

PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
 Internationales Büro
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



<p>(51) Internationale Patentklassifikation⁶ : D06P 1/00</p>	A1	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/14843</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 24. April 1997 (24.04.97)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE96/01456</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 5. August 1996 (05.08.96)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 195 40 227.8 17. Oktober 1995 (17.10.95) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): AMANN & SÖHNE GMBH & CO. [DE/DE]; Postfach 9, D-74355 Bönningheim (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): EGGERS, Rudolf [DE/DE]; Stader Strasse 68, D-21614 Buxtehude (DE). VON SCHNITZLER, Joachim [DE/DE]; Emil-Janssen-Strasse 25, D-22307 Hamburg (DE). WÖRNER, Gottlob [DE/DE]; Kirchheimer Strasse 38, D-74357 Bönningheim (DE). HUBER, Richard [DE/DE]; Hauptstrasse 1, D-74357 Bönningheim (DE).</p> <p>(74) Anwalt: BEINES, Ulrich; Berger Dorfstrasse 35, D-41189 Mönchengladbach (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: CA, CZ, JP, KR, MX, SK, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>	

(54) Title: PROCESS FOR DYEING A TEXTILE SUBSTRATE IN AT LEAST ONE SUPERCRITICAL FLUID

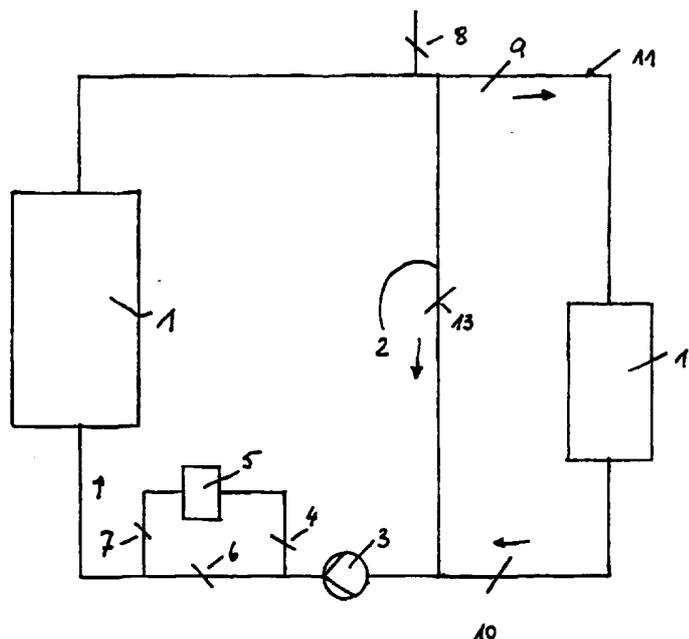
(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM FÄRBEIN EINES TEXTILEN SUBSTRATES IN MINDESTENS EINEM ÜBERKRITISCHEN FLUID

(57) Abstract

The description relates to a process for dyeing a textile substrate in at least one supercritical fluid, preferably for dyeing spools of yarn in supercritical carbon dioxide, where the textile substrate is placed in an autoclave in which the supercritical fluid containing at least one dye is caused to flow over or in it. The at least one dye is brought into contact with the supercritical fluid in loose, molten, solution and/or dispersion form to produce a stable solution of the dye in said fluid, avoiding the originally dissolved dye's deposition from the solution or the formation of dye agglomerates therein having a particle size of over 30 μm and advantageously over 15 μm.

(57) Zusammenfassung

Es wird ein Verfahren zum Färben eines textilen Substrates in mindestens einem überkritischen Fluid, vorzugsweise zum Färben von Garnspulen in überkritischem Kohlendioxid, beschrieben, bei dem man das textile Substrat in einem Autoklaven anordnet und dort mit dem mindestens einen Farbstoff aufweisenden überkritischen Fluid an- bzw. durchströmt. Hierbei bringt man den mindestens einen Farbstoff als Farbstoffschüttung, als Farbstoffschmelze, als Farbstofflösung und/oder als Farbstoffdispersion mit dem überkritischen Fluid unter Ausbildung einer stabilen Lösung des Farbstoffes in dem überkritischen Fluid in Kontakt, ohne daß dabei der ursprünglich gelöste Farbstoff aus der Lösung wieder ausfällt oder ohne daß sich dabei in der Lösung Farbstoffagglomerate ausbilden, die eine Teilchengröße von mehr als 30 μm, vorzugsweise von mehr als 15 μm, besitzen.



Kohlendioxid, beschrieben, bei dem man das textile Substrat in einem Autoklaven anordnet und dort mit dem mindestens einen Farbstoff aufweisenden überkritischen Fluid an- bzw. durchströmt. Hierbei bringt man den mindestens einen Farbstoff als Farbstoffschüttung, als Farbstoffschmelze, als Farbstofflösung und/oder als Farbstoffdispersion mit dem überkritischen Fluid unter Ausbildung einer stabilen Lösung des Farbstoffes in dem überkritischen Fluid in Kontakt, ohne daß dabei der ursprünglich gelöste Farbstoff aus der Lösung wieder ausfällt oder ohne daß sich dabei in der Lösung Farbstoffagglomerate ausbilden, die eine Teilchengröße von mehr als 30 μm, vorzugsweise von mehr als 15 μm, besitzen.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

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

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

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

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Färben eines textilen Substrates in mindestens einem überkritischen Fluid, vorzugsweise zum Färben von Garnspulen in überkritischen Kohlendioxid, mit dem Merkmalen des Oberbegriffs des Patentanspruchs 1.

