

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

D06P 5/00
D06P 3/36

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99808695.9

[43] 公开日 2001年8月22日

[11] 公开号 CN 1309735A

[22] 申请日 1999.5.10 [21] 申请号 99808695.9

[30] 优先权

[32] 1998.6.3 [33] US [31] 09/089,639

[32] 1998.9.29 [33] US [31] 09/162,817

[86] 国际申请 PCT/US99/10172 1999.5.10

[87] 国际公布 WO99/63146 英 1999.12.9

[85] 进入国家阶段日期 2001.1.16

[71] 申请人 北卡罗来纳州立大学

地址 美国北卡罗来纳州

[72] 发明人 卡尔·布伦特·史密斯

热拉尔多·A·蒙特罗

瓦尔特·A·亨德里克斯

[74] 专利代理机构 北京三友专利代理有限公司

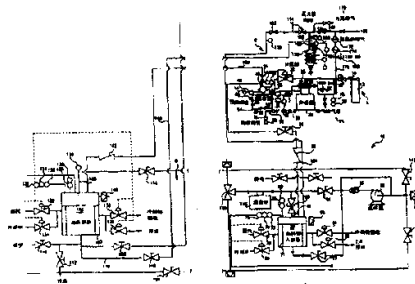
代理人 黄健 刘新宇

权利要求书 12 页 说明书 31 页 附图页数 7 页

[54] 发明名称 在超临界流体二氧化碳中用染色剂染色
疏水纺织纤维的改进方法

[57] 摘要

公开了使用二氧化碳染浴用染色剂染色疏水纺织纤维的工艺。一种工艺是在不排空或除去二氧化碳的条件下冷却到处于或低于纤维的玻璃态转化温度的目标温度,然后排空。另一种工艺是在不冷却的条件下使用排空,达到目标二氧化碳密度,在此密度下染料不再可溶,然后冷却,再排空。附图是适用于该染色工艺的系统详细示意图。在图中,染色系统(10)包含填料和压力子系统(A)、染色子系统(B)、和排空子系统(C)。二氧化碳经由供气瓶(12)通过管线部分(14)和调节阀(16)被引入填料和压力子系统(A),并于冷却器(28)供给的冷凝器(26)中冷却。当二氧化碳离开混合器(38),二氧化碳在(40)被加热,并通过阀门(66)和/或阀门(64)进入染色子系统(B)。在排空过程中,二氧化碳通过控制阀门(154)从染色子系统(B)中流出,并进入排空子系统(C)的分离容器(156)。



知识产权出版社出版

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1、在 SCF-CO₂ 中使用染色剂染色疏水防止纤维的工艺，该工艺包括以下步骤：

5 (a) 选择一种染色剂，该染色剂在第一个温度范围可溶解在 SCF-CO₂ 中而在第二个温度范围可微溶于 SCF-CO₂ 或近临界流体 CO₂ 中，其中第一个温度范围高于第二个温度范围；

(b) 在 SCF 压力条件下，在 SCF-CO₂ 中加热疏水纺织纤维和染色剂使温度达到第一个温度范围，从而启动染色；

10 (c) 在不排空 SCF-CO₂ 从而使 SCF-CO₂ 的密度保持不变的条件下，通过冷却工艺降温到第二温度范围内的温度继续进行疏水纺织纤维的染色；
和

(d) 在预先确定的染色时间后结束染色过程。

2、根据权利要求 1 的工艺，其中，染色剂包括不含添加剂的压饼状固体颗粒。

15 3、如权利要求 1 的工艺，其中，第一温度范围包括约 60℃ 到约 200℃。

4、如权利要求 3 的工艺，其中，第一温度范围包括约 90℃ 到约 140℃。

5、根据权利要求 4 的工艺，其中，第一温度个范围包括约 100℃ 到约 130℃。

20 6、根据权利要求 1 的工艺，其中，第二个温度范围包括接近疏水纺织纤维的玻璃态转化温度的温度范围。

7、根据权利要求 1 的工艺，其中第二个温度范围包括在此温度下染色剂对疏水纺织纤维比对 SCF-CO₂ 有更高亲合度的温度范围。

8、如权利要求 1 的工艺，其中第二个温度范围包括约 30℃ 到约 80℃。

9、如权利要求 8 的工艺，其中第二个温度范围包括约 70℃ 到约 75℃。

25 10、根据权利要求 1 的工艺，进一步包括经过预设时间后的染色工艺的排空步骤。

11、根据权利要求 10 的工艺，其中预定时间包括经过该时间后达到染色剂从 SCF-CO₂ 中完全耗尽的时间。

12、根据权利要求 10 的工艺，其中工艺的排空是依一系列步骤逐步进行的。

5 13、根据权利要求 1 的工艺，进一步包括以下步骤：

(a) 在低于纤维的玻璃态转化温度的温度条件下，将染色剂加入到疏水纺织纤维中；和

(b) 在 SCF 压力条件下，根据预定的温度分布曲线在 SCF-CO₂ 中加热疏水纺织纤维和染色剂使温度达到第一个温度范围内的温度，启动染色。

10 14、根据权利要求 13 的工艺，其中预定的温度分布曲线进一步包括增加了总染色时间的曲线，由此达到改善的染色均匀度。

15、根据权利要求 13 的工艺，其中预定的温度分布曲线还包括温度以约 1°C/min 到约 1.5°C/min 的速率从约 40°C 升温到约 130°C。

16、根据权利要求 1 的工艺，其中疏水纺织纤维包括聚酯。

15 17、根据权利要求 1 的工艺，其中此工艺为分批染色工艺。

18、通过权利要求 1 的工艺生产出的被染色的纺织材料。

19、在 SCF-CO₂ 中用染色剂染色疏水纺织纤维的工艺，该工艺包括以下步骤：

20 (a) 选择一种染色剂，此染色剂在包括约 60°C 到约 200°C 的第一个温度范围内可溶解在 SCF-CO₂ 中，而在包括约 30°C 到约 80°C 的第二个温度范围内可微溶在 SCF-CO₂ 中，第二个温度范围进一步包括在此范围染色剂对疏水纺织纤维比对 SCF-CO₂ 有更高的亲合度的温度范围；

(b) 在 SCF 压力条件下，在 SCF-CO₂ 中加热疏水纺织纤维和染色剂使温度达到第一个温度范围内的温度，启动染色；和

25 (c) 在不排空 SCF-CO₂ 从而使 SCF-CO₂ 的密度保持不变的条件下，通过冷却工艺到第二个温度范围继续进行疏水纺织纤维的染色；和

(d) 在预先确定的染色时间后结束染色过程。

20、根据权利要求 19 的工艺，其中染色剂包括不含添加剂的压饼状固体颗粒。

21、如权利要求 16 的工艺，其中第一温度范围包括约 90°C 到约 140°C。

5 22、如权利要求 21 的工艺，其中，第一个温度范围包括约 100°C 到约 130°C。

23、根据权利要求 19 的工艺，其中第二个温度范围还包括接近疏水纺织纤维玻璃态转化温度的温度范围。

24、如权利要求 19 的工艺，其中第二温度范围包括约 70°C 到约 75°C。

10 25、根据权利要求 19 的工艺，进一步包括在预设时间后的染色工艺的排空步骤。

26、根据权利要求 25 的工艺，其中预设时间包括经过此时间后达到染色剂从 SCF-CO₂ 中完全耗尽的时间。

15 27、根据权利要求 25 的工艺，其中工艺的排空是按照一系列步骤逐步进行的。

28、根据权利要求 19 的工艺，进一步包括以下步骤：

(a) 在低于纤维的玻璃态转化温度的温度条件下，将染色剂加入到疏水纺织纤维中；和

20 (b) 在 SCF 压力条件下，根据预定的温度分布曲线在 SCF-CO₂ 中加热疏水纺织纤维和染色剂使温度达到第一个温度范围内的温度，启动染色。

29、根据权利要求 28 的工艺，其中预定的温度分布曲线还包括增加了总染色时间的分布曲线，由此达到改善的染色均匀度。

30、根据权利要求 28 的工艺，其中预设的温度分布曲线还包括温度以约 1°C/min 到约 1.5°C/min 的速率从约 40°C 升温到约 130°C。

25 31、根据权利要求 19 的工艺，其中的疏水纺织纤维包括聚酯。

32、根据权利要求 19 的工艺，其中，该工艺为分批染色工艺。

33、通过权利要求 19 的工艺生产出的被染色的纺织材料。

34、在 SCF-CO₂ 中用染色剂染色疏水纺织纤维的工艺，该工艺包括以下步骤：

5 (a) 选择一种染色剂，该染色剂在第一个密度范围可溶解在 SCF-CO₂ 中而在第二个密度范围可微溶于 SCF-CO₂ 或近临界流体 CO₂ 中，其中第二个密度范围包括的密度低于第一个密度范围；

(b) 在 SCF 压力条件下，在 SCF-CO₂ 中加热疏水纺织纤维和染色剂使温度达到预设的染色温度；和

10 (c) 在 SCF 压力条件下，通过加入 CO₂ 调节 SCF-CO₂ 的密度达到第一个密度范围内的密度，开始用染色剂染色疏水纺织纤维；

(d) 通过在不降低工艺的温度的条件下从工艺中排空 CO₂，将 SCF-CO₂ 的密度降低到第二个密度范围内继续进行疏水纺织纤维的染色；和

(e) 在预先确定的染色时间后结束染色过程。

15 35、根据权利要求 34 的工艺，其中染色剂包括不含添加剂的压饼状固体颗粒。

36、根据权利要求 34 的工艺，其中第一个密度范围包括约 0.4g/cm³ 到约 0.7g/cm³。

37、根据权利要求 36 的工艺，其中第一个密度范围内的密度包括约 0.62g/cm³。

20 38、根据权利要求 34 的工艺，其中第二个密度范围包括在此密度下染色剂对疏水纺织纤维具有比对 SCF-CO₂ 更高亲合度的密度范围。

39、根据权利要求 34 的工艺，其中第二个密度范围包括约 0.3g/cm³ 到约 0.5g/cm³。

25 40、根据权利要求 39 的工艺，其中第二个密度范围内的密度约为 0.45g/cm³。

41、根据权利要求 34 的工艺，其中 CO₂ 排空是按照一系列步骤逐步进

行的。

42、根据权利要求 34 的工艺，其中当温度在低于预设温度的温度范围内时，所选的染色剂是微溶于 SCF-CO₂ 或近临界流体 CO₂ 中；并且此工艺还包括通过冷却工艺使温度从预设温度到较低的温度范围内来完成疏水纤维 5 的染色，此时染料不溶解，并且随后沉淀在疏水纺织纤维上。

43、根据权利要求 42 的工艺，其中温度范围包括约 30°C 到约 80°C。

44、根据权利要求 43 的工艺，其中温度范围包括约 70°C 到约 75°C。

45、根据权利要求 34 的工艺，还包括以下步骤：

10 (a) 在低于纤维的玻璃态转化温度的温度条件下，将染色剂加入到疏水纺织纤维中；和

(b) 在 SCF 压力条件下，根据预定的温度分布曲线在 SCF-CO₂ 中加热疏水纺织纤维和染色剂使温度达到预设温度分布条件的预设温度。

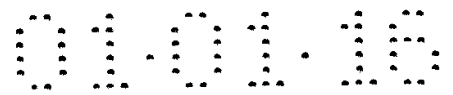
46、根据权利要求 45 的工艺，其中预定的温度分布曲线还包括增加了总染色时间的分布曲线，由此得到改善的染色均匀度。

15 47、根据权利要求 45 的工艺，其中预定的温度分布曲线还包括温度以约 1°C/min 到约 1.5°C/min 的速率从约 40°C 增加到约 130°C。

48、根据权利要求 34 的工艺，其中疏水纺织纤维包括聚酯。

49、根据权利要求 34 的工艺，其中该工艺为分批染色工艺。

50、通过权利要求 34 的工艺生产出的被染色的纺织材料。



说明书

在超临界流体二氧化碳中用染色剂染色疏水纺织纤维的改进方法

参考相关申请

本申请为于 1998 年 6 月 3 日申请、申请号为 09/089 的未决美国专利的
5 部分继续申请，其中所有内容在此引用作为参考。

技术领域

本发明涉及纺织品染色，特别是疏水纺织纤维在超临界流体二氧化碳
(SCF-CO₂) 中的染色。

背景技术

10 本领域普通技术人员都知道用于纺织原料、特别是疏水纺织纤维的常
规含水染色方法通常能提供有效的染色，但是其中存在许多经济和环境的
缺点。特别是含有有机染料和染色助剂的含水染浴，必须根据严格的环境
标准进行处理。此外，纺织原料在经过水浴中染色后必须加热干燥。遵守
环境规则和工艺加热要求对工业和消费公众会因此提高了含水纺织品染色
15 的成本。因此，一种可避免上述问题的替代染色方法对本领域来说是一个
长期需要。

