwierigkeit, einerseits die geforderte Feinverteilung durch Mahlung der Pigmente zu erreichen und diese in der Spinnmasse auch aufrecht zu erhalten. Entsprechend wird auch die Zugabe von Hilfsmitteln und Zusätzen beschrieben (Keil, A., Popp, P., and Krause, E. „Process for the production of pigmented regenerated cellulosic fibers“ GB 872207 Jul 5, 1961; Eskridge, B. E. „Manufacture of pigmented viscose rayon“ US 3033697 May 8, 1962; Gomm, A. S., Morgan, L. B., and Wood, L. „Process of incorporating aqueous pigment composition in viscose“ US 3156574 Nov 10, 1964; Ono, S., and Igase, T. „Dope dyeing of rayon“ JP 54038919 Mar 24, 1979, vide Chemical Abstract No. 91:40853).

40 Bei der Herstellung massegefärbter Fasern nach den bekannten Techniken können auch Rekristallisationen und Umlagerungen der Farbstoffpartikel bzw. Farbstoffe beobachtet werden (Whitehead, W. „Colored organic derivatives of cellulose and method of making same“ US 2128338 Aug 30, 1938).

45 Die beschriebenen Techniken weisen verschiedenste Nachteile auf: Mangelhafte Stabilität des Pigments in Feinverteilung und chemischer Struktur führt zu Schwierigkeiten bei der Celluloseregeneration durch Ablagerung von Agglomeraten z.B. an Spinnköpfen oder zu Farbschwankungen beim gefärbten Formkörper. Besonders unerwünscht sind auch Störungen im Regenerationsbad bzw. Fällbad wie beispielsweise Schaumentwicklung oder auch die Anreicherung von zur Dispersionsstabilisierung erforderlichen Hilfsmitteln im Fällbad (Schoenbach, V., Weissert, J., and Teige, W. „Pigment dispersions for coloring viscose spinning masses“ US 3337360 Aug 22, 1967). Verunreinigungen im Fällbad würden beispielsweise die beim NMMO-Verfahren durchgeführte Lösungsmittelregeneration erschweren bzw. gänzlich verhindern. Die Verwendung unlöslicher Pigmente führt auch zu mattierenden Effekten und stumpfen Farben bei den fertigen Formkörpern. Unter Umständen werden auch Dichroismus und Festigkeitsverlust

55

beobachtet (Batt, I. P., „Process for producing colored pellicular gel structures of regenerated cellulose“ US 3005723 Oct 24, 1961; Ruesch, R., and Schmidt, H. „Preparation of dyed filaments and films“ US 2043069 Jun 2, 1936; Eskridge, B. E. „Manufacture of pigmented viscose rayon“ US 3033697 May 8, 1962. ;Ciba Ltd. „Process for the preparation of transparent colored shaped articles of regenerated cellulose with the aid of organic dyestuffs of low solubility in water“ GB 1128158 Sep 25, 1968).

Als Ursache für matte stumpfe Farbtöne ist insbesondere das Vorliegen der Farbkörper in feindisperser Form zu nennen, welche implizit durch die limitierte Partikelfeinheit auch mattierende Effekte verursacht.

Die Zugabe feindisperser Pigmente zur Spinnlösung und die daraus resultierenden Probleme können durch Verwendung löslicher Farbstoffsysteme zur Spinnmasse umgangen werden. Die Farbstoffe können dabei in polaren, wassermischbaren Lösungsmitteln vorgelöst oder unmittelbar zur Spinnmasse zugegeben werden (Soc. pour l'ind. chim. a Bale. „Pigment-containing spinning masses“ CH 212386 Mar 3, 1941; Phrix-Werke A.-G. „Spun-dyed regenerated cellulose“ NL 6407087 Jan 18, 1965, vide Chemical Abstract No. 63:63815; Ciba Ltd. „Dyeing of regenerated cellulosic fibers and films“ FR 1417575 Nov 12, 1965, vide Chemical Abstract No. 65:57365; Ciba Ltd. „Transparent colored regenerated cellulose“ NL 6514672 May 13, 1966, vide Chemical Abstract No. 65:82924; Wegmann, J., and Booker, C. „Colored viscose dope“ DE 1220964 Jul 14, 1966; Ciba Ltd. „Process for the preparation of transparent colored shaped articles of regenerated cellulose with the aid of organic dyestuffs of low solubility in water“ GB 1128158 Sep 25, 1968; Riehen, W. M., and Reinach, F. S. „Difficultly soluble organic dye compositions for dyeing transparent, shaped, regenerated cellulose bodies“ DE 1806199 Apr 29, 1971; Riehen, W. M. and Reinach, F.S. „Sparingly soluble organic dyestuffs“ US 3620788 Nov 16, 1971.).