Textile Substrate werden heute in der Praxis nach wie vor im wäßrigen System gefärbt, wobei zu diesem Zweck das jeweils zu färbende textile Substrat in einem Autoklaven angeordnet und dort mit der wäßrigen, den mindestens einen Farbstoff aufweisenden Flotte angeströmt bzw. durchströmt wird. Hierbei wird diese Färbeflotte üblicherweise dadurch hergestellt, daß eine konzentrierte wäßrige Farbstofflösung bzw. Farbstoffdispersion aus dem festen Farbstoff zunächst erstellt wird, wobei diese konzentrierte Farbstofflösung bzw. Farbstoffdispersion dann mit der im Autoklaven vorhandenen Flotte sukzessiv verdünnt wird. Die direkte Verwendung von festem Farbstoff unter Umgehung der zuvor beschriebenen konzentrierten Farbstofflösung bzw. Farbstoffdispersion ist nicht möglich, da dies zwangsläufig zur Ausbildung von Farbflecken in Folge von ungelösten oder undispergierten Farbstoffen auf dem textilen Substrat führen würde.

30

In neuerer Zeit ist ein Verfahren zum Färben eines textilen Substrates in mindestens einem überkritischen Fluid mit den Merkmalen des Oberbegriffs des Patentanspruchs 1 entwickelt worden. Hierbei wird bei diesem neuartigen Färbeverfahren als Färbeflotte ein den mindestens einen Farbstoff aufweisendes überkritisches Fluid verwendet, wobei mit dieser überkritischen Färbeflotte dann das jeweils zu färbende textile Substrat an- bzw. durchströmt wird. Um die Färbung

35

zu beenden, erfolgt dann lediglich eine Druck- oder Temperaturabsenkung, wie dies im Detail in der DE-OS 39 06 724 beschrieben ist.

- 5 Nähere Angaben dahingehend, wie bei dem bekannten Färbeverfahren der Farbstoff in das überkritische Fluid eingebracht wird, sind der DE-OS 39 06 724 nicht zu entnehmen.

10 Ergänzend zu der zuvor genannten DE-OS 39 06 724 wird noch auf eine Veröffentlichung in Chemiefasern/Textilindustrie 41./93. Jahrgang, Februar 1991 mit dem Titel "Färbung von Polyester in überkritischem CO₂" verwiesen, wo eine Laboranlage zum Färben eines textilen Substrates im überkritischen Kohlendioxid abgebildet ist. Hierbei weist diese La-
15 boranlage einen Autoklaven zur Aufnahme des zu färbenden textilen Substrates auf, wobei für die dort beschriebenen Laborfärbungen der eingesetzte feste Farbstoff am Boden des Autoklaven angeordnet und dort ständig gerührt wird, wodurch ein Überschuß an Farbstoff in dem Autoklaven besteht,
20 so daß beim Rühren eine mit Farbstoff gesättigte fluide Phase resultiert.

Die zuvor beschriebene bekannte Technik zur Einbringung des mindestens einen Farbstoffes in das überkritische Fluid mag
25 zwar im Labormaßstab realisierbar sein, kann jedoch bei einer großtechnischen Anwendung des in dieser Publikation beschriebenen Färbeverfahrens in überkritischen Fluiden nicht angewendet werden, da es hierbei ebenfalls zu den bereits zuvor beschriebenen und aus der wäßrigen Färbung be-
30 kannten Farbflecken auf dem textilen Substrat kommt.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zum Färben eines textilen Substrates in mindestens einem überkritischen Fluid der angegebenen Art zur
35 Verfügung zu stellen, mit dem das jeweils zu färbende textile Substrat besonders sicher und störungsfrei gefärbt werden kann.