本领域已提出替代含水染色的方法是在超临界流体中染色纺织原料，
包括例如聚酯的疏水纺织纤维。尤其是，已经研究了使用 SCF-CO₂ 的纺织
品染色方法。

20 然而，那些尝试在 SCF-CO₂ 中对包括疏水纺织纤维的纺织原料进行染
色的本领域技术人员遇到了许多问题。这些问题包括，但不仅限于，着色
纺织品的“摩擦脱色”(即当接触着色的产品时染料有被擦掉的趋势)；在
染色过程，染料在产品上和/或染色机器上的有害沉积；难于表征染料在 SCF-
CO₂ 中的溶解度；难于将染料引入 SCF-CO₂ 流中；和难于制备用于引入染
25 色工艺中的染料。当尝试将实验室的染色工艺推广到商业规模工艺时，这

些问题更加突出。

在现有技术中已经有几种尝试去解决与纺织原料，特别是疏水纺织纤维在 SCF-CO₂ 中的染色相关的问题。一种尝试性技术公开于 1997 年 4 月 17 日公布的专利专利号为 WO97/13915、发明人为 Eggers 等、受让人为 Amann 5 和 Sohne GMBH & Co. 的专利中。此专利公开了使用 SCF-CO₂ 对纺织材料，特别是聚酯纱线染色的方法。此方法包括压力和/或温度的降低和/或体积的增大作为染色过程结束的一部分。所述的方法尝试提供一种具有高颜色牢度水平的染色了的纺织材料。然而，这一目标是通过从流体中除去染料来实现的，以至于在染色过程的最后阶段基本不含残留染料的流体逆着已着 10 色的纺织原料流动或流过已着色的纺织原料。因此，需要复杂的附加系统，例如二次循环系统，向工艺中提供不含染料的流体。

此外，可以在压力下降、温度下降和/或体积增大之前或期间向高压釜或与高压釜相连的第一循环系统中提供不含染料的流体。这样，就缺少与将不含染料的流体加入系统中的定时调节相联系的临界点，以及缺乏与是否将压力降低、温度降低和/或体积增大选择工艺终点相联系的临界点。最后，染色过程结束后要求处理用过的吸着剂，它可能引起类似于使用传统的含水染色工艺中遇到的环境问题。 15

Poulakis 等人在 *Chemiefasern/textilindustrie*, Vol. 43-93, 1991, 2 月 142-147 页，讨论了 SCF-CO₂ 的相动力学。其中还有关于实验室设置中在 SCF-CO₂ 20 中染色聚酯的装置和方法的实验部分的描述。据信此方法在实际运用中有局限。

Schlenker 等人在公告于 1993 年 4 月 6 日的美国专利 No.5,199,956 中描述了一种通过在 SCF-CO₂ 中将分散染料和纺织原料与具多种化学结构的偶氮染料一起加热，使用分散染料染色疏水纺织品的的方法。此专利试图通过 25 提供多种用于这样方法的染料来提供一种改进的 SCF-CO₂ 染色方法。

Saus 等人在公告于 1993 年 10 月 5 日的美国专利 No.5,250,078 中描述

了一种通过在 73 到 400bar 的压力下和 80℃ 到 300℃ 的温度范围内在 SCF-CO₂ 中加热分散染料和纺织原料而用分散染料染色疏水纺织品的的方法。然后将压力和温度降低到临界压力和温度以下，其中压力降低分多步进行。

5 Schrell 等人在公告于 1996 年 11 月 26 日的美国专利 No.5,578,088 中描述了一种在 70-210℃ 和 CO₂ 压力 30-400bar 的条件下 SCF-CO₂ 中用纤维-活性分散染料染色纤维素纤维或纤维素纤维与聚酯纤维的混合物的染色方法，其中纤维材料先通过与一种或多种含有氨基基团的化合物反应被改性。含有氨基基团的化合物的具体实例也被公开。此专利尝试通过在 SCF-CO₂ 中染色前化学改变纤维而提供具有很好的色牢度的平面和深层染色方法。

10 Schlenker 等人在公告于 1994 年 3 月 29 日的美国专利 No.5,298,032 中描述了用分散染料染色纤维纺织品原料的方法，其中纺织原料先用可促进染料吸收的助剂预处理，随后在压力下和至少 90℃ 的温度下用来自 SCF-CO₂ 的分散染料染色。所述助剂优选聚乙二醇。因而此专利试图提供通过预处理需着色的原料来改进的 SCF-CO₂ 染色工艺。

15 因此，需要的是一种在 SCF-CO₂ 中用染色剂染色疏水纺织纤维的改进方法，该方法致力于解决本领域已经明确的但目前尚未解决的问题。特别需要一种解决本领域确认的“摩擦脱色”问题的、在 SCF-CO₂ 中用染色剂染色疏水纺织纤维的改进方法。

20 发明的公开

本发明描述了使用 SCF-CO₂ 染浴，用诸如分散染料的染色剂染色疏水纺织纤维的方法。此染色方法包括下列步骤：选择在第一个温度范围内可溶解于 SCF-CO₂ 中和在第二个温度范围内可微溶于 SCF-CO₂ 或近临界流体 CO₂ 中的染色剂，其中第一个温度范围的温度高于第二个温度范围；在 SCF
25 压力条件下，在 SCF-CO₂ 中加热疏水纺织纤维和染色剂使温度达到第一个温度范围以启动染色；不排出 SCF-CO₂ 使 SCF-CO₂ 的密度保持不变，经冷

却过程降温到第二个温度范围继续进行疏水纺织纤维的染色；和达到预先确定的染色时间后结束染色过程。

此染色方法可选择地包括下列步骤：选择可溶解在第一个密度范围内的 SCF-CO₂ 中和可微溶于第二个密度范围内的 SCF-CO₂ 或近临界流体 CO₂ 中的染色剂，其中第一个密度范围的密度高于第二个密度范围；在 SCF 压力条件下，在 SCF-CO₂ 中加热疏水纺织纤维和染色剂使温度达到预设的染色温度；在 SCF 压力条件下，通过加入 CO₂ 调整 SCF-CO₂ 的密度到第一个密度范围，从而启动用染色剂对疏水纺织纤维的染色；通过从系统中排出 CO₂ 而不降低染色过程的温度使 SCF-CO₂ 的密度降低到第二个密度范围，继续进行疏水纺织纤维的染色；和在预先确定的染色时间后结束染色过程。

因此，本发明的一个目的是提供一种使用 SCF-CO₂ 染浴用染色剂染色疏水纺织纤维的改进方法。

本发明的另一目的是提供一种使用 SCF-CO₂ 染浴用染色剂染色疏水纺织纤维的改进方法，其中已着色的纤维能抗摩擦脱色。

本发明的另一目的是提供一种使用 SCF-CO₂ 染浴用染色剂染色疏水纺织纤维的改进方法，该方法尤其适合于工业化设备成批染色。

本发明的一些目的已在上面陈述，当结合着后面的附图理解本发明，本发明的其他目的也将随着下面的描述明显起来。

附图简要说明

图 1 为适用于本发明 SCF-CO₂ 染色过程的系统的详细示意图；

图 2 为适用于本发明 SCF-CO₂ 染色过程的系统的详细立体图；

图 3 为适用于本发明 SCF-CO₂ 染色过程的系统的一种可选择实施方案的示意图；

图 4 为适用于本发明 SCF-CO₂ 染色过程的系统的另一种可选择实施方案的示意图；

图 5 为定性表示染料溶解度对 SCF-CO₂ 密度和温度的依赖性的曲线图；
和

图 6 为示例性表示染色过程中的温度控制曲线的曲线图。

5

发明详述

根据本发明采用了利用 SCF-CO₂ 染浴用染色剂染色疏水纺织纤维的方法来避免摩擦脱色。一种方法使用冷却，但不从体系中排空或除去 CO₂，达到在或低于疏水纤维的玻璃态转化温度的目标 CO₂ 温度，接着通过排空使染色体系达到大气压力。另一种方法不使用冷却而使用排空达到目标 CO₂ 10 密度，此时染料不再溶解于 SCF-CO₂，接着通过冷却达到目标温度，并排空达到大气压力。

方法的选择取决于所使用的染料的溶解度和亲合度特性。上述的第一种方法为在密度不变时降低温度的方法，而上述的第二种方法是在温度不变时降低密度的方法。因此，根据本发明，排出和不排出 CO₂ 是用于防止 15 摩擦脱色的密度控制步骤。可选择地，也可通过膨胀达到密度降低的目的，也就是通过开放系统至附加的体积，例如另一容器或更多的流动回路。

因此，可以预料到，根据本发明，在染色过程中能防止摩擦脱色的步骤可能称为减压步骤。这一步骤在染色步骤后发生并使用了（1）冷却，但不排出或膨胀，达到目标的 CO₂ 温度后排空达到大气压力；或（2）排出或 20 膨胀，但不冷却，达到目标的 CO₂ 密度后完全排空达到大气压的途径。该减压过程是通过温度或压力方法控制，压力是通过排出或不排出 CO₂ 来调整的。

为了进一步说明，本发明中采用的减压步骤用于温度可控和密度可控的染色剂时，必须考虑染色剂（例如染料）在 SCF-CO₂ 中的溶解度。图 5 25 定性表示了染料溶解度对 SCF-CO₂ 密度和温度的依赖关系。图 5 中，T_H 表示较高温度而 T_L 表示较低温度，将在下面的实施例中进行讨论。应注意在

加。因此可能发生相关的“剥离”作用，这样，染料实际从纤维解吸进入溶液中。相反，在温度不变时降低 SCF-CO₂ 密度（即沿跟随 T_H 曲线的箭头方向）将使染料溶解度降低。密度可控染料是那些染色条件对应溶解度曲线上相应点例如 B 点的染料。许多染料被发现显示此种特性；例如，CI 分散红 167，CI 分散黄 86，CI 分散蓝 60 和 CI 分散紫 91（见表 2）。对于此类类型的染料，在温度不变时可控的降低密度将使染料溶解度可控的降低，导致染料有利地向正在染色的纺织纤维分配。当染料从溶液中排出时，由于条件有利于染料吸收，即 T>T_g 染料被纤维吸收。

另一方面，对于密度可控染料，密度不变时降低温度将导致溶解度显著增加。如果接下来冷却染浴然后排空，可能发生摩擦脱色，因为着色速度大大低于染料从溶液中排出的速度，因此染料会沉淀而不是被纤维吸收。

所以，一种染料从溶液中分配到纤维中的过程是复杂的，不仅取决于它在 SCF-CO₂ 中的溶解度，而且取决于它对纤维的亲合度，即在每种特殊条件下即 SCF-CO₂ 密度和温度条件下纤维的扩散系数和时间。因此，进一步建议使用除了上述点 A 和 B 之外的多种减压途径，由此可避免摩擦脱色。例如，对于点 A 和 B，同时使用冷却和密度降低（排空）途径。例如，同上述用于温度可控和密度可控染料的减压途径比较起来可减少染色时间的立场来看，这些路线有其优点。然而，上述方法和实施例 1 和 2 中的方法与以前的工艺方法相比，能产生在 SCF-CO₂ 中染色疏水纺织纤维的高质量和改进的染色工艺，因此被认为显示了本领域的重大进步。

虽然下面的术语在本领域已经有明确的定义，但提出下面的定义有助于解释本发明。

术语“超临界流体二氧化碳”或“SCF-CO₂”指在压力和温度高于临界压力（P_C = 约 73atm）和温度（T_C = 约 31℃）条件下的 CO₂。在此状态 CO₂ 基本上具有相应气体的粘度和介于液体和气体状态的密度之间的密度。

术语“疏水纺织纤维”指任何包含疏水材料的纺织纤维。更具体地，

是指本领域普通技术人员应理解的适用于纺织原料如纱、纤维、布或其他纺织原料中的疏水聚合物。疏水聚合物的优选实例包括由对苯二酸和二元醇类制备的线性芳族聚酯；基于聚碳酸酯的纤维；和/或基于聚氯乙烯，聚丙烯或聚酰胺的纤维。最优选的例子包括 150 旦尼尔/34 单纤维型 56 三叶
5 形膨体纱（聚酯纤维），例如注册商标 DACRON®（E.I. Du Pont De Nemours 和 Co.）的产品。优选的聚合物，例如上述列举的聚酯，其在 SCF-CO₂ 中的玻璃态转化温度通常落在约 55℃ 到约 65℃ 的温度范围内。

术语“染色剂”指可微溶于水或基本上不溶于水的染料，实例包括但不限于在本领域公认的参考手册 Color Index 中确定作为分散染料的染料
10 形式。更多的例子可在下面的表 1 到 3 中找到。优选，染色剂为不含添加剂的压饼状固体颗粒。

术语“微溶”，当用于染料时，指此染料在特定溶剂的温度和压力下不易溶于该溶剂中。所以当染料在特定的温度、密度和/或压力下是“微溶”于此溶剂时，此染料倾向于不溶于此溶剂，或换句话说，从该溶剂中沉淀
15 出来。

