



**LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FI	Finnland	MR	Mauritanien
AU	Australien	FR	Frankreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GA	Gabon	NE	Niger
BE	Belgien	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GN	Guinea	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	GR	Griechenland	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	HU	Ungarn	PL	Polen
BR	Brasilien	IE	Irland	PT	Portugal
BY	Belarus	IT	Italien	RO	Rumänien
CA	Kanada	JP	Japan	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SD	Sudan
CG	Kongo	KR	Republik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SK	Slowakische Republik
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CN	China	LU	Luxemburg	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakci	LV	Lettland	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	MC	Monaco	UA	Ukraine
DE	Deutschland	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DK	Dänemark	ML	Mali	UZ	Usbekistan
ES	Spanien	MN	Mongolei	VN	Vietnam

5

**Verfahren zum Färben eines Substrates in einem  
überkritischen Fluid**

10 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Färben eines Substrates in einem überkritischen Fluid mit den Merkmalen des Oberbegriffs des Patentanspruchs 1.

Ein Verfahren mit den Merkmalen des Oberbegriffs des  
15 Patentanspruchs 1 ist aus der DE 39 06 724 A1 bekannt. Hierbei werden bei dem bekannten Verfahren textile Substrate in einem überkritischen Fluid gefärbt, wobei eine bevorzugte Ausführungsform dieses bekannten Verfahrens Farbstoffe einsetzt, die ausschließlich aus dem eigentli-  
20 chen Farbkörper bestehen und nicht die üblichen Zusätze, wie z.B. Stellmittel, Dispergatoren und/oder Emulgatoren, enthalten.

Das bekannte Verfahren weist jedoch den Nachteil auf, daß  
25 solche Farbstoffe, die lediglich den pulverigen Farbkörper enthalten und bei denen die zuvor genannten Zusätze (z.B. Stellmittel, Dispergatoren, Emulgatoren) fehlen, allenfalls im Labormaßstab handhabbar sind. Dies hängt damit zusammen, daß die zuvor genannten Zusätze verhindern, daß sich das  
30 Farbstoffpulver beispielsweise elektrostatisch auflädt, so daß ein derartig elektrostatisch aufgeladenes Farbstoffpulver, sobald das entsprechende Gebinde geöffnet wird, überall anhaftet und somit zu erheblichen Störungen und Fehlproduktionen in der Färberei führen kann.

35

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren der angegebenen Art zur Verfügung zu stellen, das

größtechnisch ohne die zuvor genannten Schwierigkeiten anwendbar ist.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Verfahren mit  
5 den kennzeichnenden Merkmalen des Patentanspruchs 1 gelöst.

Das erfindungsgemäße Verfahren beruht auf dem Grundgedanken, daß hier zunächst ein herkömmlicher, mit Zusätzen versehener und somit ein handelsüblicher Farbstoff ausgewählt  
10 wird, wobei dieser herkömmliche Farbstoff vor dem Färben des Substrates jedoch einer Trennung unterworfen wird, derart, daß bei der Trennung die Zusätze und der zusatzfreie Farbstoff (Farbkörper) jeweils separat anfallen. Der so von den Zusätzen befreite Farbstoff, bei dem es sich um den  
15 reinen Farbkörper handelt, wird bei dem erfindungsgemäßen Verfahren entweder direkt in dem für das Färben eingesetzte überkritische Fluid oder in einer anderen Flüssigkeit aufgenommen, so daß der in der anderen Flüssigkeit aufgenommene zusatzfreie Farbstoff später dann zum Färben des Substrates in dem überkritischen Fluid eingesetzt werden kann.  
20 Dies führt dazu, daß bei der anschließenden Färbung das zu färbende Substrate mit dem den reinen Farbkörper enthaltenden überkritischen Fluid durchströmt bzw. angeströmt wird.

25 Das erfindungsgemäße Verfahren weist eine Reihe von Vorteilen auf. So ist zunächst festzuhalten, daß man bei dem erfindungsgemäßen Verfahren jeden handelsüblichen Farbstoff einsetzen kann, da man vor der eigentlichen Färbung die zuvor beschriebene Auftrennung zwischen den Zusätzen und dem  
30 Farbstoff herbeiführt, so daß das erfindungsgemäße Verfahren nicht auf wenige, zur Zeit nur im Labormaßstab erhältliche zusatzfreie Farbstoffe eingeschränkt ist. Bedingt dadurch, daß das erfindungsgemäße Verfahren auf handelsübliche Farbstoffe zurückgreift, treten bei der Anwendung des  
35 erfindungsgemäßen Verfahrens nicht die Probleme auf, die eingangs beispielhaft in Verbindung mit den pulvrigen, zusatzfreien Farbstoffen beschrieben sind. Im einzelnen bedeutet dies, daß bei dem erfindungsgemäßen Verfahren keine

statische Aufladung des eingesetzten Farbstoffes auftritt, da hier entweder der zusatzfreie Farbstoff direkt in dem für die Färbung eingesetzten überkritischen Fluid oder in der anderen Flüssigkeit aufgenommen wird, so daß bei dem  
5 erfindungsgemäßen Verfahren kein unerwünschtes Verstauben von zusatzfreiem Farbstoffpulver auftreten kann, da ein zusatzfreies Farbstoffpulver nicht für die Atmosphäre frei zugänglich in Erscheinung tritt. Dies wiederum führt dazu, daß bei Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens der  
10 Produktionsablauf nicht gestört wird. Bedingt dadurch, daß für die Auftrennung des herkömmlichen Farbstoffes in Zusätze und zusatzfreiem Farbstoff (Farbkörper) ein relativ geringer apparativer Aufwand erforderlich ist, zeichnet sich das erfindungsgemäße Verfahren desweiteren durch eine  
15 hohe Wirtschaftlichkeit aus.