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

Das erfindungsgemäße Verfahren zum Färben eines textilen Substrates in mindestens einem überkritischen Fluid, vorzugsweise zum Färben von Garnspulen in überkritischem Kohlendioxid, sieht vor, daß man das textile Substrat in einem Autoklaven anordnet und dort mit dem mindestens einen Farbstoff aufweisenden überkritischen Fluid an- bzw. durchströmt. Hierbei bringt man den mindestens einen Farbstoff als Farbstoffschüttung, als Farbstoffschmelze, als Farbstofflösung und/oder als Farbstoffdispersion vor und/oder während der eigentlichen Färbung mit dem überkritischen Fluid unter Ausbildung einer stabilen Lösung des Farbstoffes in dem überkritischen Fluid in Kontakt, ohne daß jedoch dabei der ursprünglich gelöste Farbstoff aus der Lösung wieder ausfällt oder ohne daß sich dabei in der Lösung Farbstoffagglomerate ausbilden, die eine Teilchengröße von mehr als 30 μm , vorzugsweise von mehr als 15 μm , besitzen. Mit anderen Worten wird somit bei dem erfindungsgemäße Verfahren vor und/oder während der Färbung der hierfür eingesetzte Farbstoff als Farbstoffschüttung, als Farbstoffschmelze, als Farbstofflösung und/oder als Farbstoffdispersion in das überkritische Fluid derart eingeführt, daß sichergestellt ist, daß die dabei ausgebildete Lösung so stabil ist, daß aus dieser Farbstofflösung im überkritischen Zustand auch bei der anschließenden hohen Fluidturbulenz keine Farbstoffe ausfallen oder Farbstoffagglomerate gebildet werden, deren Partikelgröße größer ist als 30 μm , vorzugsweise größer als 15 μm ist.

Die in der vorliegenden Anmeldung verwendeten Begriffe Lösung bzw. Lösen des Farbstoffes im überkritischen Fluid decken somit nicht nur eine monomolekulare Lösung des Farbstoffes sondern auch eine multimolekulare Lösung des Farbstoffes ab, sofern sichergestellt ist, daß die in der multimolekularen Lösung vorhandenen Farbstoffagglomerate eine Teilchengröße von maximal 30 μm oder weniger, vorzugsweise

von 15 μm oder weniger, besitzen.

Das erfindungsgemäße Verfahren weist eine Reihe von Vortei-
len auf. So konnte überraschend festgestellt werden, daß
5 durch das erfindungsgemäße Verfahren Fehlfärbungen, insbe-
sondere die zuvor beschriebenen Farbflecken oder unegale
Färbungen, vermieden werden, was darauf zurückgeführt wird,
daß in der überkritischen Färbeflotte ausschließlich mono-
molekular gelöster Farbstoff und/oder multimolekulare Farb-
10 stoffagglomerate der zuvor genannten maximalen Teilchen-
größe vorhanden sind. Dies führt desweiteren dazu, daß das
erfindungsgemäße Verfahren eine hohe Reproduzierbarkeit be-
züglich des Farbausfalls, d.h. sowohl bezüglich der Farb-
tiefe als auch des Farbtones, sicherstellt. Auch sind die
15 unter Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens erstellten
Farbechtheiten, insbesondere die Naßechtheiten, wie bei-
spielsweise die Schweißechtheit, die Reibechtheit, die Was-
ser- und/oder Waschechtheit, hervorragend. Desweiteren
konnte festgestellt werden, daß bei Anwendung des erfin-
20 dungsgemäßen Verfahrens, bei dem man den mindestens einen
Farbstoff als Farbstoffschüttung, als Farbstoffschmelze,
als Farbstofflösung und/oder als Farbstoffdispersion mit
dem überkritischen Fluid in Kontakt bringt, am Ende der
Färbung kein unerwünschter Rückstand des Farbstoffes ver-
25 blieb, wodurch die zuvor bereits genannte verbesserte
Reproduzierbarkeit der Färbung erklärlich wird. Ebenso
konnte beim erfindungsgemäßen Verfahren kein Zusammen-
sintern des Farbstoffes beobachtet werden, das vielfach im-
mer dann auftritt, wenn der Farbstoff bodenseitig im Auto-
30 klaven angeordnet wird, wie dies bei der zuvor beschriebe-
nen bekannten Laboranlage häufig der Fall ist.

Um bei dem erfindungsgemäßen Verfahren besonders schnell
und reproduzierbar die für die Färbung erforderliche und
35 zuvor beschriebene Lösung des Farbstoffes in dem jeweils
verwendeten überkritischen Fluid herzustellen, sieht eine
erste Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens vor,
daß man hierbei die Farbstoffschüttung als Wirbelschicht

und/oder als ein von dem überkritischen Fluid angeströmtes und/oder durchströmtes Festbett aufmacht. Wird dabei die Farbstoffschüttung als Wirbelschicht aufgemacht, so wird das überkritische Fluid derart durch die Farbstoffschüttung geleitet, daß hierdurch eine Verwirbelung der Farbstoffpartikel erfolgt. Hierbei besteht dann einerseits die Möglichkeit, die Farbstoffpartikel so dicht zu packen, daß zu Beginn des Lösevorgangs, d.h. zu Beginn des Durchströmens mit dem jeweils verwendeten überkritischen Fluid, die Farbstoffpartikel noch nicht verwirbelt werden, so daß diese dann als Festbett von dem überkritischen Fluid angeströmt bzw. durchströmt werden. Mit fortschreitendem Lösen der Farbstoffpartikel erhöht sich deren Beweglichkeit, so daß die dichte Farbstoffpartikelpackung in eine entsprechend aufgelockerte Packung umgewandelt wird, so daß dementsprechend dann die Wirbelschicht ausgebildet wird. Andererseits besteht jedoch auch die Möglichkeit, von vorn herein eine solche Packungsdichte für die Farbstoffschüttung zu verwenden, daß bereits schon zu Beginn des Lösevorganges die Farbstoffpartikel verwirbelt werden, wodurch der eigentliche Lösevorgang beschleunigt und die Gefahr der Ausbildung von großen, relativ schwer löslichen Farbstoffagglomeraten verhindert wird.