术语“摩擦脱色”用于描述被染的商品时，指当与其他表面摩擦或接触时，染料从已染色的原料上转移到其他的表面。

术语“纤维扩散系数”指染料进入纤维中的通量，类似于热传递系数。

根据长期存在的专利法惯例，用于包括权利要求的本申请时，术语“一”
20 和“一个”指“一个或多个”。

下面的实施例将说明本发明优选的方式。下面的实施例的某些方面是按照本发明人发现或预期的适用本发明实践的技术和程序来描述的。这些实施例通过适用本发明人的标准实验室试验得到例证。根据本发明公开的内容和本领域技术人员的一般水平，技术人员应意识到下列实施例仅仅作
25 为示例性的，在不背离本发明精神和范围的前提下，可以采用多种变化、修饰和改变。

实施例 1——温度可控染料

如本实施例所公开，新的染色方法包括，首先选择一种染色剂，该染色剂在高温下可溶于 SCF-CO₂ 中，及在较低温度下可微溶于 SCF-CO₂ 或近
5 临界流体 CO₂ 中。优选的高温范围包括约 60℃到约 200℃。更优选的高温范围包括约 90℃到约 140℃。最优选的高温范围包括约 100℃到约 130℃。实际上如下表 1A 到 1C 中描述的，平均高温通常为约 100℃。如从下表中
所看到，本文中此高温也被称为“染色温度”或“T_{dyeing}”，通过加热至
该高温时启动染色并且染色在此温度持续预定的时间。还应注意的是，此
10 高温优选低于染料自身的熔化/降解温度，并且优选低于疏水纺织纤维的熔化温度，例如对于聚酯是 252℃。

优选的较低温范围包括约 30℃到 80℃，实际上，优选的低温范围落在使 SCF-CO₂ 保持 SCF 状态的温度内并且此低温范围高于上述染色的纤维原料的玻璃态转化温度。因此，更优选的较低温范围为约 70℃到 75℃。

15 此方法的压力优选至少足够高到能使 CO₂ 处于 SCF 状态的压力。示例性的压力范围包括从约 73atm 到约 400atm。优选的工艺参数被进一步列于下表 1A，1B 和 1C 中。

用于表 1A，1B 和 1C 中的缩写：

- 20 atm ——大气压。
 ρ_{package} ——以克/立方厘米为单位的需染色疏水纺织纤维束的密度 (g/cm³)。
 ρ_{CO_2} ——用克/立方厘米为单位的 CO₂ 密度 (g/cm³)。
 25 I/O —— 内到外回路。
 New —— 疏水纺织纤维束的锥度=40%。
 O/I —— 外到内回路。
 Old —— 疏水纺织纤维束的锥度=100%
 Package_{w1} —— 以克为单位的疏水纺织纤维束重量 (g)。

psi —— 磅/平方英寸

Q_{CO_2} —— 以加仑/分钟为单位的 CO_2 流速 (gpm)。

(R) —— 膨胀管中反向 CO_2 流

res. —— 残余物

5 T_{dyeing} ($^{\circ}C$) —— 启动染色的较高温范围内的温度

t —— 染色过程花费的时间

* —— $T=50^{\circ}C$ 时填充 CO_2

* —— 高密度束。

表 1A 一般试验条件和纤维束特性

运行		压力 (atm/psi)	T _{dyeing} (°C)	ρ _{CO₂} (g/cm ³)	Q _{CO₂} (gpm)	ρ _{package} (g/cm ³)	Package _{wt} (g)	染料储存 装置
001		306/4500	130-135	0.5297	4.87:I/O(t=80min)	0.3990	515	1 纤维包
002A		310/4550	110-115	0.6225	5.02:I/O(t=80min)	0.3562	475	筛锥
002B		308/4525	125-130	0.5763	1.21/4.11(t=80min)	0.3562	475	平底过滤器
003(R)		316/4650	105-110	0.6332	2.91/5.66(t=120min)	0.3504	460	2 层筛
004		313/4600	100-115	0.6118	3.30:I/O(t=60min)	0.3555	475	配料泵
005		320/4700	110-115	0.6373	3.09:I/O(t=60min)	0.3763	515	配料泵
006(R)		305/4475	110-115	0.6180	2.75:I/O(t=90min)	0.3941	515	流化床
007(R)		283/4163	115-125	0.6245	0.62/3.66(t=180min)	0.3885	515	流化床
008(R)		270/3970	60-110	0.692	4.78{1[30(I) × 2(O)]}	0.4051	520	硫化床
009		292/4289	105-110	0.6439	3.20:I/O(t=300min)	0.3950	390	平盘
010 *		287/4220	92-100	0.6311	3.31:I/O(t=120min)	0.4190	429	平盘
011 *		299/4400	94-100	0.6511	4.75{6[6(I) × 2(O)]}	0.4780	445	平盘

012	320/4706	97-98.1	0.6640	4.40{6[6(I) × (O)]}	0.501	470	锥盘
013	313/4598	98.3-101	0.6936	0.84{8[6(I) × 2(O)]}	0.595*	560	流化床
014	297/4363	92.4-118	0.6308	5.01{12[6(I) × 2(O)]}	0.610	575	锥盘
015	296/4355	105-110	0.6399	3.22{3[6(I) × 2(O)]}	0.604	565	锥盘

表 1B 一般试验条件和典型包装

		分散染料红 167						
运行	压力 (atm/psi)	T _{dyeing} (°C)	ρ _{CO₂} (g/cm ³)	Q _{CO₂} (gpm)	ρ _{package} (g/cm ³)	Package _{wt} (g)	染料存储 装置	
016	309/4539	125-130	0.5939	2.87{3[6(I) × 2(O)]}	0.604	565	盘/滤器	
017	316/4645	125-130	0.5858	4.56{4[6(I) × 2(O)]}	0.570	535	盘/滤器	
018A/B	2572/3376	105-110	0.43/0.51	4.20{4[6(I) × 2(O)]}	0.511	480	盘/滤器	
019	212/3120	100	0.49	4.21{4[6(I) × 3(O)]}	0.560	525	盘/滤器	
020	245/3594	100-110	0.53-0.54	5.10{6[6(I) × 2(O)]}	0.590	555	盘/滤器	
021	226/3325	100	0.511	5.26{6[6(I) × 2(O)]}	0.588	550	盘/滤器	

表 1C 平均试验条件和典型包装

		分散染料紫 91						
运行	压力 (atm/psi)	T _{dyeing} (°C)	ρ CO ₂ (g/cm ³)	Q CO ₂ (gpm)	ρ _{package} (g/cm ³)	Package _{wt} (g)	评价	
DV-2	317/4665	100-102	0.6430	7.24:I/O(t=16min)	0.592	540(old)	少量染料残留	
DV-3	313/4595	100-101	0.6395	6.71:I/O(t=16min)	0.649	570(new)	少量染料残留	
DV-4	292/4293	90-92	0.6599	6.51:I/O(t=16min)	0.660	500(new)	染料残留	
DV-5	316/4648	110-111	0.6239	7.58:I/O(t=16min)	0.508	390(new)	无染料残留	
DV-6	316/4640	106-110	0.6220	6.20:I/O(t=16min)	0.657	590(old)	无染料残留	
243/3578	243/3578	80-82	0.6257	6.14:I/O(t=16min)	0.635	570(new)	大量染料残留	
DV-8	292/4285	95-96	0.6392	6.22:I/O(t=16min)	0.635	570(new)	大量染料残留	

平均循环染色时间=16 分钟

平均染色温度 ≈ 100°C

CO₂ 平均密度(ρ)=0.62g/cm³

平均压力=4300psi=306atm=310bar

CO₂ 平均流速=6-10gal/min 在选择合适的染色剂以后,将疏水纺织纤维和染色剂各自置于染色系统中具有适当容积的器皿中,并且在 SCF 压力条件下,在 SCF-CO₂ 中被加热到较高的温度范围内的温度下。CO₂ 的加入量需足以达到要求的操作密度,通常在约 0.6g/cm³ 到约 0.65g/cm³ 的范围。染色剂的加入量,和因此工艺中所用染料的浓度,将根据所需的色泽而变化,并且基于染料在 SCF-CO₂ 和纤维中的溶解度限制。另外,并优选地,染色剂在高温下易溶或高度溶解在 SCF-CO₂ 中。换句话说,在较高温度范围,染色剂与 SCF-CO₂ 溶剂有高亲合度。

一旦 SCF-CO₂ 流动达到足以满足以下条件的温度:(1) 溶解染色剂,通常在或高于 50℃, 和 (2) 使染色剂被扩散进入到疏水纺织纤维的疏水聚合物内部,通常在或高于 80℃ 的温度时,聚酯的染色开始。换句话说,当温度高于疏水聚合物的玻璃态转化温度时,染色剂扩散进入到疏水聚合物内部。如上面列出的优选疏水聚合物在 SCF-CO₂ 中的玻璃态转化温度通常在约 55℃ 到约 65℃ 的范围内。此工艺的温度在较高温度范围保持预定的时间,例如 0 到约 45 分钟或 0 到约 30 分钟。

通过隔离含染色剂的器皿和在 SCF-CO₂ 排空开始前将染色过程温度冷却到较低温度范围内使疏水纺织纤维继续被染色。术语“排空”指从染色系统中除去 CO₂。由于该过程为一个封闭的体系,因此 SCF-CO₂ 的密度保持恒定水平。正如上文所强调的,染色剂在低温时微溶于 SCF-CO₂ 或近临界流体 CO₂ 中。然而,因为冷却步骤使染料的溶解度降低,导致染料更容易分配到那些正在着色的纺织纤维上,所以染色速率仍很高。实际上,溶解度的降低使染料向纺织纤维分配,直到染料大体完全从 SCF-CO₂ 染浴中耗尽。换句话说,在较低温度范围内,染色剂对被染色的疏水纺织纤维比对 SCF-CO₂ 溶剂具有更高亲合度。染料的不溶和染料向疏水纺织纤维中分配导致完全的染浴尽染作用。另外,将含染色剂的器皿与染色工艺的其余部分隔离将防止当染浴耗尽时,容器中任何残余的染色剂进入 SCF-CO₂。

一旦染浴中无染料时，设备或底物就不会被不需要的染料沉淀污塞，因而可以减少已着色纺织纤维的摩擦脱色的可能。已着色的纺织纤维或染色设备不需要擦洗或后清洁步骤。因此减少了整个染色循环的时间。

5 在没有经排空或膨胀 SCF-CO₂ 从系统中除去 CO₂ 的条件下发生冷却步骤。相反，现有技术工艺通过在高温时排出 CO₂ 达到减压，这时在 SCF-CO₂ 染浴中还残留有染料。这将导致在其他试图使用 SCF-CO₂ 染色工艺中可看到的普遍问题，即设备的污塞和已着色用品的摩擦脱色。

本发明的方法可进一步包括在预定时间后的通过排空而减压的步骤。优选地，预定时间包括例如通过冷却实现染料从 SCF-CO₂ 染浴中完全耗尽，10 以后的时间。更优选，排空是按照一系列步骤或连续的减压逐步完成。例如，优选地，每一步的减压都是通过密度的降低步骤 (ρ)，即以每 5 分钟 $\Delta \rho$ 为 0.05g/cm³ 的速度除去 CO₂；或每 5 分钟降压 15atm 到 30atm。

因此在不排空或膨胀的条件下通过冷却 SCF-CO₂ 染浴至较低温度范围内的温度，此时染料有非常低的溶解度，以避免用染色剂在 SCF-CO₂ 中染色的聚酯纺织纤维原料出现摩擦脱色。然而，温度仍保持在染色温度（疏水纺织纤维底物在 SCF-CO₂ 中的玻璃态转化温度）以上，以使染料在 SCF-CO₂ 中不溶导致完全的染浴尽染。另外，在较低温度范围内，合适的染色剂对要染色的疏水纺织纤维比对 SCF-CO₂ 溶剂具有更高亲合度。此工艺特别适用如表 2 中 CI 分散蓝 77 (B77) 染料。表 2 列出了根据分散染料在 CO₂ 15 中的平衡溶解度选择出的一些分散染料。在表 2 中的染料 B77 可以具有如上述的和图 5 中表示的“温度可控染料”特性；且特别适合用于本实施例中所述的本发明工艺中。20

用于表 2 中的缩写:

B —— 蓝 (染料的颜色)

5 $\rho_{\text{dye dissolve}}$ —— 以克/立方厘米 (g/cm^3) 为单位的 SCF- CO_2 的密度, 在此密度下染料溶解。

ρ_{dyeing} —— 以克/立方厘米 (g/cm^3) 为单位的 SCF- CO_2 的密度, 在此密度下染色开始。

EST.STR.DYE —— 染料的估计强度。

I/O —— 内到外回路。

10 NC —— 未观察到摩擦脱色。

O/I —— 外到内回路。

QCO_2 —— 以加仑/分钟 (gpm) 为单位的 CO_2 流速。

R —— 红 (染料的颜色)

REV.FLOW —— 膨胀器皿中反向 CO_2 流。

15 $T_{\text{cool down}}$ ($^{\circ}\text{C}$) —— 继续染色的较低温度范围内的温度。

T_{dyeing} ($^{\circ}\text{C}$) —— 染色开始的较高温度范围内的温度。

Time (min) Dye —— 以分钟为单位的染色过程中适用的时间段 (min)

V —— 紫 (染料的颜色)

Y —— 黄 (染料的颜色)