Diese vorgeschlagenen Techniken erfordern jedoch weitreichende Einschränkungen bei der Auswahl der Farbstoffe, welche beispielsweise die reduktiven alkalischen Bedingungen der Viskosefaserherstellung unbeschadet überstehen müssen, oder dem stark oxidierenden Millieu einer NMMO-Celluloselösung ohne chemische Veränderung widerstehen müssen.

Bei der Viskosefaserproduktion ist weiters der stark saure Behandlungsschritt in den Regenerationsbädern zu berücksichtigen. Lösliche Farbstoffsysteme haben zusätzlich den Nachteil, Fällbäder anzuschmutzen und nur begrenzte Naßechtheiten im Produkt zu ermöglichen, da auch dort die Auswäsche der löslichen Systeme erfolgt (Batt, I. P., „Process for producing colored pellicular gel structures of regenerated cellulose“ US 3005723 Oct 24, 1961.).

Besondere Varianten bei der Herstellung gefärbter Fasern schlagen die Zugabe von Schwefelfarbstoffen zu Viskosespinnmassen vor. Unter den reduktiv alkalischen Bedingungen erfolgt die Auflösung des Schwefelfarbstoffs, welcher anschließend wieder in seine oxidierte Form zurückgeführt werden muss (Cassella Farbwerke Mainkur A.-G. „Dyeing of regenerated cellulose in the spinning paste“ BE 611323 Dec 29, 1961, vide Chemical Abstract No. 57:17664).

Eine weitere Variante empfiehlt die Wiederverwendung mit Reaktivfarbstoffen gefärbter Cellulose-Setextilien zur Herstellung gefärbter Fasern nach dem Viskosespinnverfahren, wobei als entscheidender Nachteil zu nennen ist, dass die erhaltenen Färbungen durch die Zusammensetzung der Rohstoffe undefiniert und nicht reproduzierbar sind, da ein Teil der Farbstoffe reduktiv zerstört wird, während ein anderer Teil als Farbstoff verbleibt (von der Eltz, A. „Recycling of dyed cellulosic wastes“ EP 0717131 Jan 19, 1996.).

Die hervorragenden Echtheitseigenschaften der Küpenfarbstoffe machen diese für die Anwendung als Pigmente für die Herstellung cellulosischer Formkörper besonders interessant. Ein wichtiger Vorteil, aber auch gleichzeitig ein verarbeitungstechnischer Nachteil ist deren Unlöslichkeit in verschiedensten Medien. Aus der Synthese werden Küpenfarbstoffe als grobdisperse

Pigmente erhalten, zu deren Aufbereitung umfangreiche Finishprozesse wie Mahlungen und Verarbeitung mit Stellmitteln, Dispergiermitteln gehören. Jedoch auch die gefinishten Pigmente zeigen nicht den für den jeweiligen Küpenfarbstoff typischen Farbton, da die durchschnittliche Partikelgröße nach wie vor zu groß ist und für die Farbtonentwicklung eine in der Cellulosematrix fixierte molekulardisperse Form benötigt wird.

Die konventionelle Küpenfärberei erfordert daher im Färbeprozess die Überführung des Pigments in die laugenlösliche Leukoform, welche auf die Cellulosefaser aufzieht und dort durch Rückoxidation in der molekulardispersen Form fixiert wird.