25 Eine andere Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens sieht vor, daß man die Farbstoffschüttung mit Inertpartikeln, insbesondere mit Glas- und/oder Stahlkugeln, versieht, so daß bei dieser Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens von vorn herein die Gefahr des Verklumpens des jeweils zu lösenden Farbstoffes verhindert wird, da die zu lösenden Farbstoffpartikel dann weitestgehend keinen Kontakt miteinander haben, sondern in den Zwischenräumen, die zwischen den Inertpartikeln bestehen, angeordnet sind, wodurch wiederum die bereits zuvor angesprochene Verkürzung der Lösezeit des zu lösenden Farbstoffes erklärlich wird. Außerdem werden hierdurch die Strömungsverhältnisse vergleichmäßigt.

- Vorzugsweise wählt man bei der zuvor beschriebenen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens die Inertpartikel so aus, daß ihre geometrische Gestalt und/oder ihre Masse der geometrischen Gestalt und/oder Masse der jeweils verwendeten Farbstoffe entspricht, so daß durch diese Maßnahme sichergestellt wird, daß das Fluid beim Durchströmen der mit Inertpartikeln versetzten Farbstoffschüttung keine Entmischung von Farbstoffen und Inertpartikeln herbeiführt.
- 10 Anstelle des zuvor beschriebenen Zusatzes der Inertpartikel zur Farbstoffschüttung oder zusätzlich zu dem zuvor beschriebenen Zusatz der Inertpartikel zur Farbstoffschüttung kann man bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eine solche Farbstoffschüttung auswählen, bei der die Farbstoffschüttung aus den mit dem mindestens einen Farbstoff beschichteten Inertpartikeln besteht oder zumindestens die mit dem mindestens einen Farbstoff beschichteten Inertpartikel beinhaltet. Der Vorteil einer derartigen Farbstoffschüttung ist darin zu sehen, daß einerseits das Verklumpen des zu
- 15 lösenden Farbstoffes wirkungsvoll verhindert und andererseits der Lösevorgang des Farbstoffes in dem überkritischen Fluid beschleunigt wird, da bei Verwendung von mit Farbstoff beschichteten Inertpartikeln die Oberfläche des zu lösenden Farbstoffes entsprechend vergrößert wird.
- 20
- 25 Eine weitere Beschleunigung des Lösevorganges des mindestens einen Farbstoffes in dem jeweils verwendeten überkritischen Fluid wird bei einer anderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens dadurch erreicht, daß man in der zuvor beschriebenen Wirbelschicht und/oder dem Festbett ein Granulat des mindestens einen Farbstoffes vorsieht. Hier konnte festgestellt werden, daß eine besonders große Beschleunigung des Lösevorganges des mindestens einen Farbstoffes dann bei dem erfindungsgemäßen Verfahren resultiert, wenn man als Granulat ein solches Farbstoffgranulat
- 30
- 35 auswählt, das einen mittleren Partikeldurchmesser zwischen 0,5 mm und 5 mm, vorzugsweise zwischen 1,5 mm und 3 mm, aufweist.

Wird bei dem erfindungsgemäßen Verfahren die zu lösende Farbstoffschüttung als Wirbelschicht aufgemacht, so kann dann ein besonders reproduzierbares Lösen des mindestens
5 einen Farbstoffes bzw. des mindestens einen Farbstoffgranulates dadurch innerhalb von kürzester Zeit herbeigeführt werden, daß man den Farbstoff bzw. das Farbstoffgranulat mit einer Minimalfluidisations-Geschwindigkeit zwischen
10 0,02 m/s und 0,12 m/s, vorzugsweise zwischen 0,04 m/s und 0,06 m/s, in der Wirbelschicht verwirbelt.

Eine andere Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens sieht vor, daß man zum Lösen des mindestens einen Farbstoffs die Farbstoffschüttung als solche Schüttung aus-
15 bildet, deren axiale Länge wesentlich größer ist als deren radiale Abmessung und daß man das für das Lösen des mindestens einen Farbstoffes eingesetzte überkritische Fluid in axiale Richtung durch das Schüttgut leitet. Dies führt zu einem optimierten Stoffaustausch und verringert desweiteren
20 die jeweils erforderliche Lösezeit.

Vorzugsweise wählt man bei der zuvor beschriebenen Farbstoffschüttung, die insbesondere zylindrisch oder zylinderartig ausgebildet ist, eine solche Farbstoffschüttung
25 aus, deren axiale Länge zweimal bis zehnmal, vorzugsweise viermal bis siebenmal, größer ist als deren radiale Abmessung.