表 2

分散染料	运行#	ρ dye dissolve (g/cm ³)	P dyeing (g/cm ³)	Tdyeing (°C)	Time (min) dye	减压步骤	Tcool down (°C)	Qco ₂ (gpm)	REV. FLOW I/O-O/I	EST. STR. DYE	结果/注释
B77	15	0.39	0.60	110	16	冷却但不排空或膨胀	75	6.95	Yes	2:1	NC
R167	20	0.30	0.54	106	48	排空或膨胀但不冷却	50	5.10	Yes	4:1	NC
Y86	25	0.49	0.60	102	8	排空或膨胀但不冷却	75	5.09	Yes	1.8:1	NC
B60	28	0.42	0.63	108	16	排空或膨胀但不冷却	75	4.97	No	2.8:1	NC
V91	30	0.40	0.62	106	8	排空或膨胀但不冷却	65	5.35	Yes	1.6:1	NC
R324	34	0.35	0.66	110	16	排空或膨胀但不冷却	80	5.5	No	1.1:1	NC

B102	36	0.35	0.67	110	16	排空或膨胀 但不冷却	No	5.0	No		NC
B165:1	35	0.39	0.66	110	8	排空或膨胀 但不冷却	80	4.9	Yes	2.8:1	NC
B118	32	0.33	0.66	110	24	排空或膨胀 但不冷却	90	4.5	No	2:1	NC
Y42	39	0.37	0.66	106	16	排空或膨胀 但不冷却	90	5.6	No		NC
暗红色	38	0.40	0.68	100	16	排空或膨胀 但不冷却	79	5.0	No		

参见附图，其中相同的标号始终指的是同样的部分。适合于实现本发明的系统通常用 10 表示。在下文详细的说明中将描述本发明工艺中主要包含的系统 10 的各部分。另外，下文还提供了系统 10 的其他部分的图例说明。

5 特别参照图 1 和 2，SCF-CO₂ 染色系统 10 的加热和冷却的操作和控制优选包含 3 个不同的设备子系统。这些子系统包括填料和加压子系统 A，染色子系统 B，和排放子系统 C。二氧化碳通过 CO₂ 供气瓶 12 被引入到系统 10 中。优选的，供气瓶 12 含有液态二氧化碳。这样，液态 CO₂ 从供气瓶 12 中通过管线 14 和调节阀 16 进入填料和加压子系统 A，并且通过冷却器 28 提供的水/乙二醇溶液在冷凝器 26 中冷却。将 CO₂ 冷却以确保其保持在液体状态并且其压力低到足以阻止系统加压泵 34 发生空化现象。

继续参见图 1 和 2，涡轮流量计 30 计量供给染色系统 10 液态 CO₂ 的进料量。泵 34 将液态 CO₂ 的压力增加到高于 CO₂ 的临界压力但低于染色系统的操作压力，通常大约 4500psig。来自冷却器 28 的水/乙二醇支流为泵 34 提供冷却。一旦到达系统压力的设置点，通过打开控制阀 36 使液态 CO₂ 从旁路回到泵 34 的抽吸端从而使泵 34 连续运转。如果此系统的压力低于设置值，将导致多余的液态 CO₂ 进入染色子系统 B 中，此时阀门关闭。如果使用共-溶剂，在泵 34 出料时通过泵 50 将溶剂注入到液态 CO₂ 中并且通过静态混合器 38 混合。加入共-溶剂时，本文所述的所有工艺步骤保持不变。

20 继续参见图 1 和 2，液态 CO₂ 离开混合器 38 进入电子预加热器 40，在此它的温度将升高。已加热的和加压的 CO₂ 可以通过针阀 66 进入到染色子系统 B 并且进入染料添加容器 70；通过针阀 64 染色容器 106；或通过上述两条途径。典型地，染色子系统 B 分别通过染料添加容器 70 和染色容器 106，同时填料和加压。

25 一旦足量的液态 CO₂ 被加入到染色子系统 B 中达到了操作密度，通常的值为 0.6 到 0.65g/cm³，循环泵 98 被启动。泵 98 使液态 CO₂ 通过染料加

料容器 70，容器 70 含有已称重的染色剂，然后通过染色容器 106 循环，容器 106 含有将要被染色的纱束。一旦循环开始，分别通过打开控制阀 78 和 84 提供蒸气和从添加染料容器 70 上的加热/冷凝套 71 中除去冷凝物从而启动子对系统 B 的加热。同样的，可分别打开控制阀 132 和 136 以提供蒸气和从染色容器 106 上的加热/冷凝套 107 中除去冷凝物，工业生产会在循环回路中适用热交换器以提供对 SCF-CO₂ 的加热，而不是依靠通过容器套 71 和 107 加热。继续加热直至系统经过 CO₂ 临界温度并达到操作或染色温度，优选地，约 100℃ 至约 130℃。

离开循环泵 98 的 SCF-CO₂ 经过视镜 96 并通过关闭球阀 94 和打开球阀 93 而转向，经过染料加料容器 70，染料在该容器中溶解。装载了染料的 SCF-CO₂ 从染料加料容器 70 流出通过球阀 92 和流量计 118 到达球阀 120。球阀 120 是一个三通阀，根据其被设定的方向使 SCF-CO₂ 流转向流入装在染色容器 106 内的内或外。如果球阀 120 设置成使流体转向至球阀 104 的方向，并且球阀 104 打开而球阀 102 关闭，那么所有的 SCF-CO₂ 流继续进入到染色锭内部（图 1 和 2 中未标出）。流体继续从染色锭的内部向外部，从其上缠绕着聚酯纱束的染色管的内部向外部（图 1 和 2 中未标出）流动，并经过聚酯纱束流出进入染色容器 106 内部。SCF-CO₂ 从染色容器 106 内流出，经过打开的球阀 114 和 116 到泵 98 的抽气端，完成聚酯纱束从内到外的染色循环。

如果球阀 120 设置成使流体转向到球阀 114 的方向，且球阀 114 打开而球阀 116 关闭，那么所有的 SCF-CO₂ 流进入染色容器 106 内部和聚酯纱束的外部。流体流经聚酯纱束，继续从其上缠绕着聚酯纱束的染料管的外部向内部流动，然后从染色锭的外部流到内部。SCF-CO₂ 从染色锭内流出，经过打开的球阀 104 和 102 到达泵 98 的抽气端，完成聚酯纱束从外到内的染色循环。

流经染料添加容器 70 的 SCF-CO₂ 一旦到达充分满足下列条件的温度

时，启动聚酯染色：（1）该温度足以溶解染色剂，特别是在或高于 50℃，和（2）使染色剂扩散到聚酯内部，特别是在或高于 80℃。装载了染料的 SCF-CO₂ 流速保持在 1 加仑/分钟 (GPM)/lb 的聚酯或更低到大于 15 (GPM)/lb 的聚酯的速度。如表 1A, 1B 和 1C 中所述，装载了染料的 SCF-CO₂ 周期性的在内到外 (I/O) 回路和外到内 (O/I) 回路之间转换，以促进聚酯纱的均匀染色；例如，6min/2min.I/O, 6min./4min.I/O, 5min./5min.I/O, 等等。这个染色过程在保持了染色温度最好保持在约 100℃到约 130℃的系统 10 中继续，直到染色剂在聚酯纱上产生满意的色调的均匀分布，通常需要约 30 分钟。

10 如染色剂的溶解度和亲合度特性所示，一旦染色剂在聚酯纱上尽染，染色系统在不排空的条件下被冷却。此减压过程使保存在 SCF-CO₂ 溶液中的染料排放到聚酯纤维中。

15 染色过程的冷却开始前，通过打开球阀 94 同时关闭球阀 92 和 93 使染料加料容器 70 与染色工艺中的其余部分隔离。这一动作使 SCF-CO₂ 通过染色容器 106，而不是通过染料加料容器 70 来保持一个循环回路。这样能防止残留在染料加料容器 70 中任何多余的染料进入 SCF-CO₂ 溶液中，并且将防止可能残余在染料加料容器 70 中的任何残余染料在冷却和/或排空步骤中进入到 SCF-CO₂ 中。

20 通过继续 SCF-CO₂ 循环，同时当冷却染色容器 106，冷却过程开始。循环泵 98 的作用是在冷却过程中保持系统流速。另外，因为系统 10 为封闭的系统，所以在冷却过程中 SCF-CO₂ 的密度保持不变。染色容器 106 的冷却通过关闭控制阀 132 和 136 分别关闭蒸气的供给和除去冷凝物到夹套 107 中来完成。分别打开控制阀 134 和 138 从夹套 71 注入和除去冷却水。通过分别关闭阀 78 和 84 以切断蒸气供给和将冷凝物排至套 71 来完成染料添加容器 70 的冷却，分别打开控制阀 80 和 82 从夹套 71 注入和除去冷却水。
25 工业生产会在循环回路中使用热交换器来冷却 SCF-CO₂，而不是靠容器夹

套 71 和 107 冷却。为了使随后的染色工艺间的加热时间减至最小，在工业生产上不会冷却染色和染料加料容器，以便这些容器的壁和盖能保存尽可能多的热量。

一旦当系统被冷却到了低温度范围内的目标温度，优选 70-75℃，并且大体上完成了染料的尽染作用，排空开始。排空是通过打开针阀 109 提供从染色容器 106 到控制阀 154 的流动通道来完成。打开控制阀 154 以设定染色子系统 B 内的压力，打开控制阀 166 以设定分离器 156 内的压力。通过适度的调整控制阀 154 和 166，染色容器 106 中的压力以可控的速率降低，通常平均值在 0.01 到 1.01b/min 的范围。在排空过程中隔离染料加料容器 70，防止染料加料容器 70 中的任何多余染料进入 SCF-CO₂ 溶液中。通过关闭球阀 92 和 93 完成染料加料容器 70 的隔离，同时打开球阀 94 以保持染色容器的循环回路。

在排空过程中，SCF-CO₂ 流通过控制阀 154 从染色子系统 B 排出，并进入排空子系统 C 的分离器 156。在分离器 156 中，压力足够低到使 CO₂ 为气体状态并且任何残余的染料不再可溶于其中。染色剂的固体收集在分离器 156 中而气态的 CO₂ 通过控制阀 166 排出。一旦气态的 CO₂ 经过控制阀 156，可通过打开针阀 168 将其排放到大气中。维持针阀 168 的关闭以使气态 CO₂ 通过过滤器 172 和 174 再次循环进入填料和加压子系统 A。过滤器 172 和 174 收集可能随气态 CO₂ 流逃脱分离器 156 的任何微量固体。从过滤器 172 和 174 流出的气态 CO₂ 通过单向阀 178 并进入填料和加压子系统 A，在系统 10 中被重新利用。

现在参照图 3，其示意性地描述了用于本发明 SCF-CO₂ 染色工艺中的另一个系统 10'。然而通常系统 10' 以类似于上述系统 10 和图 1 和 2 中描述的方式工作。系统 10' 包括 CO₂ 气瓶 12'，CO₂ 从其中流出通过单向阀 16 进入冷却器 26'。CO₂ 在冷却器 26' 中被冷却并被加压，然后用容积泵 34' 泵入染料加料容器 70'。在将 CO₂ 送入容器 70' 以前，将染色材料放入容器 70'。这

样，当将 CO_2 进入容器 70' 时，染色剂悬浮和/或溶解在二氧化碳中。泵 34' 的作用是将二氧化碳/染料溶液或悬浮液，从染料加料容器 70' 中抽出，通过手动阀 64' 和单向阀 182' 流入染色容器 106'，该容器中含有将被染色的纺织纤维。在二氧化碳/染料溶液或悬浮液进入之前，染色容器 106' 被加压和加热到 SCF 染色状态。这样，当二氧化碳/染料溶液或悬浮液流入染色容器 106' 时，染料视情况保持在溶液中或溶解在 SCF- CO_2 中。蒸气和/或冷却水分别通过阀 132' 和 134' 被引入到染色容器 106' 的夹套 107'。这样，在容器 106' 中达到使染料溶解和染色的适宜温度。特别是，通过阀 134' 引入冷却水提供了较低的温度，在该温度下染料微溶于 SCF- CO_2 或近临界流体 CO_2 中。在此温度，染料分配到染色容器中需染色的纺织纤维中。在染色期间和染色后，通过阀 132' 加入的蒸气产生的任何冷凝物通过排出口 136' 排出，而任何通过阀 134' 加入的水从排水口 138' 排出。

再继续参见图 3，在染色过程中，SCF- CO_2 /染料溶液通过循环泵 98'、阀 104' 和 114'、和三通阀 120' 以类似于上述系统 10 中阀 104 和 114、和三通阀 120 的方式在容器 106' 内外循环。将流量计 118' 放在系统 10' 中的循环泵 98' 和三通阀 120' 之间以便能检测 SCF- CO_2 /染料溶液的流速。于是通过循环子系统使染色更容易。进一步，循环泵 98' 的作用能在冷却期间保持系统的流速。