Zur Verwendung der Küpenfarbstoffe zur Herstellung cellulosischer Formkörper wurden verschiedene Verfahren in der Literatur vorgeschlagen, wobei zwischen Techniken im Bereich der Viskosetechnologie und der sogenannten Aminoxid- oder Lyocell-Technologie unterschieden werden kann.

Bei der Viskosefaserherstellung herrschen in der Spinnmasse reduzierende alkalische Bedingungen vor, sodaß hier die Zugabe einer bereits reduzierten Küpenfarbstofflösung zur Spinnmasse, die Zugabe reduzierbarer Küpenfarbstoffe oder die Zugabe von Farbstoff und Reduktionsmittel zur Spinnmasse vorgeschlagen wurden (I. G. Farbenindustrie A.-G. „The manufacture of dyed artificial masses from regenerated cellulose“ GB 465606 May 10, 1937; Kline, H. B., and Helm, E.B. „Manufacture of artificial silk“ US 2143883 Jan 17, 1939; Lockhart, G.R., „Manufacture of rayon“ US 1865701 Jul 5, 1932; Batt, I. P., „Process for producing colored pellicular gel structures of regenerated cellulose“ US 3005723 Oct 24, 1961). Nachteilig an diesen Arbeitstechniken ist die Anreicherung der Fällbäder mit ausgewaschenen Reduktionsmitteln, die aufwendige Zugabe und Einmischung von Farbstoffpräparationen zur Absicherung homogener Bedingungen und die Abhängigkeit des erreichten Farbtons von den Spinnbedingungen, da die Rückoxidation im sauren Fällbad keineswegs die für Küpenfarbstoffe zu bevorzugende Oxidationsweise darstellt.

Andere Techniken umgehen die Schwierigkeit der Farbstoffreduktion in der Spinnmasse durch die Verarbeitung der Dispersion des Küpenfarbstoffs und spätere Reduktion und Farbtonentwicklung in einem der Filamentbildung nachfolgenden Verküpfungsschritt. Ruesch, R., and Schmidt, H. „Preparation of dyed filaments and films“ US 2043069 Jun 2, 1936; I. G. Farbenindustrie A.-G. „Process for the manufacture of dyed filaments and films“ GB 448447 Jun 8, 1936; Maloney, M. A. „Mass coloring of regenerated cellulose with vat dyes“ DE 1253864 Nov 9, 1967). Diese Verfahrenstechnik unterscheidet sich damit in den Verfahrensbilanzen von der herkömmlichen der in der Textilveredlung erfolgenden Küpenfärberei nicht.

Allen diesen Techniken gemeinsam ist die Notwendigkeit der Farbstoffreduktion, um den endgültigen Farbton des Küpenfarbstoffs zu erreichen. Die Verfahren weisen jedoch auch gravierende Nachteile auf, welche die Anwendung begrenzen: Die Zugabe reduzierter Küpenfarbstoffe führte zu einer Stabilisierung der Spinnmasse, verändertes Reifen und Koagulationsverhalten beeinflussen die Produktion nachteilig (Ruesch, R., and Schmidt, H. „Preparation of dyed filaments and films“ US 2043069 Jun 2, 1936).

Durch das stark negative Reduktionspotential dieser Farbstoffe ist die zur Farbentwicklung nötige Rückoxidation schwer kontrollierbar, was Farbtonschwankungen verursacht (Dosne, H. „Colored cellulose material“ US 2041907 May 26, 1936.). Überhaupt können zahlreiche Küpenfarbstoffe aufgrund ihres Redoxpotentials unter den Viskosespinnbedingungen nicht ausreichend reduziert werden, sodaß eine breitere Anwendung verhindert wird. Die Zugabe von Reduktionsmittel wiederum führt zu unerwünschten Gelbildungen in der Spinnmasse (Lutgerhorst, A. G. „Spundyed rayon“ US 2738252 Mar 13, 1956.; Batt, I. P., „Process for producing colored pellicular gel structures of regenerated cellulose“ US 3005723 Oct 24, 1961.).