Eine andere Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens sieht vor, daß man hierbei den mindestens einen zu lösenden Farbstoff in einem mit Kammern oder Kanälen versehenen Inertmaterial anordnet, wobei man die Kammern bzw.
30 die Kanäle derart zur Strömungsrichtung des überkritischen Fluids ausrichtet, daß diese Kammern bzw. Kanäle von dem überkritischen Fluid durchströmt werden. Mit anderen Worten sieht man bei dieser Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens den Farbstoff als Festbett in dem zuvor be-
35 schriebenen speziell gestalteten Inertmaterial vor, so daß

dann bei dem Durchströmen der Kammern bzw. der Kanäle der darin angeordnete mindestens eine Farbstoff von dem überkritischen Fluid gelöst wird.

5 Bei einer Weiterbildung der zuvor beschriebenen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens versieht man das Inertmaterial mit wabenartigen Kammern bzw. Kanälen, wodurch ermöglicht wird, daß eine möglichst große Konzentration des zu lösenden Farbstoffes auf einer relativ
10 kleinen Fläche angeordnet werden kann, ohne daß es hierbei zu einem unerwünschten Verklumpen oder Versintern des zu lösenden Farbstoffes kommen kann.

Vorstehend wurden Ausführungsformen des erfindungsgemäßen
15 Verfahren beschrieben, bei denen man den zu lösenden mindestens einen Farbstoff als Farbstoffschüttung aufmacht. Eine grundsätzlich andere Lösung des erfindungsgemäßen Verfahrens sieht vor, daß man hierbei den mindestens einen zu lösenden Farbstoff als Farbstoffschmelze, als Farbstofflösung
20 und/oder als Farbstoffdispersion in das überkritische Fluid injiziert, um so die zuvor beschriebene Lösung des mindestens einen Farbstoffes in dem überkritischen Fluid herzustellen, wobei diese Lösung dann den monomolekularen und/oder multimolekularen Farbstoff aufweist, jedoch keine
25 Farbstoffagglomerate enthält, deren mittleren Teilchengröße größer ist als 30 μm , vorzugsweise größer ist als 15 μm . Mit anderen Worten wird bei den nachfolgend beschriebenen Weiterbildungen des erfindungsgemäßen Verfahrens kein fester Farbstoff sondern ein flüssiger Farbstoff mit dem je-
30 weils zu verwendenden überkritischen Fluid in Kontakt gebracht. Um hierbei die flüssige Formulierung des jeweils in dem überkritischen Fluid zu lösenden Farbstoffes zu erreichen, bestehen mehrere Möglichkeiten.

35 So sieht eine erste Möglichkeit des erfindungsgemäßen Verfahrens vor, daß man den mindestens einen Farbstoff als Farbstoffschmelze in das jeweils für die Färbung verwendete überkritische Fluid injiziert, wobei man zuvor den Farb-

stoff unter Inertgas, insbesondere unter Stickstoff oder Kohlendioxid, aufschmelzt. Überraschend konnte dabei festgestellt werden, daß man insbesondere Dispersionsfarbstoffe besonders gleichmäßig und schnell in das jeweilige überkritische Fluid als Schmelze injizieren kann, ohne daß dabei
5 eine unerwünschte chemische Veränderung des Farbstoffes, so zum Beispiel ein thermischer Abbau, stattfindet.

Injiziert man bei der zuvor beschriebenen ersten Möglichkeit den mindestens einen flüssigen Farbstoff, der als Farbstoffschmelze vorliegt, mittels einer Düse in das jeweils verwendete überkritische Fluid, so erlaubt eine derartige Arbeitsweise einen besonders genauen Zusatz der erforderlichen Farbstoffmenge, was sich wiederum in der Re-
10 produzierbarkeit der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erstellten Färbung ausdrückt. Gleiches gilt für die Farbstofflösung oder Farbstoffdispersion.

Besonders vorteilhaft ist es, wenn man bei dem
20 erfindungsgemäßen Verfahren den mindestens einen flüssigen Farbstoff, der als Farbstoffschmelze, als Farbstofflösung und/oder als Farbstoffdispersion vorliegt, über eine Mischzone, die von dem überkritischen Fluid und der Farbstofflösung durchströmt wird, in das jeweils verwendete überkritische Fluid dosiert. Hierbei kann man abhängig von dem jeweils zu lösenden Farbstoff und dem hierfür verwendeten überkritischen Fluid die zu lösende Farbstoffmenge auf das Lösevermögen des überkritischen Fluids für den jeweilig
25 eingesetzten Farbstoff über eine einstellbare Zeit-Mengen-Regelung abstimmen, so daß innerhalb von kürzester Zeit
30 eine Lösung des Farbstoffes in dem überkritischen Fluid entsteht.

Die zweite grundsätzliche Möglichkeit, bei der man keinen
35 festen Farbstoff, sondern einen flüssigen Farbstoff in dem überkritischen Fluid löst, sieht vor, daß man eine Farbstofflösung und/oder eine Farbstoffdispersion in das überkritische Fluid injiziert.