Eine erste Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens sieht vor, daß der zusatzfreie Farbstoff nach Abtrennung der Zusätze isoliert wird und der isolierte Farbstoff un-  
20 mittelbar in der anderen Flüssigkeit unter Ausbildung eines flüssig formierten, zusatzfreien Farbstoffes aufgenommen wird, so daß auch hierbei kein zusatzfreies Farbstoffpulver als Endprodukt anfällt und somit nicht die eingangs genannten Probleme (Verstauben, elektrostatische Aufladung) bei  
25 dieser Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens auftreten.

Abhängig von dem jeweils eingesetzten handelsüblichen Farbstoff richtet sich bei dem erfindungsgemäßen Verfahren die  
30 Auswahl der anderen Flüssigkeit, in der der zusatzfreie Farbstoff aufgenommen, d.h. vorzugsweise gelöst oder dispergiert, wird. Als andere Flüssigkeiten für zusatzfreie Farbstoffe kommen beispielsweise Wasser, Aceton, Alkohole ( $C_1$  bis  $C_4$  Alkohole) und/oder chlorierte Kohlenwasserstoffe  
35 jeweils allein oder in Mischung in Frage, wobei für zusatzfreie Dispersionsfarbstoffe insbesondere Aceton, Aceton-Wasser-Gemische (Mischungsverhältnis V:V etwa 9:1) oder ha-

logenierte Kohlenwasserstoffe (Chlorbenzol, Methylenchlorid) eingesetzt werden.

Um die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren erforderliche  
5 Trennung zwischen Zusätzen und Farbstoff durchzuführen, können grundsätzlich alle an sich bekannten Trennverfahren, wie beispielsweise Osmose, Membranfiltration, Chromatografie oder Ionenaustausch, angewendet werden.

10 Für spezielle Farbstoffe, wie beispielsweise Dispersionsfarbstoffe, besteht darüber hinaus noch die Möglichkeit, hier eine Aufschlammung in Wasser herzustellen, und anschließend die sich dabei bildende Dispersion, beispielsweise durch eine plötzliche Veränderung der Tempera-  
15 tur und/oder des pH-Wertes, zu brechen, so daß sich aus dem Dispersionsfarbstoff zusatzfreie Farbstoffagglomerate ausbilden, die dann entsprechend, beispielsweise durch Filtration und/oder durch Zentrifugieren, abgetrennt werden. Der so isolierte zusatzfreie Farbstoff wird entweder direkt in  
20 dem für das Färben eingesetzten überkritischen Fluid aufgenommen oder es wird durch Zusatz einer der zuvor genannten Flüssigkeiten der flüssig formierte, zusatzfreie Farbstoff hergestellt, der dann lagerfähig ist und zu einem späteren Zeitpunkt zum Färben verwendet wird.

25

Ebensogut können aus wäßrigen Lösungen von wasserlöslichen Farbstoffen, wie beispielsweise Reaktivfarbstoffen, Säurefarbstoffen oder Substantivfarbstoffen, die Zusätze  
dadurch entfernt werden, daß man den zusatzfreien Farbstoff  
30 (Farbkörper) durch Zusatz von Salzen aussalzt und den ausgesalzten Farbkörper direkt in den zuvor genannten Flüssigkeiten aufnimmt, um so dann einen lagerfähigen, flüssig formierten Farbstoff später bei der Färbung einzusetzen.

35 Eine besonders geeignete Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens sieht vor, daß die Trennung der Zusätze von dem zusatzfreien Farbstoff dadurch erfolgt, daß der herkömmliche, die Zusätze enthaltene Farbstoff extrahiert

wird. Abhängig von dem jeweils eingesetzten herkömmlichen Farbstoff, dem chemischen Aufbau der darin enthaltenen Zusätze und dem chemischen Aufbau des Farbkörpers richtet sich bei dieser Extraktion die Auswahl des für die Extraktion eingesetzten Fluids.

Grundsätzlich kann bei der Extraktion das Fluid derart ausgewählt werden, daß aus dem herkömmlichen Farbstoff entweder die Zusätze oder der zusatzfreie Farbstoff (Farbkörper) herausgelöst wird, was dann zur Folge hat, daß sich entweder die Zusätze im Extrakt befinden und der Farbkörper als Extraktionsrückstand verbleibt oder der Farbkörper im Extrakt gelöst ist und sich die Zusätze im Extraktionsrückstand befinden.

Eine erste Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens sieht vor, daß bei der Extraktion ein solches Fluid ausgewählt wird, das die Zusätze aus dem eingesetzten herkömmlichen Farbstoff löst. Hierbei fällt somit der reine Farbkörper als Extraktionsrückstand an, wobei sich diese Verfahrensweise insbesondere dann anbietet, wenn der so abgetrennte zusatzfreie Farbstoff unmittelbar im Anschluß an die Extraktion zum Färben des Substrates in dem hierfür eingesetzten überkritischen Fluid aufgenommen wird.