再继续参见图 3，在预设时间以后，优选当观察到染浴完全消耗时，将 SCF- CO_2 从染色容器 106' 移出并且流过回压调节器 154'。此时，降低工艺的压力并且将系统中 CO_2 引入分离器 156' 中。所有的残余染料，可能很少量，在分离器 156' 中从 CO_2 中被除去。然后可通过排出口 170' 排出 CO_2 。或者， CO_2 可通过单向阀 178' 循环回到系统 10'。

现在参照图 4，描述了另一种适用于本发明工艺中的系统的可选择的实施方案。系统 10'' 包括 CO_2 气瓶 12''， CO_2 从气瓶 12'' 中通过单向阀 16'' 流入再冷凝器 26''。在该再冷却器 26'' 中 CO_2 的温度被降低，以确保其保持液态

并且压力足够低到防止容积泵 34"发生空化。然后容积泵 34"通过手动阀 64"将 CO₂ 排出，通过单向阀 182"，流入染色容器 106"中。染色容器 106"中含有将被染色的纺织纤维。

继续参见图 4，加压和加热染色容器 106"产生达到 SCF 温度和压力的 CO₂。用循环泵 98"和阀 104"和 114"以类似于上述系统 10 中阀 104 和 114 的方式将 SCF-CO₂ 从容器 106"中抽出。通过阀 92"将 SCF-CO₂ 注入到含合适染料的染料加料容器 70"中。这样，染料被溶解在 SCF-CO₂ 中。循环泵 98"输送 SCF-CO₂ 染料溶液从容器 70"中通过流量计 118"和三通阀 120"回到染色容器 106"，在其中完成纺织纤维的染色。在染色期间，蒸气和/或冷却水分别通过阀 132"和 134"被引入到染色容器 106"的夹套 107"中。从而，在容器 106"中达到染料溶解和染色的适宜温度。特别是，冷却水通过阀 134"引入，以提供较低温度的染浴，在该低温下染料微溶于染浴中 SCF-CO₂ 和近临界流体 CO₂。在此温度，染料在染色容器 106"中分配到正在染色的纺织纤维中。在染色期间和染色后，通过阀 132"将由加入的水蒸气产生的任何冷凝物从排出口 136"排出，而通过阀 134"将加入的水从排水口 138"排出。

在预设时间以后，优选当观察到 SCF-CO₂ 染浴完全消耗时，将 SCF-CO₂ 染浴从染色容器 106"移入回压调节器 154"。此时，使用调节器 154"使过程的压力降低，然后将得到的 CO₂ 相加入到分离器 156"中。在分离器 156"中进一步降低压力以便使所有的很可能是少量的残余染料，在分离器 156"内沉积并将得到的不含染料的 CO₂ 气体从分离器 156"中除去。具体可将不含染料的 CO₂ 通过排出口 170"排出或可通过单向阀 178"使 CO₂ 再循环回到系统 10"。如此可证明本发明工艺的功效。

实施例 2——密度可控染料

如实施例 1 所述，，在 SCF-CO₂ 中用染色剂染色例如聚酯纤维的疏水纺织纤维的摩擦脱色可以通过冷却而不排空 SCF-CO₂ 染浴至一定温度来避

免，在该温度下染料的溶解度很低，并且该温度保持在染色温度（疏水纺织纤维在 SCF-CO₂ 中的玻璃态转化温度）以上，所以染料的不溶导致完全的染浴尽染。此类染料表征为上述的“温度可控染料”。

然而，还有其他的染料，例如 CI 分散黄 86，即使在低温下例如 40℃ 时仍保持微溶。还有一些染料，例如 CI 分散红 167，其中含有的异构体组分甚至在低温下例如 40℃ 时仍可溶解。表 2 列出了另外的一些例子。根据在此实施例中公开的本发明的一个可选择实施方案，与在 SCF-CO₂ 染色过程中使用这些染料相关的摩擦脱色问题可通过控制 SCF-CO₂ 染浴密度的方法来避免。这些染料可表征为如上和图 5 中描述的“密度可控染料”。

本发明这一可选择实施方案的优选的步骤包括，将底物或待染的纺织纤维和染色剂分别置于染色系统或设备中适当的储存容器中，如上述实施例 1 中描述的系统 10。接着向染色系统中填充 CO₂ 达到密度约为 0.1g/cm³ 并且达到染色温度例如约 100℃。然后以希望的流速开始染色循环，其中流速通常的范围在，例如约 6 到 20 加仑/分钟（GMP）。

向染色系统中加入 CO₂，使 SCF-CO₂ 的密度增大到最终所要求的染色密度。优选，此密度在约 0.4g/cm³ 到 0.7g/cm³ 的范围内。更优选，此密度约为 0.62g/cm³。当 SCF-CO₂ 密度增加时，染色剂开始溶解在 SCF-CO₂ 中。一旦达到所要求的密度，染色循环开始并且持续进行 30 到 45 分钟，从而在纤维和染浴之间达到平衡或接近平衡。

随着时间的过去（例如 10 分钟），密度缓慢的降低到较低的密度，例如密度降低到约 0.3g/cm³ 到 0.5g/cm³ 的范围内，同时使温度保持在或接近染色温度。优选在较低密度范围内的密度约为 0.45g/cm³。染色温度对应于在上述实施例 1 中描述的本发明的实施方案中提出的高温范围内的温度。然后可选择运行本发明工艺的可选择实施方案直到尽染，如表 3 中所述此过程通常优选在 0 到大约 8-10 分钟内发生，但也可在 0 到大约 30-45 分钟内。

可不降低工艺温度，优选通过一系列步骤或连续的减压逐渐排空或膨胀系统来降低 SCF-CO₂ 的密度。例如，优选通过逐步降低密度 (ρ)，即每 5 分钟 Δρ 为 0.05g/cm³，或通过每分钟降压 15atm 到 30atm，排出 CO₂ 实现排空。表 3 进一步说明了通过排空或膨胀达到降压。

5

表 3 SCF-CO₂ 染色工艺的可选择实施方案排空工艺

系统体积: 10 升 (约)

时间 (min)	压力 (psig)	温度 (约)(°C)	密度 (g/cm ³)	系统质 量(kg)	系统质 量(lb)	质量改 变(lb)	流速 (lb/min)
0	4500	110	0.62	6.2	13.64	-	-
5	4265	110	0.58	5.8	12.76	0.88	0.176
10	3962	112	0.55	5.5	12.10	0.66	0.132
15	3720	113	0.50	5.0	11.00	1.10	0.22
20	3198	113	0.45	4.5	9.90	1.10	0.22
25	3061	114	0.40	4.0	8.80	1.10	0.22
30	2776	114	0.35	3.5	7.70	1.10	0.22
35	2242	114	0.30	3.0	6.60	1.10	0.22

10 为了清洁染浴，可根据实施例 1 中描述的降温步骤，可选择地将本发明工艺的可选择实施方案的温度降到仍在染色温度范围内的温度，即保持在染色温度（疏水纺织纤维在 SCF-CO₂ 中的玻璃态转化温度）以上。由此可完成染料不溶，和随后染料沉淀在需染色的物品上。

15 因此，按照本发明，根据染色剂的溶解度和亲合度特性可以冷却染色工艺而不排空，然后排空至大气压，或是排空而不冷却染色工艺然后冷却和排空到大气压。冷却/排空步骤或排空/冷却步骤使保留在 SCF-CO₂ 溶液中的大部分染料排出进入到聚酯纤维中。在需要排空/冷却工艺而不是冷却/排空工艺的情况下，其操作与上述实施例 1 中相对于优选实施方案提出的

冷却排空工艺是相同的，只是恰好相反。

实施例 3——温度控制曲线

染料在 SCF-CO₂ 中的溶解度是影响纺织原料染色均匀度的一个因素。

5 到现在为止，现有技术中的 SCF-CO₂ 染色工艺一直在试图使溶液中的染料量最大化。在最短时间内实现均匀的染色方面，这种方法不是最佳的。实际上，另一种方法包括小心控制 SCF-CO₂ 密度和温度或使用染料特定的剂量给料策略，使染料浓度始终有利于达到染料被纤维吸收的快速平衡。在这些条件下，不均匀的染色问题，例如黑斑和条纹减至最小。另外，需要
10 减少染色温度下的时间以克服这些问题。本文描述了此方法。

因此，本发明的超临界流体 SCF-CO₂ 染色工艺进一步包括根据预设的温度控制曲线启动相应的染色工艺。当与现有技术中的染色工艺相比，实施例 1 和 2 中描述的工艺能生产高质量和疏水纺织原料的染色的改善，根据所选定温度曲线启动染色，改善染色的均匀度，显著降低与工业规模染
15 色系统的生产相关的成本。

根据一种示例性的预设的温度控制曲线，染色系统的温度设置成低于被染色的疏水纺织纤维的 T_g 温度。例如，此温度可设置为约 40°C。然后，以可控的速度将温度从约 40°C 升到约 130°C 或更高。图 6 提供了在 SCF-CO₂ 中使用示例染料 CI 分散蓝 77 的温度控制图。图中 Y 轴曲线上温度的增加
20 速率约为 1°C/min 到 1.5°C/min。此过程中压力从约 2700 磅/平方英寸 (PSI) 增加到约 4500PSI，此期间 CO₂ 密度保持不变。例如，CO₂ 密度保持在约 0.55g/cm³ 不变，并且当温度增加时，分散染料在 SCF-CO₂ 中的溶解度增加。

尽管申请人希望不受本发明任何特殊原理的限制，但由于两个原因，相信这一曲线能促进最初的均匀吸附并导致更均匀的染色。首先，染料在
25 低温度下难溶，因此初始染色速率（动态传质速度）较慢，能避免被染色的疏水纺织纤维束中产生浓度梯度。其次，没有超过聚酯 T_g 温度，这会降

低恒定的动态吸附速率并因此限制染料的吸收速率。

为了详细说明，在较低的工艺温度下加入染料将降低使染料对纤维的瞬染率和亲合度降低，并且通常导致染料在 CO_2 中浓度更低。这些条件使染色剂更慢地进入到纤维中以及达到在纤维中浓度的平衡值，该值要低于
5 在高工艺温度下，例如在 110°C 下，向纤维中加入染料所得到的浓度平衡值。此外，由于随工艺温度的逐渐增加继续加入染料，所以在此过程中保持条件有利于在纤维束中染料平衡达到最大化。因此，均匀度增加了，并且任何黑斑或条纹的风险降至最小。

此外，伴随着工艺温度的增加，解吸常数 ra' 将相对于吸收速率常数而
10 增加。曲线特异性有利于增加染料从纤维束中具有较深色调位置处的移出，并移动到纤维束内具有较浅色调的位置处，从而使纤维束的染色均匀。另外，在较低温度条件下加入染料会增加工艺中染料与纤维的相遇时间（即染色时间），也可提高纤维束的染色均匀度。

因此，较慢的消耗 SCF-CO_2 染浴，能得到更好的染色均匀度。完整的
15 染色循环使染料的吸收率达到约 99%，在 1 到 6 gpm/lb 的纱速下逆流时，2 (I) 比 2.5 (O)，使加热时间增加 30 分钟（在 130°C 下运行）。尽管申请人不希望受任何具体的操作原理的限制，但显而易见温度增加的速率和染色温度影响染色的均匀度。在较低的温度增加速率下（从约 40°C 开始到约 130°C ），有利于染料在建立吸附平衡以前更均匀的吸收。

20 作为延长加热时间的结果，同上述实施方案相比，染色循环时间增加了，也将有利于染色的均匀度。此外，更高的染色温度（例如 130°C 或更高）将增加染料从被染色的疏水纺织纤维束内和外迁移/扩散至其中间。用吸收速率或吸收量的观点，即“动力学的或热力学的”术语来表示，染色也将是均匀的。

25 已观察到在染色温度为 $t=130^\circ\text{C}$ 时深层染色和染料黑斑和条纹较少产生，这一温度远高于疏水纺织纤维在 SCF-CO_2 中的 T_g 温度。此外，当根据

本发明使用的温度曲线时，染色机器几乎是完全清洁的，即当染色过程完成后，机器内只有很少的染料残余物。染色纤维束均匀度的提高可考虑使用较低的流速（例如，1到6 GPM/lb 的纱，相对于上述工艺的 20 GPM/lb 的纱），这与机器耗费的经济效益相关。因此通过使用本文描述的温度曲线，
5 可充分降低与工业规模 SCF-CO₂ 染色机器的生产相关的成本。

表 4 —— 图 1 和 2 中图标符号

项目 No.	名称
10	超临界 CO ₂ 染色系统
12	CO ₂ 供气瓶
14	管线部分
16	压力调节阀
18	压力指示计
20	压力警报器
22	减压阀
24	针阀
26	冷凝器(Sell-in-Tube 热交换器)
28	冷却器
30	涡轮流量计
32	温度部件(指示计)
34	系统加压泵(正排量)
36	压力控制阀
38	静态混合器
40	电子预热器
42	温度警报器
44	超-温开关
46	针阀
50	共溶剂泵(正排量)
52	针阀
54	针阀
56	单向阀
58	防爆膜
60	温度部件(指示计)
62	温度控制器
64	针阀