Werden bei dieser Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wasserlösliche Farbstoffe eingesetzt, so bietet es sich hierbei an, daß man eine wäßrige Farbstofflösung in das überkritische Fluid injiziert. Für wasserunlösliche Farbstoffe verwendet man zur Herstellung der Farbstofflösung bzw. der Farbstoffdispersion bevorzugt als Lösungsmittel bzw. als Dispergiermittel Aceton, Chloroform, Dimethylformamid, polymeres Ethylenglykol, vorzugsweise mit einem Molekulargewicht zwischen 200 und 1.000, polymeres Propylenglykol, vorzugsweise mit einem Molekulargewicht zwischen 150 und 1.200, ein Öl und/oder einen niedrigen Alkohol, insbesondere Ethanol, Propanol-1, Propanol-2, Butanol-1 und/oder Butanol-2, wobei die zuvor genannten organischen Lösungsmittel insbesondere auch für Dispersionsfarbstoffe geeignet sind.

Sollte sich bei der zuvor beschriebenen zweiten Möglichkeit des erfindungsgemäßen Verfahrens der jeweils anzuwendende Farbstoff nicht hinreichend in einem entsprechenden nicht toxischen Lösungsmittel lösen oder sind hierfür erhebliche Mengen von Lösungsmittel erforderlich, deren Zusatz zum überkritischen Fluid dessen Eigenschaften in unerwünschter Weise, insbesondere das Lösevermögen für den jeweils verwendeten Farbstoff, verändern, so sieht eine Weiterbildung der zuvor beschriebenen zweiten Möglichkeit vor, daß man zusätzlich zur Farbstofflösung oder anstelle der Farbstofflösung eine Farbstoffdispersion, vorzugsweise eine wäßrige Farbstoffdispersion, in das überkritische Fluid injiziert.

Grundsätzlich kann man nach dem zuvor beschriebenen erfindungsgemäßen Verfahren jedes textile Substrat in jeglicher Aufmachung färben, wobei jedoch die eingangs genannten Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens dann besonders deutlich werden, wenn man nach dem erfindungsgemäßen Verfahren Nähgarne aus Polyesterfasern färbt, die insbesondere in Form einer Kreuzspule (X-Spule) aufgemacht sind. Insbeson-

dere dann, wenn man das zuvor genannte Nähgarn aus Polyesterfasern in Form einer Kreuzspule aufmacht und wenn man desweiteren als überkritisches Fluid ein überkritisches Kohlendioxid und als mindestens einen Farbstoff einen Dispersionsfarbstoff auswählt, lassen sich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren innerhalb von kürzester Zeit egale und gleichmäßig durchgefärbte echte Färbungen reproduzierbar erzielen, ohne daß es dabei zu unerwünschten Störungen kommt.

10

Um bei dem erfindungsgemäßen Verfahren sicherzustellen, daß das zu färbende textile Substrat nur mit einer Lösung des mindestens einen Farbstoffes in dem jeweils verwendeten überkritischen Fluid in Kontakt gebracht wird, wobei diese Lösung dann Farbstoffagglomerate von einer maximalen Größe von weniger als 30 μm , vorzugsweise von einer maximalen Größe von weniger als 15 μm , aufweist, sieht eine Weiterbildung des erfindungsgemäßen Verfahrens vor, daß man das mit dem gelösten Farbstoff versehene überkritische Fluid durch ein Filter filtriert, bevor dieses mit Farbstoff versehene überkritische Fluid dann mit dem zu färbenden textilen Substrat in Kontakt kommt. Hierfür wählt man ein Filter und insbesondere eine Sintermetallplatte aus, das bzw. die Poren mit einer Porengröße kleiner oder gleich 30 μm , vorzugsweise kleiner oder gleich 15 μm , besitzt, so daß durch dieses Filter bzw. diese Sintermetallplatte dann solche Farbstoffagglomerate zurückgehalten werden, die größer sind als 30 μm , vorzugsweise größer sind als 15 μm .

30 Vorteilhafte Weiterbildungen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind in den Unteransprüchen angegeben.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird nachfolgend anhand von Ausführungsbeispielen in Verbindung mit der Zeichnung näher
35 erläutert. Es zeigen:

Figur 1 ein schematisches Fließschema der für alle Färbungen eingesetzten Anlage;

- Figur 2 eine schematische Schnittansicht einer
ersten Ausführungsform des für das
erfindungsgemäße Verfahren eingesetzten
5 Farbansatztopfes; und
- Figur 3 eine schematische Schnittansicht einer
zweiten Ausführungsform des für das
erfindungsgemäße Verfahren verwendeten
10 Farbansatztopfes.
- Figur 4 eine schematische Schnittansicht einer
dritten Ausführungsform des für das
erfindungsgemäße Verfahren verwendeten
15 Farbansatztopfes.

In Figur 1 ist die für alle nachfolgend noch beschriebenen
Färbeversuche eingesetzte Anlage schematisch abgebildet,
20 wobei die Färbeanlage einen Färbeautoklaven 1 aufweist, in
dem eine Säule, bestehend aus vier X-Spulen eines Nähgar-
nes, zum Färben angeordnet wird.