Eine bevorzugte Weiterbildung der zuvor beschriebenen Ausführungsvariante des erfindungsgemäßen Verfahrens sieht vor, daß die Zusätze aus dem herkömmlichen Farbstoff mit einem solchen Fluid extrahiert werden, das zum Färben des Substrates anschließend eingesetzt wird. Diese Verfahrensvariante des erfindungsgemäßen Verfahrens weist dann den zusätzlichen Vorteil auf, daß bedingt durch die Identität der Fluida auf die Bevorratung von weiteren Fluida verzichtet werden kann. Auch können Reste des bei der Extraktion der Zusätze eingesetzten Fluids, die ggf. nach der Extraktion des herkömmlichen Farbstoffes in dem dann anfallenden Extraktionsrückstand, d.h. somit in dem zusatzfreien Farbstoff, verbleiben, die sich hieran anschließende Färbung

nicht stören. Bei dieser Verfahrensweise des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es nicht unbedingt zwingend erforderlich, daß die Extraktion mit dem Fluid im überkritischen Zustand durchgeführt wird, wie dies später für das Färben des Substrates erforderlich ist. Hierbei kann ebenso die Extraktion der Zusätze mit dem Fluid im nicht überkritischen Zustand durchgeführt werden, da eine Reihe von Zusätzen in einem nicht überkritischen Fluid gut löslich sind, während der zusatzfreie Farbstoff hingegen erst in dem selben Fluid im überkritischem Zustand löslich wird. Dies erlaubt eine besonders wirksame und schnelle Auftrennung des herkömmlichen Farbstoffes in Zusätze und zusatzfreien Farbstoff, der dann als Rückstand anfällt, während sich die Zusätze in dem eingesetzten Fluid befinden.

15

Um die bei der zuvor beschriebenen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens in dem Fluid befindliche Zusätze zu entfernen, sieht eine Weiterbildung des erfindungsgemäßen Verfahrens vor, daß das mit den Zusätzen beladene Fluid über einen Ad- und/oder Absorptionsmittel geführt wird. Hierfür werden dann solche Ad- bzw. Absorptionsmittel eingesetzt, die die in dem Fluid enthaltenen Zusätze, wie beispielsweise Stellmittel, Öle, Dispergiermittel, Emulgiermittel o. dgl., einfach und unproblematisch entfernen, wobei bevorzugte Ad- bzw. Absorptionsmittel Kieselgel, Kieselgur, Aluminiumoxid und/oder Aktivkohle sind.

Desweiteren besteht zur Entfernung der Zusätze aus dem Fluid die Möglichkeit, nach Durchführung der Extraktion der Zusätze die in dem Fluid befindlichen Zusätze durch eine Druck-, Temperatur- und/oder Volumenveränderung des Fluids das Lösevermögen des Fluids für die Zusätze derart zu verändern, daß die Zusätze aus dem Fluid ausfallen. Diese Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens wird insbesondere immer dann angewendet, wenn für die Extraktion der Zusätze ein überkritisches Fluid eingesetzt wird, da durch die zuvor beschriebenen Veränderungen dann das überkritische Fluid vorzugsweise in seinen nicht kritischen Zustand über-

führt wird und somit eine leichte Trennung zwischen Fluid und Zusätzen erfolgen kann, da durch eine Temperatur- und/oder Druckabsenkung und/oder eine Volumenvergrößerung in der Regel ein gasförmiges Fluid sowie die festen  
5 und/oder flüssigen, aus dem herkömmlichen Farbstoff extrahierten Zusätze anfallen.

Eine andere Ausführungsvariante des erfindungsgemäßen Verfahrens beruht darauf, daß für die Extraktion ein sol-  
10 ches Fluid ausgewählt wird, das aus dem herkömmlichen Farbstoff nicht, wie vorstehend beschrieben, die Zusätze sondern den zusatzfreien Farbstoff löst. Hierbei fällt somit der zusatzfreie Farbstoff im Extrakt an, so daß ein derartiger Farbstoff besonders leicht isoliert und in einer an-  
15 deren Flüssigkeit aufgenommen werden kann oder direkt als flüssig formierter, zusatzfreier Farbstoff gelagert wird, so daß ein derartiger flüssiger und zusatzfreier Farbstoff dann beim späteren Färben keine Probleme, beispielsweise kein unerwünschtes Verstauben, bereitet.

20 Eine besonders geeignete Weiterbildung der zuvor beschriebenen Ausführungsvariante des erfindungsgemäßen Verfahrens, bei dem zur Extraktion des zusatzfreien Farbstoffes ein Fluid ausgewählt wird, das den zusatzfreien Farbstoff löst,  
25 sieht vor, daß hier als Fluid ein organisches Lösungsmittel verwendet wird. Der nach der Extraktion in dem organischen Lösungsmittel enthaltende zusatzfreie Farbstoff kann dann als flüssig formierter, zusatzfreier Farbstoff gelagert werden oder dadurch isoliert werden, daß das eingesetzte  
30 organische Lösungsmittel verdampft wird, so daß der reine Farbkörper fest anfällt. Dieser reine, zusatzfreie Farbkörper wird dann entweder direkt in dem für das Färben eingesetzten überkritischen Fluid aufgenommen oder zur späteren Verwendung in einer anderen Flüssigkeit unter Ausbildung  
35 eines zusatzfreien flüssigen Farbstoffes gelöst und/oder dispergiert.

Bei einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird ebenfalls der zusatzfreie Farbstoff durch ein organisches Lösungsmittel, das den zusatzfreien Farbstoff löst, extrahiert. Abweichend zu der zuvor beschriebenen Ausführungsvariante wird dabei jedoch der zusatzfreie Farbstoff aus dem organischen Lösungsmittel dadurch isoliert, daß der zusatzfreie Farbstoff an einem Absorber bzw. Adsorber ab- und/oder adsorbiert wird. Der so ab- bzw. adsorbierte reine Farbkörper kann dann direkt dem bei der Färbung eingesetzten überkritischen Fluid oder der anderen Flüssigkeit zugesetzt werden, wobei der Absorber bzw. Adsorber wiedergewonnen wird.