Auch die Zugabe von Küpensäuren oder Leukoesterfarbstoffen wurde bereits beschrieben,

nachteilig ist jedoch die Instabilität der Lösungen und die beobachtete Neigung zur Bildung von Farbstoffagglomerationen (Dosne, H. „Colored cellulose material“ US 2041907 May 26, 1936; Lutgerhorst, A. G. „Spundyed rayon“ US 2738252 Mar 13, 1956; I. G. Farbenindustrie A.-G. „The manufacture of dyed artificial masses from regenerated cellulose“ GB 465606 May 10, 1937).

Bei der Herstellung cellulosischer Formkörper nach dem Aminoxid- oder Lyocell-Verfahren können ebenfalls Farbstoffpigmente zur Spinnmasse zugesetzt werden. Voraussetzung hierfür ist eine entsprechende Auswahl der geeigneten Pigmente unter Rücksichtnahme der stark oxidierenden Bedingungen welche durch das Lösungsmittel (N-methyl-N-morpholin-N-oxid - NMMO) verursacht werden. Als Beispiele hierzu sind die WO 01/11121 (Rüf H., „Colored cellulosic shaped bodies“, Lenzing AG, 8.8.2000) und die WO 99/46434 (Bartsch P., Rüf H., „Method for producing cellulosic molded bodies“, Lenzing AG, 10.03.1999) zu nennen, welche die Zugabe geeigneter Pigmentfarbstoffe zur NMMO-Spinnmasse beschreiben. Gemäß der WO 99/46434 werden auch die Küpenfarbstoffe als Farbmittel genannt, welche als unlösliche Pigmente zur Spinnmasse zugegeben werden, wobei insbesondere die von WO 99/46434 geforderte Unlöslichkeit von mehr als 95 % die Entwicklung des geforderten Küpenfarbstoff-Farbtönen verhindert. Auch die Verwendung eines Farbmasterbatches wird beschrieben, wobei als Farbmasterbatch nach dem bekannten Stand der Technik eine durch Mischen erhaltene Zubereitung von Farbmittel mit Cellulose und ggf. NMMO zu verstehen ist.

Das nach dem Stand der Technik verfügbare Farbmittel ist dann beispielsweise ein Pigment oder ein Küpenfarbstoff, welcher in Cellulose eingemischt wird. Die Cellulose kann somit jedoch nur eine begrenzte Feinverteilung des Pigments bzw. des Küpenfarbstoffes aufweisen. Im Falle der Küpenfarbstoffe sind daher die erhaltenen Spinnfärbungen keineswegs den Ergebnissen textilchemischer Küpenfärbungen entsprechend.

Die vorliegende Erfindung stellt sich zur Aufgabe, ein Verfahren zur Herstellung eines mit einem Küpenfarbstoffes gefärbten cellulosischen Formkörpers zur Verfügung zu stellen, welches die Nachteile des Standes der Technik überwindet und mit welchem Produkte mit einer gleichmäßigen Färbung erzielbar sind.

Diese Aufgabe wird durch das Verfahren gemäß Anspruch 1 gelöst. Bevorzugte Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind in den Unteransprüchen angegeben.

Die Möglichkeit, durch einen Färbevorgang die Küpenfarbstoffe molekulardispers in eine Cellulosematrix einzulagern und daraus gefärbte Fasern herzustellen, wird im Stand der Technik nicht geoffenbart.