66	针阀
68	单向阀
70	染料加料容器
71	染料加料容器夹套
72	温度部件(指示计)
74	温度警报器
76	温度控制器
78	控制阀(温度-控制的)
80	控制阀(温度-控制的)
82	控制阀(温度-控制的)
84	控制阀(温度-控制的)
86	防爆膜
88	压力指示计
90	压力警报器
91	管线部分
92	球阀(2-通)
93	球阀
94	球阀(2-通)
96	视镜
98	循环泵(离心的)
100	防爆膜
102	球阀(2-通)
104	球阀(2-通)
106	染色容器
107	染色容器夹套
108	管线部分
109	针阀
110	压力指示计
114	球阀(2-通)
116	球阀(2-通)
118	Coriolis 流量计
120	球阀(3-通)
122	温度部件(指示计)
124	温度警报器
126	温度控制器
128	压力指示计
130	压力警报器
132	控制阀(控制温度的)
134	控制阀(控制温度的)

136	控制阀(控制温度的)
138	控制阀(控制温度的)
140	防爆膜
142	针阀
144	针阀
146	管线部分
148	针阀
150	温度部件(指示计)
152	针阀
154	压力控制阀
156	分离器
158	压力指示计
160	压力警报器
162	温度部件(指示计)
164	防爆膜
166	压力控制阀
168	针阀
170	针阀
172	过滤器
174	过滤器
176	减压阀
178	单向阀
180	管线部分
182	单向阀
184	管线部分