Eine andere, besonders geeignete Ausführungsvariante des erfindungsgemäßen Verfahrens sieht vor, daß die Extraktion des herkömmlichen Farbstoffes mit einem Fluid im überkritischen Zustand durchgeführt wird. Hierbei weist diese Ausführungsvariante des erfindungsgemäßen Verfahrens den Vorteil auf, daß die Extraktion und somit die Trennung in Zusätze und Farbstoff innerhalb von sehr kurzen Zeiten abläuft, was darauf zurückgeführt wird, daß ein überkritisches Fluid aufgrund seiner relativ niedrigen, mit entsprechenden Gasen vergleichbaren Viskosität den zu extrahierenden herkömmlichen Farbstoff sehr gut durchdringt, was abhängig von dem eingesetzten Fluid zu einem ausgezeichneten und schnellen Lösen der Zusätze oder des zusatzfreien Farbstoffes führt. Darüber hinaus weist ein derartiges überkritisches Fluid noch den Vorteil auf, daß es besonders einfach und schnell durch eine Temperaturerhöhung, Volumenvergrößerung oder Druckabsenkung in das entsprechende Gas überführbar ist, so daß dann je nach Auswahl des eingesetzten überkritischen Fluids der extrahierte, zusatzfreie Farbstoff oder die Zusätze fest bzw. flüssig anfallen, während das gasförmige Fluid aufgefangen und erneut verwendet werden kann.

Die Auswahl des bei dem erfindungsgemäßen Verfahren jeweils zur Extraktion eingesetzten überkritischen Fluids richtet

sich danach, ob man die Zusätze oder den zusatzfreien Farbstoff (Farbkörper) extrahieren will. Sollen beispielsweise mit dem überkritischen Fluid polare Zusätze, wie z.B. ionische Dispergier- bzw. Emulgiermittel, extrahiert werden, so wählt man hierfür vorzugsweise polare überkritische Fluida, wie beispielsweise Ammoniak, Fluor-Chlor-Alkane oder Mischungen von Ammoniak und/oder Fluor-Chlor-Alkane mit nicht polaren überkritischen Fluida, wie beispielsweise Alkane, Kohlendioxid und/oder Kohlenmonoxid, aus. Soll hingegen gegen ein unpolares, zusatzfreier Farbstoff (Farbkörper) mit dem überkritischen Fluid extrahiert werden, so werden als überkritisches Extraktionsfluid Alkane, insbesondere Ethan, Propan oder Pentan, Kohlendioxid und/oder Kohlenmonoxid jeweils allein oder in Mischung eingesetzt.

15

Eine besonders vorteilhafte Weiterbildung der zuvor beschriebenen Verfahrensweise, bei der man den herkömmlichen Farbstoff mit einem Fluid und vorzugsweise einem überkritischen Fluid extrahiert, sieht vor, daß man dem Fluid bzw. dem überkritischen Fluid bei der Extraktion einen Moderator zusetzt. Dieser Moderator gestattet es, das Löseverhalten des Fluids bzw. des überkritischen Fluids auf den jeweils zu extrahierenden Bestandteil (Zusätze oder zusatzfreier Farbstoff) des herkömmlichen Farbstoffes abzustimmen, so daß besonders schnelle Extraktionszeiten resultieren. Als Moderatoren kommen dabei insbesondere polare Verbindungen, wie vorzugsweise Wasser, Alkohole und/oder Salze, in Frage. Die Konzentration dieser Moderatoren variiert zwischen etwa 1 Vol.% und etwa 10 Vol.%, vorzugsweise zwischen etwa 2 Vol.% und etwa 5 Vol.%, bezogen auf das Volumen des jeweils verwendeten Fluids bzw. des eingesetzten überkritischen Fluids oder des Fluidgemisches bzw. des überkritischen Fluidgemisches.

35 Wie bereits vorstehend erwähnt ist, kann bei Verwendung von überkritischen Fluida zur Extraktion von herkömmlichen Farbstoffen der im Extrakt anfallenden Farbstoffbestandteil (Zusätze oder zusatzfreier Farbstoff) dadurch besonders

einfach isoliert werden, daß eine Temperaturerhöhung, Druckverminderung und/oder Volumenvergrößerung herbeigeführt wird. Hierbei fallen dann die im Extrakt enthaltenden flüssigen oder festen Bestandteile (Zusätze oder zusatzfreier Farbstoff) an, während das eingesetzte überkritische Fluid als Gas entweicht, das entsprechend aufgefangen und ggf. wiederverwendet wird. Wird hingegen bei dem erfindungsgemäßen Verfahren der herkömmliche Farbstoff mit anderen, nicht überkritischen Fluida extrahiert, so bietet es sich an, hier die im Extrakt nach der Extraktion vorhandenen Farbstoffbestandteile (Zusätze oder zusatzfreier Farbstoff) durch eine Phasentrennung, flüssig-flüssig-Extraktion, eine Ad- und/oder Absorption und/oder Filtration zu entfernen, so daß man das an Zusätzen bzw. an zusatzfreiem Farbstoff freie Fluid dann zur weiteren Extraktion wiederverwenden kann.

Die Temperatur, die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren während der Extraktion angewendet wird, richtet sich allgemein gesprochen nach dem jeweils eingesetzten Fluid. Üblicherweise variiert die Extraktionstemperatur zwischen 10 °C und 240 °C, vorzugsweise zwischen 30 °C und 180 °C.