Der vorliegenden Erfindung liegt die überraschende Erkenntnis zugrunde, daß ein cellulosches Ausgangsmaterial wie z.B. ein Zellstoff als feste Matrix für molekulardispers verteilten Küpenfarbstoff dienen kann. Die molekulardisperse Verteilung des Farbstoffes kann durch Einfärbung des Zellstoffs nach den für die Anwendung von Küpenfarbstoffen üblichen Verfahren, z.B. Ausziehverfahren, Kontinuumverfahren erfolgen, wobei nach der Fertigstellung der Färbung der Farbstoff nicht mehr als ursprüngliches Pigment mit Teilchengrößen im Mikrometer-Bereich vorliegt, sondern molekulardispers in die Cellulose eingebettet ist. Unerwarteterweise eignet sich diese gefärbte Cellulose besonders gut zu Einbringung des Farbstoffs in molekulardisperser Form in Spinnmassen. Die Herstellung der eigentlichen Spinnmassen kann durch Auflösen der Cellulose nach dem Viskoseverfahren oder dem Aminoxid- bzw. Lyocell-Verfahren erfolgen.

Durch die Einbringung des Farbstoffs in der molekulardispersen Form werden die Probleme der Pigmentzugabe ebenso wie die Schwierigkeit der bei vergleichbaren bekannten Verfahren unzufriedenstellenden Farbtonentwicklung vermieden. Im Gegensatz zur WO 99/46434 wird ein Farbergebnis erzielt, welches nicht mehr einer Küpenpigmentzugabe zur Spinnmasse ent-

spricht, sondern welches im Resultat einer nach dem Stand der Technik hergestellten Küpenfärbung gleichzustellen ist.

Auf die Filamentbildung folgende Entwicklungsschritte der Küpenfärbung (Reduktion/Oxidation) können im erfindungsgemäßen Verfahren vermieden werden. Durch das Vorliegen des Farbstoffs in molekulardisperser Form werden hohe Farbstoffausbeuten mit hoher Brillanz erreicht. Im Gegensatz zu Pigmentfärbungen sind unter dem Mikroskop keine Pigmente mehr sichtbar. Das färberische Resultat entspricht daher in Farbton, Farbtiefe und Echtheiten einer Küpenfärbung, jedoch kann auf die Behandlung der Fasern in stark quellenden alkalischen Bädern, wie sie beim Färben mit Küpenfarbstoffe üblich sind, und auch auf das Färben schwierig egal zu färbender Aufmachungen, z.B. Wickelkörper, verzichtet werden.

Insbesondere, wenn das Färben des Zellstoffs mit hoher Farbstoffkonzentration, z.B. 20% Gewichtsprozent Farbstoff bezogen auf das Gewicht des Zellstoffs, erfolgt, kann das den Küpenfarbstoff enthaltende cellulosische Ausgangsmaterial zusammen mit zumindest einem weiteren, gegebenenfalls ebenfalls einen Farbstoff enthaltenden Ausgangsmaterial zur formbaren Lösung verarbeitet werden.

Es erfolgt somit eine Spinnfärbung durch Zumischung eines Teils an mit dem Küpenfarbstoff gefärbter Cellulose. Hierdurch werden insbesondere vorteilhafte Emissionsbilanzen, bezogen auf den Färbeschritt, erhalten. Durch die Vorbereitung der Cellulose als gefärbte Farbstoffmatrix wird dem Spinnprozess der Farbstoff ohne die ansonsten vorhandenen Finish-Hilfsmittel zugegeben, sodaß eine Anreicherung von Zusatzstoffen und deren aufwendige Entfernung unterbleiben kann.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird das den Küpenfarbstoff enthaltende cellulosische Ausgangsmaterial ohne weitere Trocknung der weiteren Verarbeitung im Spinnprozess zugeführt.

Die Färbung des cellulosischen Ausgangsmaterials kann nach der erfindungsgemäßen Arbeitsweise mit Küpenfarbstoffen in einer Farbtiefe von 0,1 bis 25% (Masse Farbstoff zu Masse cellulosisches Ausgangsmaterial), bevorzugt von 1 bis 20%, besonders bevorzugt von 5 bis 10% (jeweils Masse Farbstoff zu Masse cellulosisches Ausgangsmaterial) erfolgen.