可以理解，本发明中的各种细节可在不背离本发明范围的条件下改变。更进一步，前面的描述仅仅是为说明本发明，而不是为了限制由权利要求

5 定义的本发明。

说明书附图

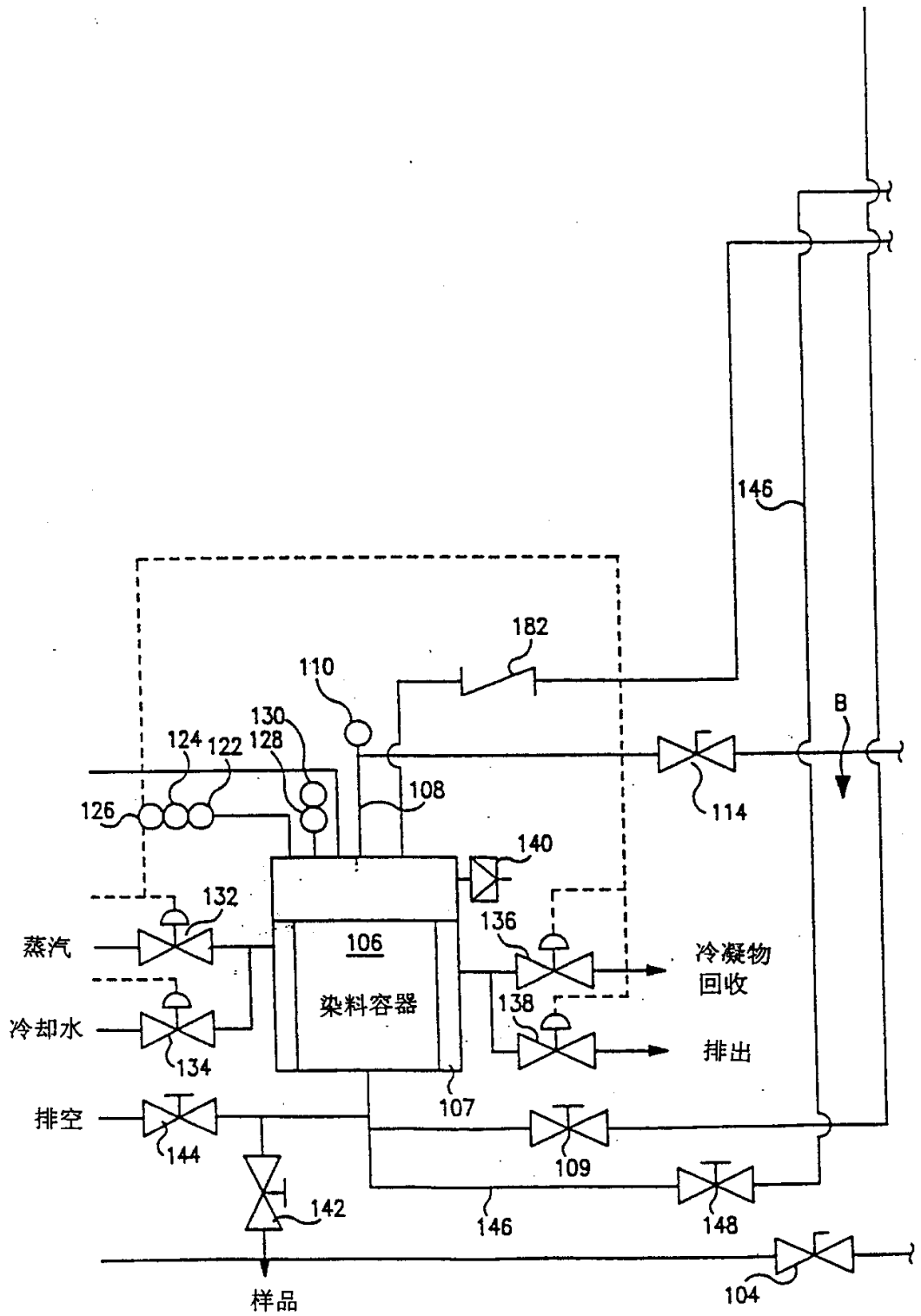


图 1A

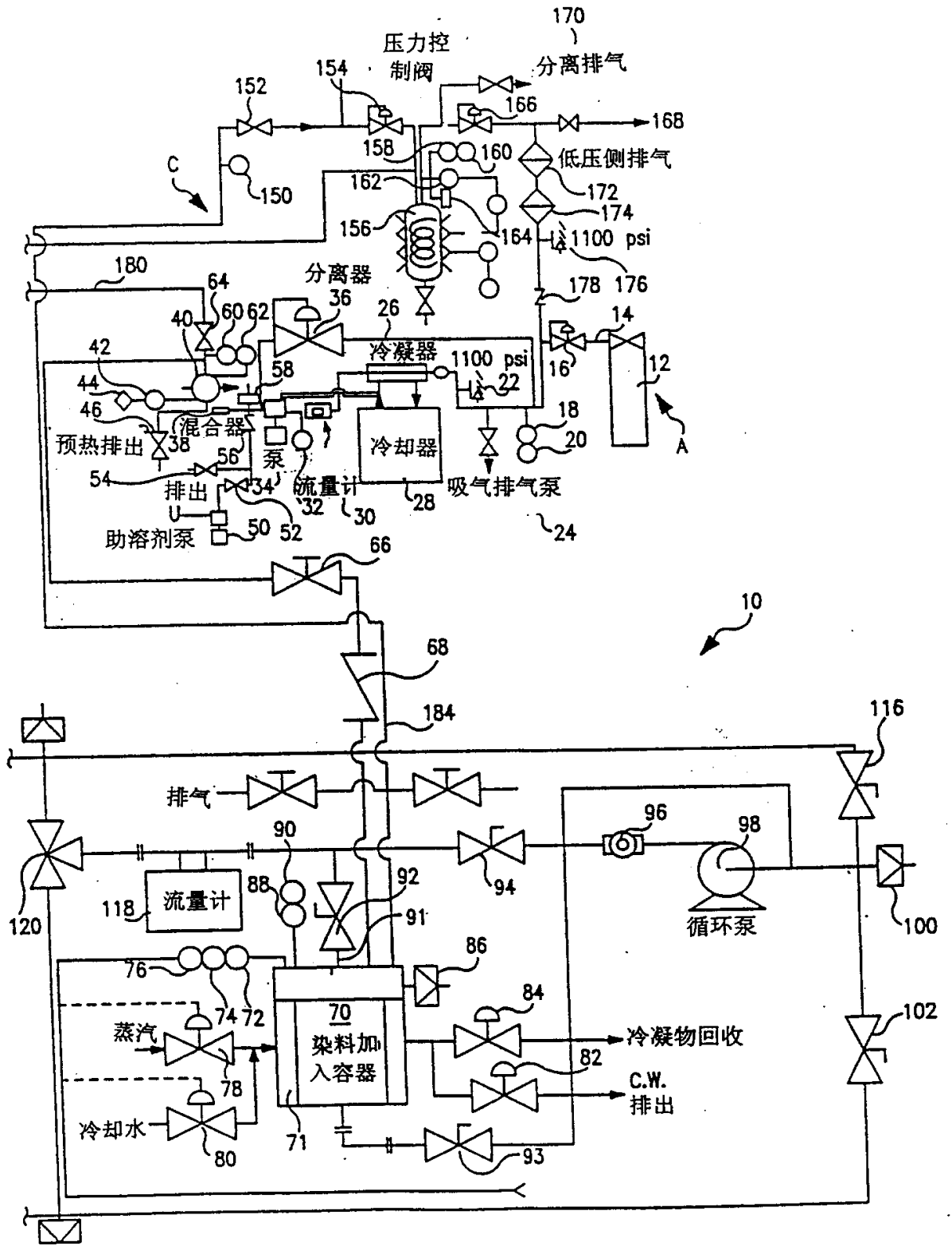


图 1B

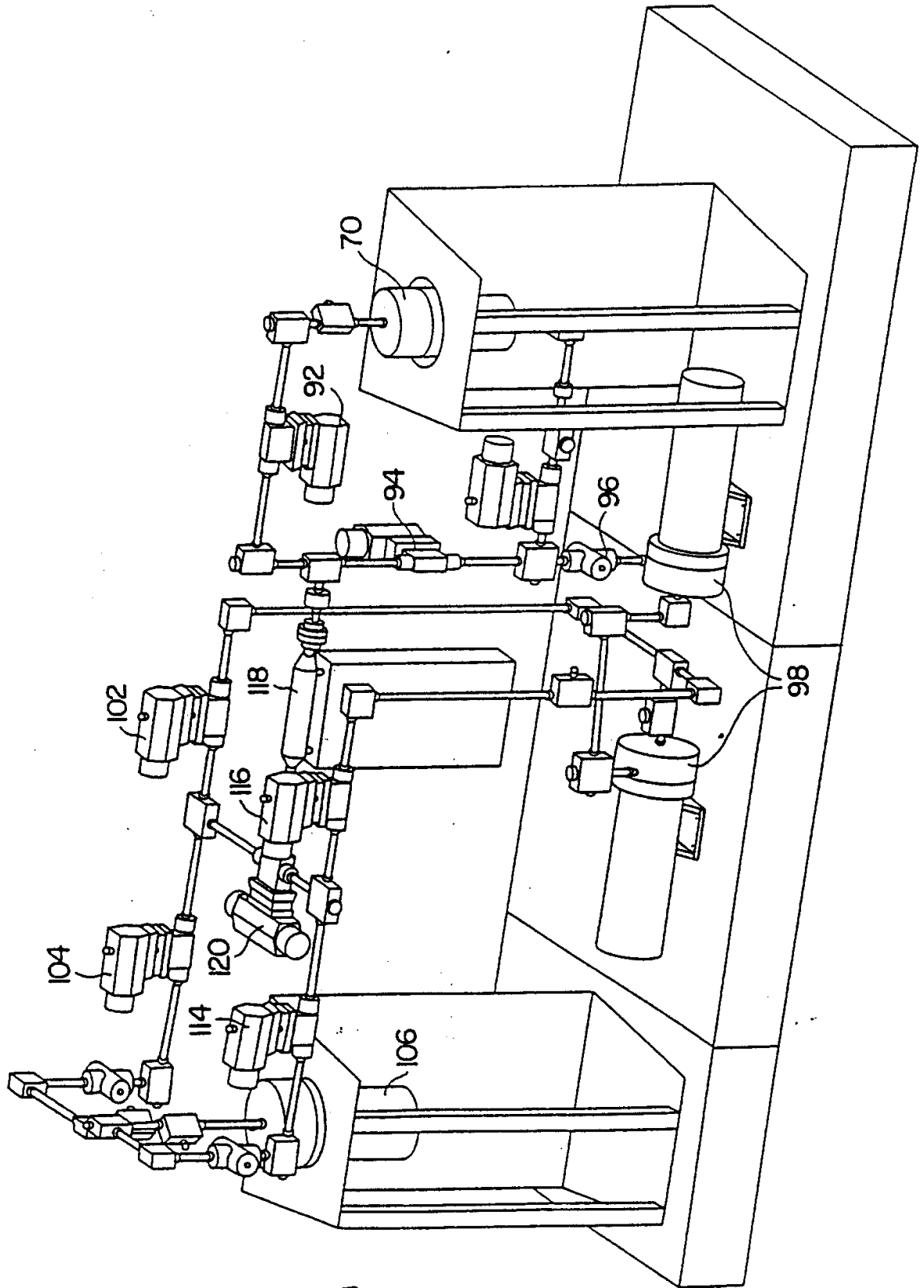


图 2

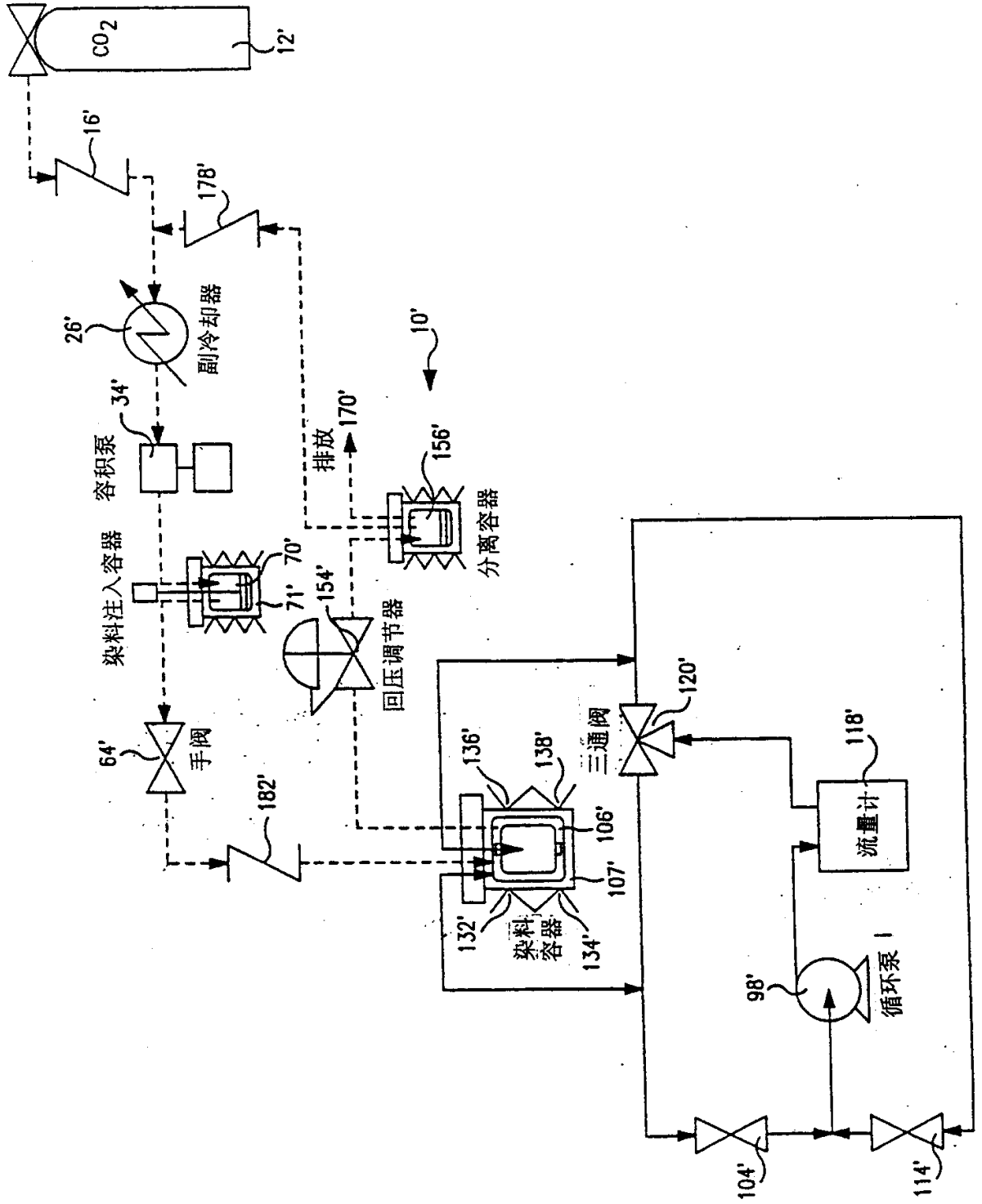


图 3

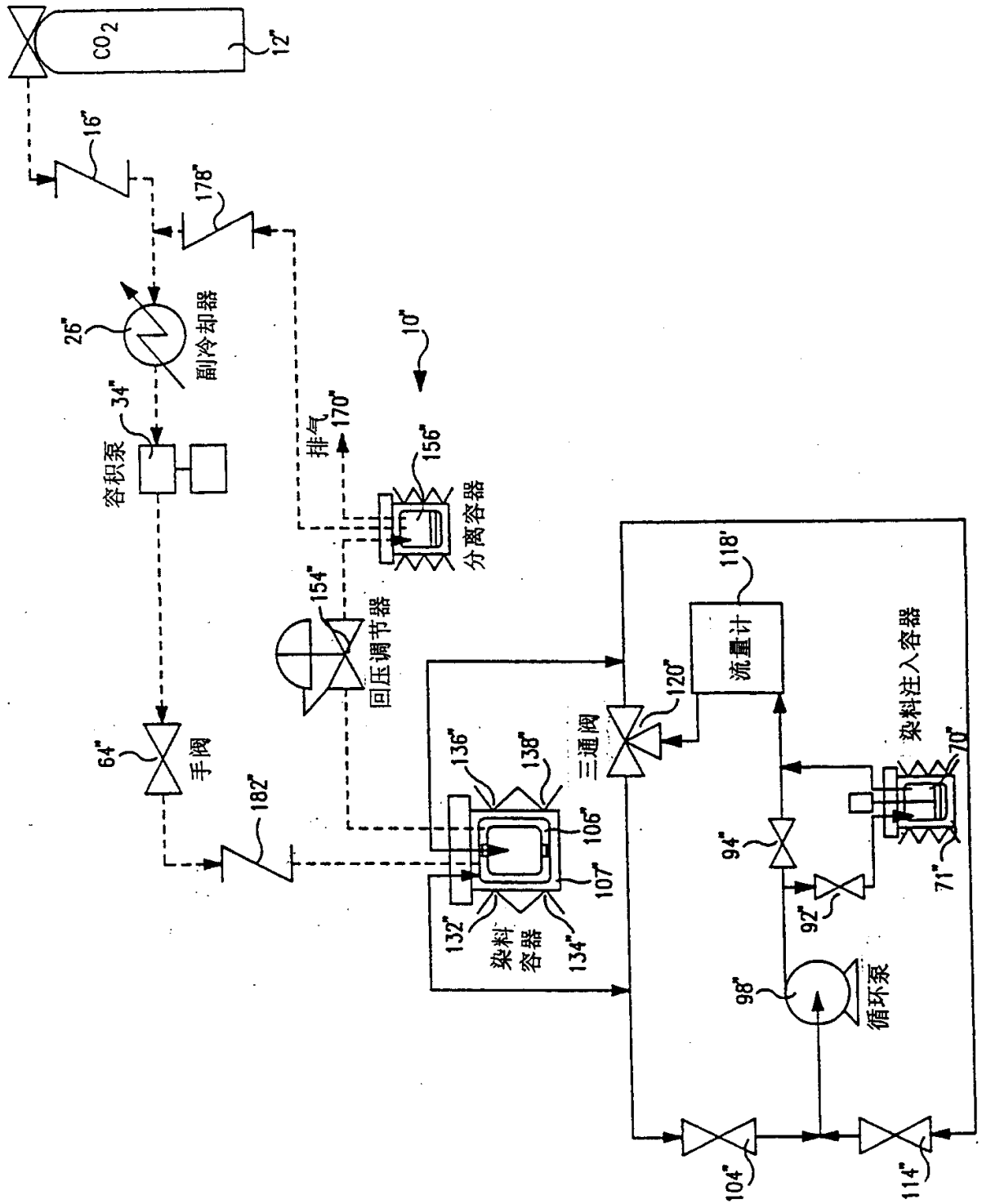


图 4

染料在超临界 CO₂ 中的溶解度曲线

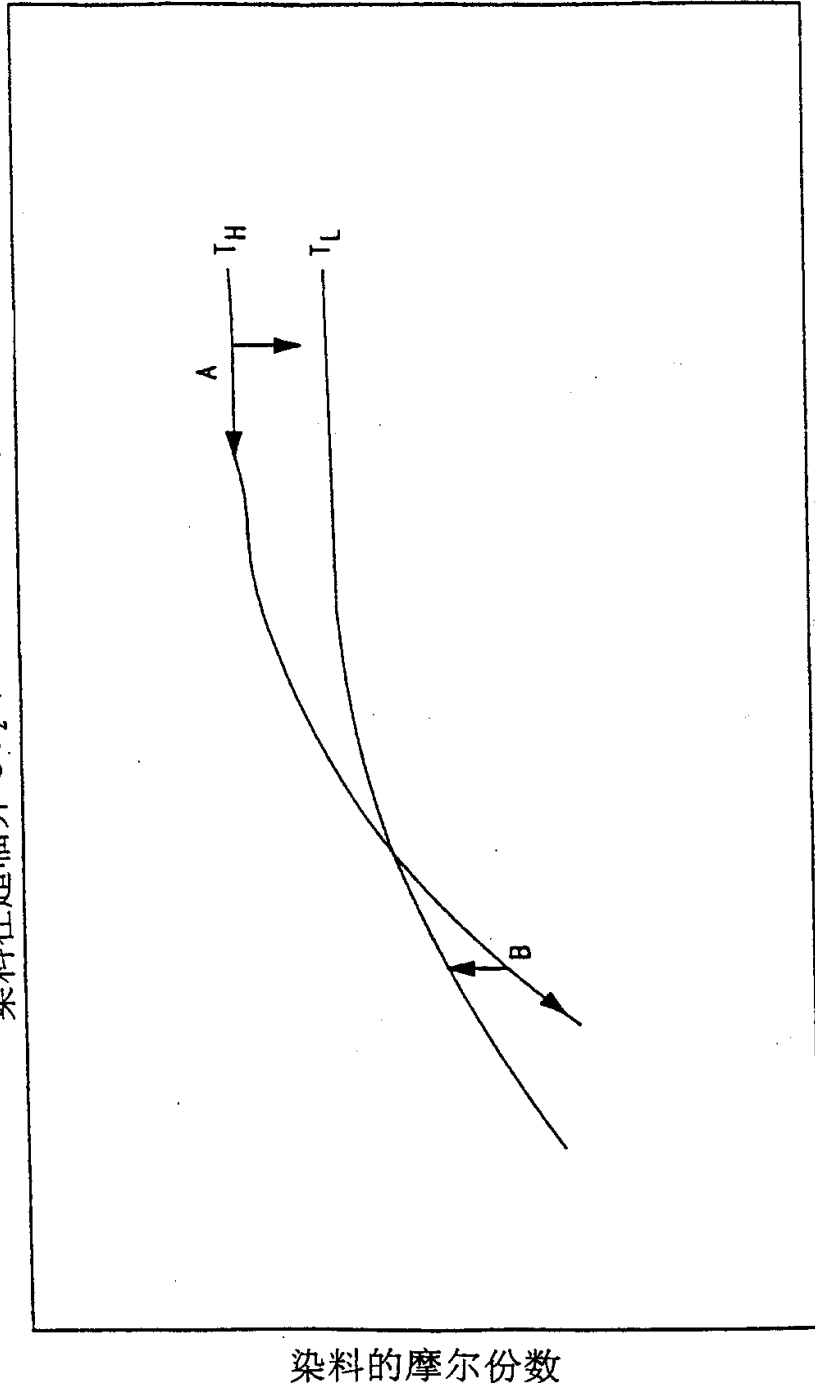


图 5

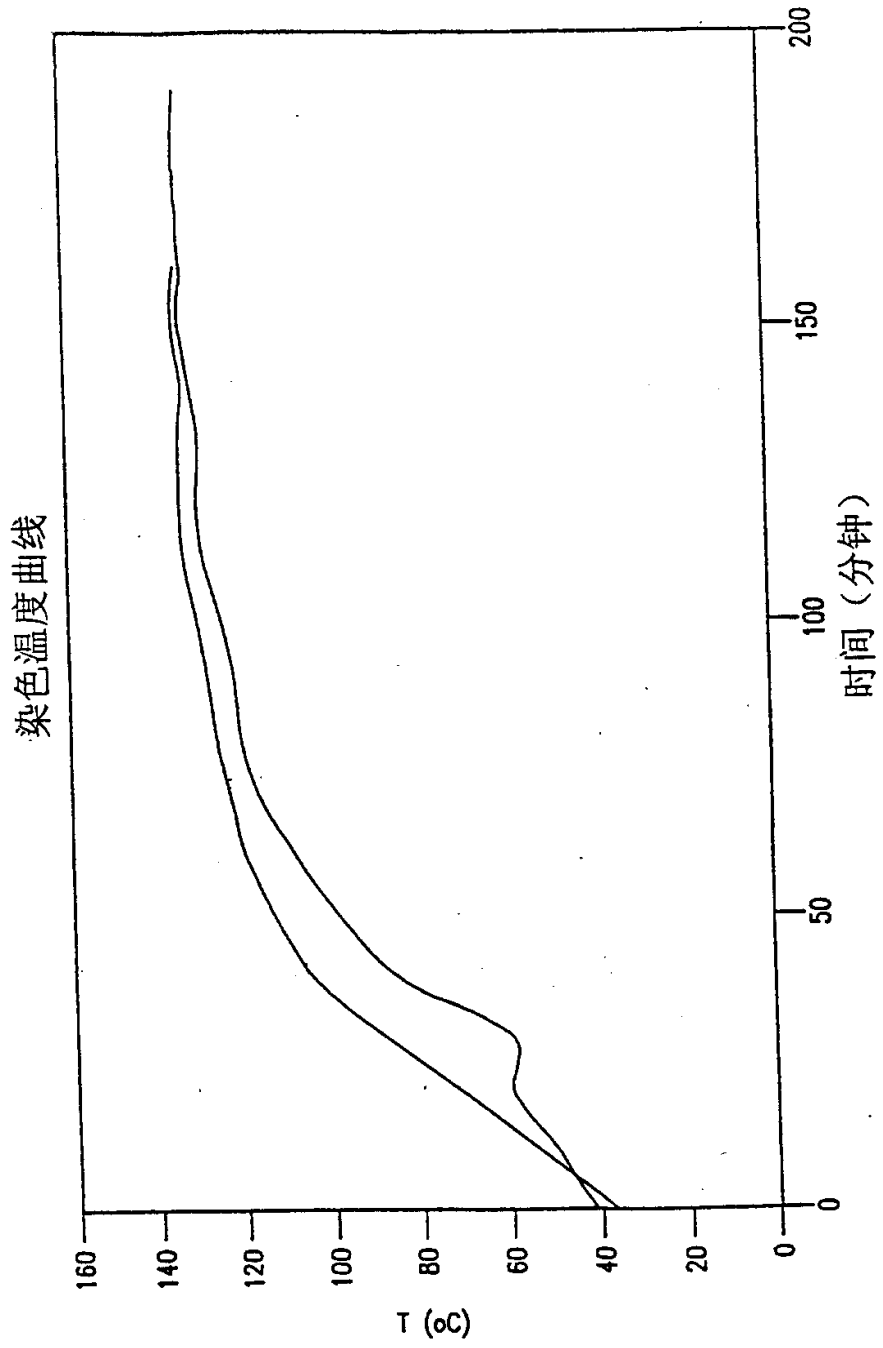


图 6

根据条约第 19 条修改的声明

依据 1999 年 9 月 28 日寄出的国际检索报告，申请人修改了权利要求使之与相应的美国申请所允许的相一致，其中：权利要求 1、7、10、11、13、15、19、25、26、28、30、34、38、45 和 47 已被修改，权利要求 14、29、42-44、和 46 已被删除，权利要求 51-55 为增加。

权利要求书
按照条约第19条的修改

1、在 SCF-CO₂ 中用染色剂染色疏水纺织纤维的工艺，该工艺包括以下步骤：

5 (a) 根据染色剂在 SCF-CO₂ 中的溶解度曲线选择一种染色剂，其中所选的染色剂在第一个温度范围内相对易溶于 SCF-CO₂ 中，而在第二个温度范围内相对难溶于 SCF-CO₂ 或近临界流体 CO₂ 中，其中第一个温度范围高于第二个温度范围；

(b) 在 SCF 压力条件下，在 SCF-CO₂ 中加热疏水纺织纤维和染色剂使温度达到第一个温度范围，从而开始染色；和

10 (c) 在不排空 SCF-CO₂ 从而使 SCF-CO₂ 密度保持恒定的条件下，通过冷却工艺降温到第二个温度范围内的温度，以进行疏水纺织纤维染色。

2、根据权利要求 1 的工艺，其中，染色剂包括不含添加剂的压饼状固体颗粒。

3、如权利要求 1 的工艺，其中，第一温度范围包括约 60℃ 到约 200℃。

15 4、如权利要求 3 的工艺，其中，第一温度范围包括约 90℃ 到约 140℃。

5、根据权利要求 4 的工艺，其中，第一温度个范围包括约 100℃ 到约 130℃。

6、根据权利要求 1 的工艺，其中，第二个温度范围包括接近疏水纺织纤维的玻璃态转化温度的温度范围。

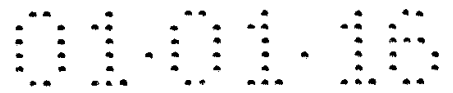
20 7、根据权利要求 1 的工艺，其中第二个温度范围包括在此温度下染色剂对疏水纺织纤维比对 SCF-CO₂ 有相对更高亲合度的温度范围。

8、如权利要求 1 的工艺，其中第二个温度范围包括约 30℃ 到约 80℃。

9、如权利要求 8 的工艺，其中第二个温度范围包括约 70℃ 到约 75℃。

10、根据权利要求 1 的工艺，还包括排空工艺步骤。

25 11、根据权利要求 10 的工艺，其中预定时间包括经过该时间后实现染色剂基本上完全从 SCF-CO₂ 中耗尽的时间。



12、根据权利要求 10 的工艺，其中工艺的排空是依一系列步骤逐步进行的。

13、根据权利要求 1 的工艺，进一步包括以下步骤：

5 (a) 在低于纤维的玻璃态转化温度的温度条件下，将染色剂加入到疏水纺织纤维中；和

(b) 在 SCF 压力条件下，根据温度曲线在 SCF-CO₂ 中加热疏水纺织纤维和染色剂使温度达到第一个温度范围内的温度，由此染料开始被吸收进入疏水纺织纤维，其被吸入速率低于不使用温度曲线时在第一个温度范围被吸入的速率。

10 14、根据权利要求 13 的工艺，其中温度分布曲线还包括温度以约 1°C/min 到约 1.5°C/min 的速率从约 40°C 升温到约 130°C 的温度范围内。

15、根据权利要求 1 的工艺，其中疏水纺织纤维包括聚酯。

16、根据权利要求 1 的的工艺，其中此工艺为分批染色工艺。

17、通过权利要求 1 的工艺生产出的被染色的纺织材料。

15 18、在 SCF-CO₂ 中用染色剂染色疏水纺织纤维的染色工艺，该工艺包括以下步骤：

(a) 根据染色剂在 SCF-CO₂ 中的溶解度曲线选择一种染色剂，其中所选染色剂在包括约 60°C 到约 200°C 的第一个温度范围内相对易溶于 SCF-CO₂ 中，而在包括约 30°C 到约 80°C 的第二个温度范围内相对难溶于 SCF-CO₂ 中，
20 第二个温度范围还包括在此范围染色剂对疏水纺织纤维比对 SCF-CO₂ 有相对更高亲合度的温度范围；

(b) 在 SCF 压力条件下，在 SCF-CO₂ 中加热疏水纺织纤维和染色剂使温度达到第一个温度范围内的温度，开始染色；和

(c) 在不排空 SCF-CO₂ 从而使 SCF-CO₂ 的密度保持不变的条件下，
25 通过冷却工艺到第二个温度范围进行疏水纺织纤维的染色。

19、根据权利要求 18 的工艺，其中染色剂包括不含添加剂的压饼状固

体颗粒。

20、如权利要求 15 的工艺，其中第一温度范围包括约 90℃到约 140℃。

21、如权利要求 20 的工艺，其中，第一个温度范围包括约 100℃到约 130℃。

5 22、根据权利要求 18 的工艺，其中第二个温度范围还包括接近疏水纺织纤维玻璃态转化温度的温度范围。