Wird beispielsweise bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Auftrennung des herkömmlichen Farbstoffes bei der Extraktion mit einem überkritischen Fluid gearbeitet, liegt die Extraktionstemperatur bei der Verwendung von Ethan als Extraktionsfluid oberhalb von 35 °C, während der entsprechende Druck über 50 bar liegt. Bei Einsatz des überkritischen Fluids Propan liegt die Extraktionstemperatur oberhalb von 100 °C und der Druck bei der Extraktion über 42 bar, während mit überkritischem Pentan bei einer Temperatur oberhalb von 197 °C und einem Druck oberhalb von 34 bar, mit überkritischem Trifluor-Chlor-Ethan bei einer Temperatur oberhalb von 29 °C und einem Druck oberhalb von 38 bar, mit überkritischem Ethylen bei einer Temperatur oberhalb von 9 °C und einem Druck oberhalb von 50 bar, mit überkritischem Ammoniak bei einer Temperatur oberhalb von 132 °C

und einem Druck oberhalb von 120 bar, mit überkritischem Kohlendioxid bei einer Temperatur oberhalb von 32 °C und einem Druck oberhalb von 74 bar der handelsübliche Farbstoff extrahiert wird.

5

Auch die Extraktionszeit richtet sich bei dem erfindungsgemäßen Verfahren nach dem jeweils aufzutrennenden herkömmlichen Farbstoff sowie dem eingesetzte Fluid. Üblicherweise variiert die Extraktionszeit zwischen 2 Minuten und 20 Minuten, vorzugsweise zwischen 5 Minuten und 15 Minuten.

Wie bereits vorstehend erwähnt ist, kann bei dem erfindungsgemäßen Verfahren jeder herkömmliche Farbstoff eingesetzt werden. Besonders geeignet ist es jedoch, wenn man als herkömmlichen Farbstoff einen Dispersionsfarbstoff auswählt, da bei Dispersionsfarbstoffen eine besonders einfache Auftrennung des herkömmlichen Farbstoffes in Zusätze und zusatzfreie Farbstoffe (Farbkörper), insbesondere auch durch Extraktion, möglich ist. Dies hängt damit zusammen, daß derartige Dispersionsfarbstoffe in der Regel mit ionischen Dispergatoren/Emulgatoren als Zusätze versetzt sind, während der eigentliche zusatzfreie Farbstoff (Farbkörper) unpolar ist.

25

Bezüglich der Substrate, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren gefärbt werden, ist festzuhalten, daß das erfindungsgemäße Verfahren insbesondere auch zum Färben von textilen Substraten geeignet ist. Hierbei können solche textilen Substrate vorzugsweise eingesetzt werden, die mit Dispersionsfarbstoffen färbbar sind, wie insbesondere Textilien, die Polyesterfasern (Polyethylenterephthalat), aliphatische oder aromatische Polyamidfasern (Kevlar, Nomex, Polyamid6, Polyamid6.6) Polyimid-fasern, Polyalkylenfasern, insbesondere Polyethylen-Fasern oder Polypropylen-Fasern, enthalten oder aus diesen Fasern bestehen.

35

Überraschend konnte festgestellt werden, daß nach dem erfindungsgemäßen Verfahren insbesondere textile Substrate, wie vorzugsweise Garne, Stickgarne, Nähgarne, Flächengebilde oder konfektionierte textile Teile, einwandfrei innerhalb von kürzester Zeit gefärbt werden können.

Unter den Begriff Zusätze im Sinne der vorliegenden Anmeldung werden alle Stoffe verstanden, die in einem herkömmlichen Farbstoff vorhanden sind und die in ihrer chemischen Zusammensetzung von dem eigentlichen Farbstoff, d.h. dem Farbkörper, abweichen. Insbesondere fallen unter diesen Begriff Stellmittel, Öle, Dispergatoren und Emulgatoren.

Der Begriff Farbstoff umfaßt in der vorliegenden Anmeldung nicht nur einen einzelnen Farbstoff sondern auch eine Mischung von Farbstoffen, wobei eine derartige Mischung von Farbstoffen, die in der Regel aus drei bis zwölf Farbstoffen besteht, üblicherweise in der Praxis zum Färben eingesetzt wird.

Vorteilhafte Weiterbildungen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind in den Unteransprüchen angegeben.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird nachfolgend anhand eines Ausführungsbeispiels in Verbindung mit der Zeichnung näher erläutert. Hierbei zeigt die einzige Figur der Zeichnung eine schematische Ansicht einer Apparatur zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens.

Die in der Zeichnung schematisch abgebildete Apparatur weist einen Autoklaven 2 zur Aufnahme des zu färbenden textilen Substrates auf, wobei der Autoklave 2 über eine Ringleitung 6 mit einer Zirkulationspumpe 4 verbunden ist, so daß über die Pumpe 4 das beim Färben eingesetzte überkritische Fluid gefördert wird und somit das in dem Autoklaven angeordnete textile Substrat von dem überkritischen Fluid angeströmt bzw. durchströmt wird.

In einer Bypassleitung 7 zur Ringleitung 6 ist ein weiterer Autoklave 1 vorgesehen, wobei der weitere Autoklave zur Aufnahme des beim Färben verwendeten Farbstoffes bzw. Farbstoffgemisches dient. In einer weiteren Bypassleitung 8 bzw. 9 zur Ringleitung 6 befindet sich ein Expansionsautoklave 3. Desweiteren weist die Apparatur Ventile 11 bis 18 auf, die in den entsprechenden Leitungen 5 bis 10 angeordnet sind.