Bei Ausziehfärbungen kann das Flottenverhältnis (Masse Färbegut zu Volumen Färbebad) zwischen 1:0.8 to 1:50, bevorzugt zwischen 1:5 to 1:10 betragen. Das Färbeverfahren kann bei Temperaturen von 20-80°C durchgeführt werden, wobei übliche Verfahren der Küpenfärberei verwendet werden. Auch kontinuierliche Färbetechniken, z.B. unter Verwendung modifizierten Siebbandanlagen, können angewendet werden.

Besonders vorteilhaft sind Färbeverfahren, welche Färbetechnologien mit einer Färbebadrückgewinnung einsetzen, z.B. Färben aufstehendem Bad. Durch die Durchführung der Färbung als relativ hoch konzentrierte Färbung sind die prozessbezogenen Emissionen (Abwasser, Energie, Chemikalien) deutlich geringer als bei herkömmlichen Küpenfärbeverfahren.

Durch die Vermeidung der üblichen unter relativ scharfen Bedingungen durchgeführten alkalischen Küpenfärbung können auch empfindliche Substrate ohne Beeinträchtigung der Fasereigenschaften mit Küpenfarbstoffen eingefärbt hergestellt werden.

Beim Färben des cellulosischen Ausgangsmaterial können durchaus Egalitätsunterschiede akzeptiert werden, da lediglich die Farbstoffaufnahme erreicht werden muss. Aufgrund der nachfolgenden Auflösung des cellulosischen Ausgangsmaterials und der Herstellung der Faser wird nämlich gleichsam „automatisch“ eine hervorragende Egalität erzielt.

Es kann daher beim Färben des cellulosischen Ausgangsmaterial mit wesentlich kürzeren

Prozesszeiten gearbeitet werden. Außerdem kann auf den Zusatz von Dispergier- und Egalisierungsmitteln in das Färbegrad verzichtet werden. Dadurch ergeben sich weiter ökonomische und auch ökologische Vorteile, da verringerte Emissionen aus dem Färbeprozess auftreten.

- 5 Das den Küpenfarbstoff enthaltende cellulosische Ausgangsmaterial kann je nach gewünschter Farbtiefe mit einem gegebenenfalls ungefärbtem cellulosischen Ausgangsmaterial gemischt werden, wobei das Mischungsverhältnis des den Küpenfarbstoff enthaltenden Ausgangsmaterials zu dem/den weiteren Ausgangsmaterial(ein) von 0,1:10 bis 10:0,1, bevorzugt von 1:10 bis 10:1 betragen kann. Die Mischungsverhältnisse richten sich dabei nach dem Farbstoffgehalt des vorgelegten gefärbten cellulosischen Ausgangsmaterials und der herzustellenden Farbtiefe des spinngefärbten Materials.

- 15 Das cellulosische Ausgangsmaterial und/oder das zumindest eine weitere Ausgangsmaterial kann insbesondere aus der Gruppe bestehend aus Zellstoff, natürlichen und man-made-Cellulosefasern und Anspinnmaterial eines Verfahrens zur Herstellung von Cellulosefasern ausgewählt werden.

- 20 So können anstelle der Verwendung gefärbter Zellstoffe auch ungefärbte Cellulosefasern mit Küpenfarbstoffen gefärbt werden und als Cellulosematrix dienen. Eine besonders bevorzugte Ausführungsform verwendet hierzu sogenanntes Anspinnmaterial, welches beim Anfahen einer Faserherstellungsanlage entsteht und noch nicht die Qualitätserfordernisse der Fasern erfüllt, jedoch als Cellulosematrix geeignet ist.

- 25 Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, dass das oder die Ausgangsmaterialien mittels des Viskoseverfahrens oder mittels des Aminoxid-Verfahrens zum Formkörper weiterverarbeitet wird/werden.

- 30 Das Viskoseverfahren und das Aminoxid-Verfahren bzw. Lyocell-Verfahren sind dem Fachmann bestens bekannt. Das Aminoxid- bzw. Lyocell-Verfahren ist beispielsweise in der EP 0 356 419 A bzw. in der WO 93/19230 näher beschrieben.