Der Färbeautoklave 1 ist mit einem ersten Zirkulationssy-
25 stem versehen, wobei das erste Zirkulationssystem ein
entsprechendes Rohrleitungssystem 2 umfaßt. Innerhalb die-
ses Rohrleitungssystems 2 des ersten Zirkulationssystems
ist eine Zirkulationspumpe 3 angeordnet.

30 In einem Bypass zum Rohrleitungssystem 2 ist ein
Farbansatztopf 5 angeordnet, dessen Ausführungsformen nach-
folgend noch anhand der Figuren 2 bis 4 näher erläutert
werden.

35 Desweiteren weist das Rohrleitungssystem 2 eine nicht ge-
zeigte Einspeisung für Kohlendioxid sowie einen Wärmetau-
scher (ebenfalls nicht gezeigt) auf.

Zusätzlich zu dem ersten Zirkulationssystem ist bei der in der Figur 1 schematisch gezeigten Anlage ein zweites Zirkulationssystem, das insgesamt mit 11 bezeichnet ist, vorhanden. Hierbei umfaßt dieses zweite Zirkulationssystem 5 11, das auch als Adsorptionskreislauf zu bezeichnen ist, drei Ventile 9, 10 und 13 sowie einen Autoklaven 12, wobei der Autoklave 12 mit einem nachfolgend noch beschriebenen Sorbens gefüllt ist.

10 Die zuvor beschriebene und in der Figur 1 gezeigte Anlage arbeitet wie folgt:

Zunächst wird die Säule der vier Nähgarn-X-Spulen innerhalb des Autoklaven 1 angeordnet. Nach Schließen des Autoklaven 15 werden das entsprechende Rohrleitungssystem 2 des ersten Zirkulationssystems sowie der Autoklave 1 selbst über die nicht gezeigte Einspeisung und eine nicht gezeigte Druckerhöhungspumpe mit überkritischem Kohlendioxid gefüllt. Hiernach wird die Zirkulationspumpe 3 in Betrieb ge- 20 nommen, was dazu führt, daß das überkritische Kohlendioxid durch das Rohrleitungssystem 2 und den Autoklaven 1 in Pfeilrichtung strömt. Zu diesem Zeitpunkt sind die Ventile 9 und 10 geschlossen und das Ventil 13 ist geöffnet.

25 Nach Erreichen der nachstehend noch angegebenen Bedingungen der durchgeführten und nachstehend beschriebenen drei Färbeversuche werden die Ventile 4 und 7 des Bypasses geöffnet, so daß das überkritische Kohlendioxid durch den Farbansatztopf 5 strömt und dort den nachfolgend noch auf- 30 geführten Marine-Farbstoff löst. Zu diesem Zeitpunkt ist das Ventil 6 geschlossen.

Nach Ablauf einer Färbezeit von 35 Minuten werden ohne Veränderung des Druckes und der Temperatur die in der Figur 35 1 gezeigten Ventile 9 und 10 geöffnet, und das Ventil 13 wird geschlossen. Dies hat zur Folge, daß nunmehr das zweite Zirkulationssystem 11 und der darin angeordnete Autoklave 12 in Pfeilrichtung durchströmt wird.

Nach einer Verweilzeit von fünf Minuten wird die Anlage über das geöffnete Ventil 8 so entspannt, wie dies nachfolgend noch beschrieben ist.

5

Der Autoklave 12 ist mit einem Kieselgel, Typ Trysil, gefüllt. Hierbei weist dieses Kieselgel eine Partikelgröße zwischen 2 mm und 8 mm, eine Dichte von 2.200 kg/m^3 , eine Schüttdichte von 550 kg/m^3 , eine Porosität von 0,55, eine innere Oberfläche von ca. $450 \text{ m}^2/\text{g}$, ein Porenvolumen von $0,4 \text{ cm}^3/\text{g}$, einen mittleren Porendurchmesser zwischen 4 nm und 10 nm und einen Tortuositätsfaktor von 5,0 auf.

Um unerwünschte Druck- und/oder Temperaturschwankungen beim Verbinden des ersten Zirkulationssystems mit dem zweiten Zirkulationssystem zu verhindern, war das zweite Zirkulationssystem zuvor mit überkritischem Kohlendioxid bei einem Druck von 250 bar und bei einer Temperatur von $130 \text{ }^\circ\text{C}$ gefüllt worden.

20

Die in der Figur 2 dargestellte erste Ausführungsform des Farbansatztopfes 5 ist als Wirbelschicht-Farbansatztopf 5 ausgebildet, wobei dieser Farbansatztopf einen innenliegenden zylindrischen Behälter 10 aufweist, der kopfseitig und fußseitig mit einer Sintermetallplatte 9 verschlossen ist, wobei die Sintermetallplatten 9 als Filter ausgebildet sind und eine Porenweite von maximal $30 \text{ }\mu\text{m}$ aufweisen.