30 g eines herkömmlichen Dispersionsfarbstoffes, der mit Zusätzen versehen war, wurde in dem weiteren Autoklaven 1 angeordnet. Über die Leitung 5 und das geöffnete Ventil 17 wurde aus einem nicht gezeigten Reservoir Kohlendioxid bei einer Temperatur von 45 °C und einem Druck von 90 bar eingespeist, wobei das überkritische Kohlendioxid mit 2 Vol.-% Wasser versetzt war. Dieses überkritische Kohlendioxid wurde zunächst für 5 Minuten über die geöffneten Ventile 14 und 13 und die Leitungen 7 und 6 derart zirkulieren gelassen, daß das überkritische und mit Wasser versetzte Kohlendioxid den in dem weiteren Autoklaven 1 angeordneten Farbstoff extrahierte. Zu diesem Zeitpunkt waren die Ventile 11, 12, 15, 16, 17 und 18 geschlossen.

Nach Ablauf der Extraktionszeit von fünf Minuten wurde das Ventil 15 geöffnet, was dazu führte, daß das überkritische Kohlendioxid in das Expansionsgefäß 3 expandierte. Hiernach wurde das Ventil 15 geschlossen. Bei der Expansion fiel am Boden des Expansionsgefäßes 3 eine milchige Flüssigkeit an, die neben Wasser die aus dem Farbstoff extrahierten Zusätze enthielt. Diese milchige Flüssigkeit wurde über das als Schleuse ausgebildete Ventil 18 abgelassen. Nachdem das Ventil 18 geschlossen wurde, wurde über die Leitung 5 und das geöffnete Ventil 17 weiteres überkritisches Kohlendioxid der Apparatur zugeführt, wobei dieses überkritische Kohlendioxid auf einen Druck von 190 bar und eine Temperatur von 130 °C gebracht wurde. Nach Schließen des Ventiles 17 wurde dieses überkritische Kohlendioxid zunächst über die Bypassleitung 7 und die geöffneten Ventile 14 und 13

durch den weiteren Autoklaven 1 gepumpt, so daß in diesem überkritischen Kohlendioxid der in dem Autoklaven verbliebene zusatzfreie Farbstoff aufgenommen werden konnte. Anschließend wurden die Ventile 14 und 13 geschlossen, was zur Folge hatte, daß das mit zusatzfreiem Farbstoffe be-  
5 ladene überkritische Kohlendioxid nunmehr mittels der Pumpe 4 über die Ringleitung 6 und die geöffneten Ventile 11 und 12 durch das im Autoklaven 2 angeordnete textile Substrat gepumpt wurde. Das in dem Reservoir 3 befindliche Koh-  
10 lendioxid wurde dabei über das geöffnete Ventil 16 und die Leitung 9 in den Strom des überkritischen Fluid eingeführt.

Nach einer Gesamtfärbezeit von 7 Minuten wurde das überkritische Kohlendioxid über einen nicht gezeigten Filter und ein entsprechendes Ablassventil abgelassen, so daß  
15 das in dem Autoklaven angeordnete gefärbte Substrat dem Autoklaven entnommen werden konnte. Hier zeigte sich, daß das textile Substrat, bei dem es sich um eine 1-kg-Garnspule handelte, gleichmäßig gefärbt war.

20 Von der Färbung wurden jeweils die Reibechtheit, die Trockenhitze-Fixierrechtheit und die Waschrechtheit bestimmt. Hierbei konnte festgestellt werden, daß die entsprechenden Benotungen um eine Note besser war im Vergleich zu den ent-  
25 sprechenden Angaben des Farbstoffherstellers für eine wäßrige Färbung mit dem identischen Farbstoff.

5

**Patentansprüche**

1. Verfahren zum Färben eines Substrates in einem  
10 überkritischen Fluid, bei dem ein an Zusätzen freier Farbstoff in dem überkritischen Fluid aufgenommen und hiermit das zu färbende Substrat an- und/oder durchströmt wird, dadurch gekennzeichnet, daß ein herkömmlicher, mit Zusätzen  
15 versehener Farbstoff ausgewählt wird, daß vor dem Färben des Substrates eine Trennung zwischen Zusätzen und zusatzfreien Farbstoff durchgeführt wird und daß der abgetrennte zusatzfreie Farbstoff direkt in dem für das Färben eingesetzten überkritischen Fluid oder in einer anderen Flüssigkeit aufgenommen wird.  
20
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der zusatzfreie Farbstoff nach Abtrennung der Zusätze isoliert wird und der isolierte Farbstoff dann in der anderen Flüssigkeit unter Ausbildung eines flüssig formierten zusatzfreien Farbstoffes aufgenommen wird.  
25
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der zusatzfreie Farbstoff in Wasser, Aceton, Alkohol und/oder in einem chlorierten Kohlenwasserstoff unter Aus-  
30 bildung des flüssig formierten Farbstoffes aufgenommen wird.
4. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der herkömmliche Farbstoff zur  
35 Trennung der Zusatzstoffe von dem zusatzfreien Farbstoff extrahiert wird.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß für die Extraktion ein solches Fluid ausgewählt wird, daß die Zusätze aus dem herkömmlichen Farbstoff löst.
- 5 6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusätze aus dem herkömmlichen Farbstoff mit einem solchen Fluid extrahiert werden, das zum Färben des Substrates eingesetzt wird.
- 10 7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der herkömmliche Farbstoff mit dem zum Färben eingesetzten Fluid extrahiert wird, daß die dann in dem Fluid vorhandenen Zusätze aus dem Fluid entfernt werden und daß anschließend die Färbung mit dem zusatzfreien Farbstoff direkt durchgeführt wird.
- 15
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß zur Entfernung der Zusätze aus dem Fluid das Fluid über ein Ad- und/oder Absorptionsmittel geführt wird.
- 20
9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß zur Entfernung der Zusätze aus dem Fluid eine Temperatur-, Druck- und/oder Volumenveränderung durchgeführt wird.
- 25
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß für die Extraktion ein solches Fluid ausgewählt wird, das aus dem herkömmlichen Farbstoff den zusatzfreien Farbstoff löst.
- 30
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß zur Extraktion des herkömmlichen Farbstoffes ein organisches Lösungsmittel verwendet wird und daß das organische Lösungsmittel zur Isolierung des darin extrahierten zusatzfreien Farbstoffes nach der Extraktion verdampft wird.
- 35
12. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß der herkömmliche Farbstoff mit einem organischen Lösungs-