- 35 Die Erfindung betrifft in weiterer Folge die Verwendung eines cellulosischen Materials, welches einen Küpenfarbstoff in molekulardisperser Form enthält, als Ausgangsmaterial zur Herstellung eines cellulosischen Formkörpers.

- Die Erfindung betrifft außerdem einen cellulosischen Formkörper, insbesondere eine Cellulosefaser, welcher bzw. welche durch das erfindungsgemäße Verfahren erhältlich ist.

- 40 Die erfindungsgemäßen Celluloseformkörper sind aufgrund des erfindungsgemäßen Verfahrens mit dem Küpenfarbstoff vollständig durchgefärbt.

- 45 Aufgrund des erfindungsgemäßen Verfahrens kann zudem eine durchschnittliche Teilchengröße des Küpenfarbstoffes in der Cellulosematrix von weniger als 0,1 µm erreicht werden. Der Farbstoff ist somit unter einem Lichtmikroskop gewöhnlicher Auflösung bei z.B. 400-facher Vergrößerung nicht mehr sichtbar.

- Dies steht im Unterschied zu Celluloseformkörpern, die durch Zugabe eines unlöslichen Farbstoffpigmentes zur Spinnmasse erhalten werden können und bei denen die Teilchengröße der Pigmente in der Faser im Mikrometerbereich liegt.

- 50 Die Erfindung betrifft schließlich einen textilen Artikel, z.B. ein Garn, ein Gewebe oder Bekleidung, enthaltend einen erfindungsgemäßen cellulosischen Formkörper in Form einer Faser.

- 55 Es zeigt sich, dass textile Artikel, die eine erfindungsgemäße Cellulosefaser enthalten, hervorragende Mikro- und Makroegalitäten aufweisen, die durchaus mit der bei der herkömmlichen

Küpenfärbung von Textilien erreichbaren Egalität vergleichbar ist.

Insbesondere eine Garnfärbung mittels Küpenfarbstoffen erweist sich oft als schwierig, während bei Verwendung einer erfindungsgemäßen Cellulosefaser Garne mit hervorragend gleichmäßi-

Zudem sind die erfindungsgemäßen textilen Artikeln aufgrund der Verwendung der erfindungsgemäßen Cellulosefaser vollständig durchgefärbt. Eine vollständige Durchfärbung ist bei einer herkömmlichen Küpenfärbung von Textilien nur schwer erreichbar.

Die vorliegende Erfindung wird nachstehend durch ein Ausführungsbeispiel näher erläutert:

Beispiel 1

Rund 350 g Faserzellstoff (Lenzing AG) werden im Ausziehverfahren mit C. I. Vat Green 5 (Indanthrene Brilliant Green FFB, Dystar, Frankfurt, Germany) 45 min bei 50°C in einem Flottenverhältnis von 1:15 in einem Färbebad gefärbt, welches folgende Zusammensetzung aufweist: 10 g/L Farbstoff 6, 17 g/L NaOH, und 5 g/L Na₂S₂O₄.