23、如权利要求 18 的工艺，其中第二温度范围包括约 70℃到约 75℃。

24、根据权利要求 18 的工艺，还包括排空工艺步骤。

10 25、根据权利要求 24 的工艺，其中预设时间包括经过此时间后达到染色剂基本上完全从 SCF-CO₂ 中耗尽的时间。

26、根据权利要求 24 的工艺，其中工艺的排空是按照一系列步骤逐步进行的。

27、根据权利要求 18 的工艺，进一步包括以下步骤：

15 (a) 在低于纤维的玻璃态转化温度的温度条件下，将染色剂加入到疏水纺织纤维中；和

(b) 在 SCF 压力条件下，根据温度曲线在 SCF-CO₂ 中加热疏水纺织纤维和染色剂使温度达到第一个温度范围内的温度，由此染料开始被吸收进入疏水纺织纤维，其吸入速率低于不使用温度曲线时在第一温度范围进行染色的吸入速率。

20 28、根据权利要求 27 的工艺，其中温度分布曲线还包括温度以约 1℃/min 到约 1.5℃/min 的速率从约 40℃升温到约 130℃。

29、根据权利要求 18 的工艺，其中的疏水纺织纤维包括聚酯。

30、根据权利要求 18 的工艺，其中，该工艺为分批染色工艺。

31、通过权利要求 18 的工艺生产出的被染色的纺织材料。

25 32、在 SCF-CO₂ 中用染色剂染色疏水纺织纤维的工艺，该工艺包括以下步骤：

(a) 根据染料在 SCF-CO₂ 中的溶解度曲线选择一种染色剂，其中所选染色剂在第一个密度范围内相对易溶于 SCF-CO₂ 中，而在第二个密度范围内相对难溶于 SCF-CO₂ 或近临界流体 CO₂ 中，该第二个密度范围包括比第一个密度范围低的密度范围；

5 (b) 在 SCF 压力条件下，通过加入 CO₂ 调节 SCF-CO₂ 的密度使密度达到第一个密度范围，从而开始用染色剂染色疏水纺织纤维；

(c) 在 SCF 压力条件下，在 SCF-CO₂ 中加热疏水纺织纤维和染色剂到染色温度，其中染色温度是根据染料在 SCF-CO₂ 中的溶解度曲线来确定的；

10 (d) 在不降低工艺的温度的条件下，通过排空 CO₂ 将 SCF-CO₂ 的密度降低到第二个密度范围内，进行疏水纺织纤维的染色。

33、根据权利要求 32 的工艺，其中染色剂包括不含添加剂的压饼状固体颗粒。

34、根据权利要求 32 的工艺，其中第一个密度范围包括约 0.4g/cm³ 到约 0.7g/cm³。

15 35、根据权利要求 34 的工艺，其中第一个密度范围内的密度包括约 0.62g/cm³。

36、根据权利要求 32 的工艺，其中第二个密度范围包括在此密度下染色剂对疏水纺织纤维具有比对 SCF-CO₂ 相对更高亲合度的密度范围。

20 37、根据权利要求 32 的工艺，其中第二个密度范围包括约 0.3g/cm³ 到约 0.5g/cm³。

38、根据权利要求 37 的工艺，其中第二个密度范围内的密度约为 0.45g/cm³。

39、根据权利要求 32 的工艺，其中 CO₂ 排空是按照一系列步骤逐步进行的。

25 40、根据权利要求 32 的工艺，还包括以下步骤：

(a) 在低于纤维的玻璃态转化温度的温度条件下，将染色剂加入到疏

水纺织纤维中；和

(b) 在 SCF 压力条件下，根据温度曲线在 SCF-CO₂ 中加热疏水纺织纤维和染色剂使温度达到染色温度，由此染料开始被吸收进入疏水纺织纤维，吸入速率低于不使用温度曲线时在染色温度下被吸入的速率。

5 41、根据权利要求 40 的工艺，其中温度分布曲线还包括温度以约 1°C/min 到约 1.5°C/min 的速率从约 40°C 增加到约 130°C。

42、根据权利要求 32 的工艺，其中疏水纺织纤维包括聚酯。

43、根据权利要求 32 的工艺，其中该工艺为分批染色工艺。

44、通过权利要求 32 的工艺生产出的被染色的纺织材料。

10 45、根据权利要求 10 的工艺，其中工艺的排空是以包括约 0.01 到约 1lb/min 的速度的连续可控降压的方式进行。

46、根据权利要求 24 的工艺，其中工艺的排空是以包括约 0.01 到约 1lb/min 的速度的连续可控降压的方式进行。

15 47、根据权利要求 32 的工艺，其中工艺的排空是以包括约 0.01 到约 1lb/min 的速度的连续可控降压的方式进行。

48、在 SCF-CO₂ 中用染色剂染色疏水纺织纤维的工艺，该工艺包括以下步骤：

20 (a) 根据染色剂在 SCF-CO₂ 中的溶解度曲线选择一种染色剂，其中所选的染色剂在第一个密度范围相对易溶于 SCF-CO₂ 中，而在第二个密度范围相对难溶于 SCF-CO₂ 或近临界流体 CO₂ 中，该第二个密度范围包括低于第一个密度范围的密度范围；

(b) 在 SCF 压力条件下，通过加入 CO₂ 调节 SCF-CO₂ 的密度使密度达到第一个密度范围，从而开始用染色剂染色疏水纺织纤维；

25 (c) 在 SCF 压力条件下，在 SCF-CO₂ 中加热疏水纺织纤维和染色剂使温度达到染色温度，其中的染色温度是根据染色剂在 SCF-CO₂ 中的溶解度曲线确定的；

(d) 通过从染色工艺中排出 CO_2 使 SCF-CO_2 密度降低到第二个密度范围内，同时根据染色剂在 SCF-CO_2 中的溶解度曲线降低染色温度到第二个温度范围，从而进行疏水纺织纤维的染色，其中与染色温度相比，染色剂在第二个温度范围内相对难相溶于 SCF-CO_2 中。

- 5 49、根据权利要求 48 的工艺，其中在第二个密度范围的密度包括约 0.3g/cm^3 到约 0.5g/cm^3 。