mittel extrahiert wird und daß nach der Extraktion der in dem organischen Lösungsmittel gelöste und zusatzfreie Farbstoff an einem Absorber und/oder Adsorber ab- und/oder adsorbiert wird.

5

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der herkömmliche Farbstoff mit einem Fluid im überkritischen Zustand extrahiert wird.

10 14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß als überkritisches Fluid Alkane, insbesondere Ethan, Propan oder Pentan, Ammoniak, Fluor-Chlor-Alkane, Kohlendioxid und/oder Kohlenmonoxid jeweils allein oder in Mischung ausgewählt wird.

15

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß dem für die Extraktion eingesetzten Fluid ein Moderator zugesetzt wird.

20 16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß als Moderator polare Verbindungen, insbesondere Wasser, Alkohole und/oder Salze, verwendet werden.

25 17. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Extraktion bei einer Temperatur zwischen 10 °C und 240 °C, vorzugsweise zwischen 30 °C und 180 °C, durchgeführt wird.

30 18. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß der herkömmliche Farbstoff 2 bis 20 Minuten, vorzugsweise 5 bis 15 Minuten, mit dem Fluid extrahiert wird.

35 19. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß nach der Extraktion des herkömmlichen Farbstoffes die im Extrakt enthaltenen Zusätze oder der im Extrakt enthaltene zusatzfreie Farbstoff durch eine Phasentrennung, eine flüssig-flüssig-Extraktion, eine Ad-

und/oder Absorption und/oder Filtration aus dem Extrakt entfernt werden bzw. wird und daß das an Zusätzen bzw. an zusatzfreiem Farbstoff freie Fluid dann zur weiteren Extraktion wiederverwendet wird.