Während der Vorverküpfung werden die Farbstoffküpe und das restliche Färbebad, welches den Zellstoff enthält, auf Färbetemperatur gebracht. Nach Erreichen der Färbetemperatur werden die den reduzierten Farbstoff enthaltende Lösung und das den vogenetzten Zellstoff enthaltende Bad vermischt und der Färbevorgang wird begonnen. Nach 45 min bei Färbetemperatur wird der Färbevorgang beendet. Der Zellstoff wird gründlich gespült, und der Oxidationsschritt wird durch Luftoxidation durchgeführt. Anschliessend wird der gefärbte Zellstoff getrocknet. Die gefärbte Cellulosematrix wird mit ungefärbtem Zellstoff im Verhältnis 1:4 gemischt und nach dem Aminoxid- bzw. Lyocell-Verfahren zu gefärbten Fasern verarbeitet. Es wird eine 2.5 %ige Färbung erhalten, welche in Farbton und Echtheiten (Waschechtheit, Lichtechtheit) den nach üblichen Verfahren hergestellten Färbungen entspricht.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung eines mit einem Küpenfarbstoff gefärbten cellulosischen Formkörpers, insbesondere einer Faser oder einer Folie, umfassend die Schritte
 - Bereitstellen eines cellulosischen Ausgangsmaterials, welches den Küpenfarbstoff in molekuldisperser Form enthält
 - Herstellen einer formbaren Lösung aus dem cellulosischen Ausgangsmaterial
 - Formen der Lösung durch ein geeignetes Formwerkzeug
 - Ausfällen bzw. Regenerieren der Cellulose aus der geformten Lösung.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, *dadurch gekennzeichnet*, dass das cellulosische Ausgangsmaterial den Küpenfarbstoff in einem Verhältnis der Masse des Farbstoffes zur Masse des cellulosischen Materials von 0,1% bis 25%, bevorzugt 1% bis 20%, besonders bevorzugt 5% bis 10%, enthält.
3. Verfahren gemäß einem der vorherigen Ansprüche, *dadurch gekennzeichnet*, dass das den Küpenfarbstoff enthaltende cellulosische Ausgangsmaterial zusammen mit zumindest einem weiteren, gegebenenfalls ebenfalls einen Farbstoff enthaltenden Ausgangsmaterial zur formbaren Lösung verarbeitet wird.
4. Verfahren gemäß Anspruch 3, *dadurch gekennzeichnet*, dass das zumindest eine weitere Ausgangsmaterial ein cellulosisches Material ist.
5. Verfahren gemäß Anspruch 3 oder 4, *dadurch gekennzeichnet*, dass das Mischungsver-

hältnis des den Küpenfarbstoff enthaltenden cellulosischen Ausgangsmaterials zu dem/den weiteren Ausgangsmateriali(en) 0,1:10 bis 10:0,1, bevorzugt 1:10 bis 10:1 beträgt.

- 5 6. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, *dadurch gekennzeichnet*, dass das cellulosische Ausgangsmaterial und/oder das zumindest eine weitere Ausgangsmaterial aus der Gruppe bestehend aus Zellstoff, natürlichen und man-made-Cellulosefasern und Anspinnmaterial eines Verfahrens zur Herstellung von Cellulosefasern ausgewählt wird.
- 10 7. Verfahren gemäß einem der vorherigen Ansprüche, *dadurch gekennzeichnet*, dass das oder die Ausgangsmaterialien mittels des Viskoseverfahrens oder mittels des Aminoxid-Verfahrens zum Formkörper weiterverarbeitet wird/werden.
- 15 8. Verfahren gemäß einem der vorherigen Ansprüche, *dadurch gekennzeichnet*, dass das den Küpenfarbstoff enthaltende cellulosische Ausgangsmaterial vor dem Herstellen der formbaren Lösung keinem Trocknungsschritt unterzogen wird.
- 20 9. Verwendung eines cellulosischen Materials, welches einen Küpenfarbstoff in molekular-disperser Form enthält, als Ausgangsmaterial zur Herstellung eines cellulosischen Formkörpers.
- 25 10. Verfahren zur Herstellung eines cellulosischen Ausgangsmaterials zur Verwendung in einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, umfassend die Färbung eines cellulosischen Materials mit einem Küpenfarbstoff nach dem Ausziehverfahren oder einem kontinuierlichen Färbeverfahren.
11. Cellulosischer Formkörper, erhältlich durch ein Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8.
- 30 12. Cellulosischer Formkörper gemäß Anspruch 11, *dadurch gekennzeichnet*, dass die durchschnittliche Teilchengröße des Küpenfarbstoffes in der Cellulosematrix weniger als 0,1 µm beträgt.
- 35 13. Textiler Artikel, z.B. ein Garn, ein Gewebe oder Bekleidung, enthaltend einen cellulosischen Formkörper gemäß Anspruch 11 oder 12 in Form einer Faser.

Keine Zeichnung

40

45

50

55