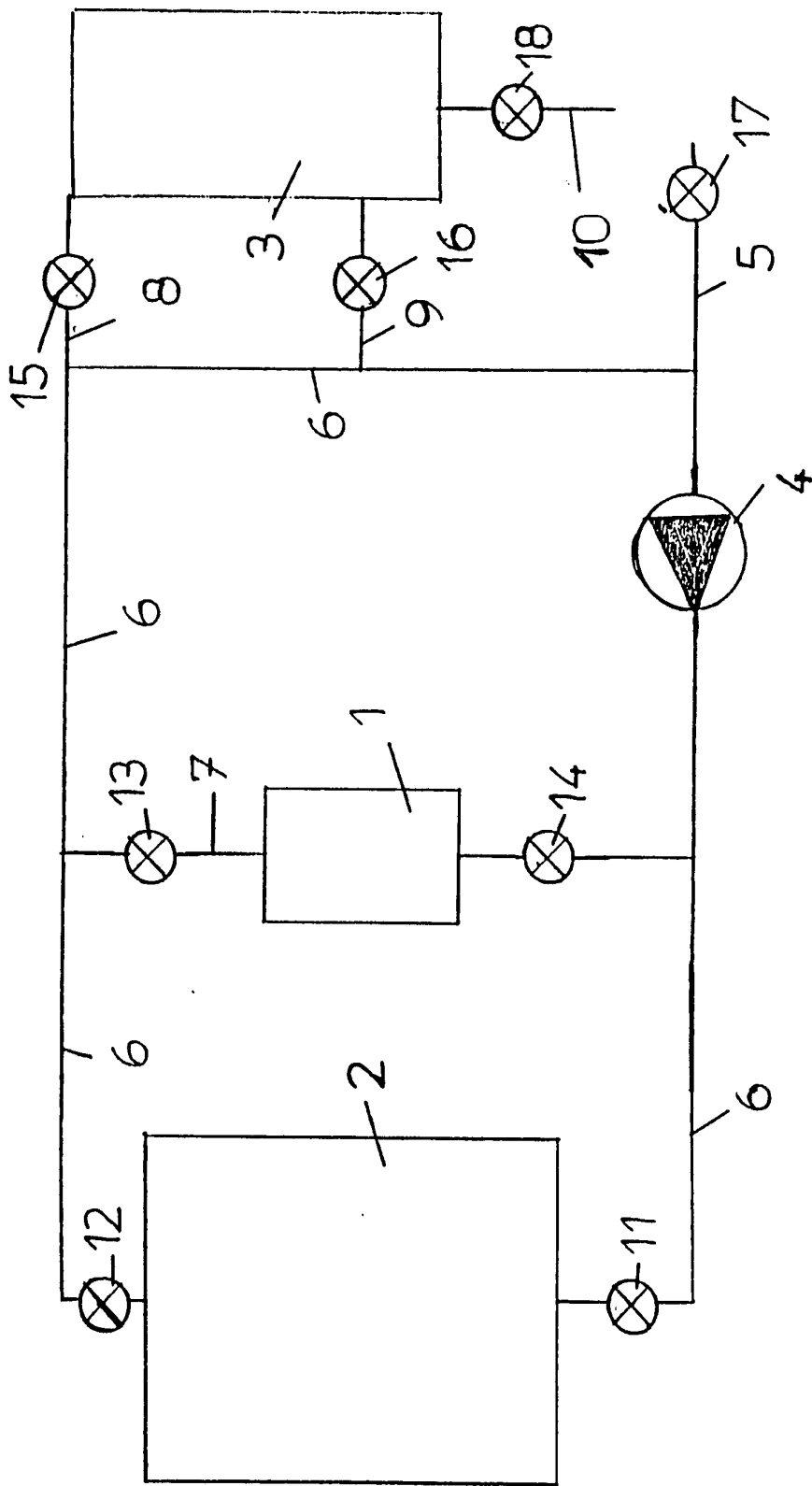
5

20. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als herkömmlicher Farbstoff ein Dispersionsfarbstoff ausgewählt wird.

10 21. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Substrat ein textiles Substrat, insbesondere ein Garn, ein Stickgarn, ein Nähgarn, ein Flächengebilde oder ein konfektioniertes Teil, gefärbt wird.

15

22. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das textile Substrat Polyester, Polyamid, Polyalkylene enthält oder aus diesen besteht.



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/DE 93/00943

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

Int. Cl.<sup>5</sup> D06B 5/12, D06B 19/00, D06M 23/10, D06P 1/90, D06P 1/00  
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl.<sup>5</sup> D06B D06M D06P

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	WO, A, 93 14259 (JASPER) 22 July 1993 see the whole document	1
P, A	WO, A, 93 18221 (JASPER) 16 September 1993 see abstract	1
A	DE, A, 39 06 724 (DEUTSCHES TEXTILFORSCHUNGSZENTRUM NORD-WEST) 13 September 1990 cited in the application	

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 1 February 1994 (01.02.94)	Date of mailing of the international search report 18 February 1994 (18.02.94)
---	---

Name and mailing address of the ISA/ EUROPEAN PATENT OFFICE Facsimile No.	Authorized officer  Telephone No.
---	---

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int: l Application No

PCT/DE 93/00943

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO-A-9314259	22-07-93	DE-A- 4200352	19-08-93
WO-A-9318221	16-09-93	DE-A- 4206951	09-09-93
		DE-A- 4206952	09-09-93
		DE-A- 4206954	09-09-93
		DE-A- 4206955	09-09-93
		DE-A- 4206956	09-09-93
DE-A-3906724	13-09-90	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intel. Internationales Aktenzeichen  
PCT/DE 93/00943

<p>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 5 D06B5/12 D06B19/00 D06M23/10 D06P1/90 D06P1/00</p> <p>Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK</p>														
<p>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</p> <p>Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 5 D06B D06M D06P</p> <p>Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen</p> <p>Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)</p>														
<p>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Kategorie*</th> <th>Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile</th> <th>Betr. Anspruch Nr.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>P,A</td> <td>WO,A,93 14259 (JASPER) 22. Juli 1993 siehe das ganze Dokument ---</td> <td>1</td> </tr> <tr> <td>P,A</td> <td>WO,A,93 18221 (JASPER) 16. September 1993 siehe Zusammenfassung ---</td> <td>1</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>DE,A,39 06 724 (DEUTSCHES TEXTILFORSCHUNGSZENTRUM NORD-WEST) 13. September 1990 in der Anmeldung erwähnt -----</td> <td></td> </tr> </tbody> </table>			Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.	P,A	WO,A,93 14259 (JASPER) 22. Juli 1993 siehe das ganze Dokument ---	1	P,A	WO,A,93 18221 (JASPER) 16. September 1993 siehe Zusammenfassung ---	1	A	DE,A,39 06 724 (DEUTSCHES TEXTILFORSCHUNGSZENTRUM NORD-WEST) 13. September 1990 in der Anmeldung erwähnt -----	
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.												
P,A	WO,A,93 14259 (JASPER) 22. Juli 1993 siehe das ganze Dokument ---	1												
P,A	WO,A,93 18221 (JASPER) 16. September 1993 siehe Zusammenfassung ---	1												
A	DE,A,39 06 724 (DEUTSCHES TEXTILFORSCHUNGSZENTRUM NORD-WEST) 13. September 1990 in der Anmeldung erwähnt -----													
<p><input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie</p>														
<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>'T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>'X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>'Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>'&amp;' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>														
<p>Datum des Abschlusses der internationalen Recherche</p> <p>1. Februar 1994</p>		<p>Absenddatum des internationalen Recherchenberichts</p> <p>18.02.94</p>												
<p>Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde</p> <p>Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+ 31-70) 340-3016</p>		<p>Bevollmächtigter Bediensteter</p> <p>Petit, J-P</p>												

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 93/00943

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO-A-9314259	22-07-93	DE-A- 4200352	19-08-93
WO-A-9318221	16-09-93	DE-A- 4206951	09-09-93
		DE-A- 4206952	09-09-93
		DE-A- 4206954	09-09-93
		DE-A- 4206955	09-09-93
		DE-A- 4206956	09-09-93
DE-A-3906724	13-09-90	KEINE	