Innerhalb des Behälters 10 wird bei dem nachfolgend noch beschriebenen Färbeversuch 2 der Dispersionsfarbstoff 13 (nicht gezeigt) derart angeordnet, daß dieser Dispersionsfarbstoff 13 durch das in den Farbansatztopf 5 einströmende überkritische Fluid (Strömungsrichtung 11) verwirbelt wird. Das mit dem gelösten Farbstoff versehene überkritische Fluid verläßt dann in Pfeilrichtung 12 den Farbansatztopf 5.

Die in Figur 3 gezeigte zweite Ausführungsform des Farban-

satztopfes 5 weist einen zylindrischen Behälter 15 auf, wobei der zylindrische Behälter 15 mit Abstand von der Innenwandung des Farbansatztopfes 5 angeordnet ist. Hierbei nimmt der zylindrische Behälter 15 den jeweils zu lösenden
5 Farbstoff 13 in Form eines Festbettes auf.

In den zylindrischen Behälter 15 strömt bei einer entsprechenden Betätigung der Ventile 4, 6 und 7 (Figur 1) überkritisches Kohlendioxid in Pfeilrichtung 11 ein, wobei
10 die Wandungen 9 des zylindrischen Behälters 15 aus Sintermetallflächen ausgebildet sind und somit als Filter wirken, so daß keine Farbstoffpartikel mit einem mittleren Partikeldurchmesser von größer als $30 \mu\text{m}$ die Wandungen 9 des zylindrischen Behälters 15 passieren können.

15

Das in den zylindrischen Behälter 15 einströmende überkritische Kohlendioxid durchströmt den innerhalb des Behälters 15 als Festbett angeordneten Farbstoff 13 radial nach außen, so daß das mit Farbstoff versehene überkritische
20 Fluid in Pfeilrichtung 12 den Farbansatztopf 5 verläßt.

Die in der Figur 4 dargestellte dritte Ausführungsform des Farbansatztopfes 5 ist als Wirbelschicht-Farbansatztopf 5
25 ausgebildet, wobei dieser Farbansatztopf einen innenliegenden zylindrischen Behälter 10 aufweist, der kopfseitig und fußseitig mit einer Sintermetallplatte 9 verschlossen ist, wobei die Sintermetallplatten 9 als Filter ausgebildet sind und eine Porenweite von maximal $30 \mu\text{m}$ aufweisen.

30

Innerhalb des Behälters 10 wird der Dispersionsfarbstoff 13 derart angeordnet, daß dieser Dispersionsfarbstoff 13 durch das in den Farbansatztopf 5 einströmende überkritische Fluid (Strömungsrichtung 11) verwirbelt wird. Das mit dem
35 gelösten Farbstoff versehene überkritische Fluid verläßt dann in Pfeilrichtung 12 den Farbansatztopf 5. Um dies zu ermöglichen, weist der in Figur 4 gezeigte Farbansatztopf 5 vier, gleichmäßig über den Umfang des Farbansatztopfes ver-

teilte Auslaßstutzen 30 auf. Das Verhältnis der axialen Länge des Behälters 10 zu dessen Durchmesser beträgt bei der in Figur 4 gezeigten Ausführungsform 1:2,5. Ferner weist der in Figur 4 gezeigte Farbansatztopf 5 eine Mantel-

5 heizung 31 auf.

Alle in den Figuren 2 bis 4 gezeigten Farbansatztöpfe 5 sind mit einem fluiddicht verschließbaren Deckel 14 (Schnellverschluß) versehen.

10

Der in Figur 2 gezeigte Farbansatztopf 5 wird bei dem nachfolgend beschriebenen Färbeversuch 2 und der in Figur 3 gezeigte Farbansatztopf 5 wird bei dem nachfolgend beschriebenen Färbeversuch 3 verwendet.

15

Die nachfolgend noch beschriebenen Färbeversuche 1 bis 3 wurden auf derselben Anlage, wie diese in Figur 1 gezeigt ist, unter denselben Bedingungen durchgeführt, wobei sich lediglich die Art des Lösens des hierfür verwendeten Farbstoffes unterschied.

20

Bei allen drei Färbeversuchen wurde eine aus vier Nähgarn-X-Spulen (Gesamtgewicht 9,8 kg) bestehende Säule gefärbt, wobei das Nähgarn aus Polyesterfasern

25 (Polyethylenterephthalat) bestand. Hierfür wurde bei allen drei Färbeversuchen folgender Farbstoff eingesetzt:

3 Gew.% eines marineblauen Dispersionsfarbstoffes.

30 Der eingesetzte marineblaue Dispersionsfarbstoff war ein reiner Farbstoff, d.h. er wies keine Stellmittel oder sonstige Zusätze auf.

Die Bedingungen bei allen drei Färbeversuchen waren die

35 folgenden:

Überkritisches Fluid:	Kohlendioxid
Flottenverhältnis:	1:8

Temperatur: 130 °C
Druck: 250 bar
Färbezeit: 35 Minuten

5 Am Ende aller Färbungen, d.h. nachdem das mit nicht
aufgezogenem Restfarbstoff beladene überkritische Kohlendio-
oxid für fünf Minuten in dem zweiten Zirkulationskreislauf
11 behandelt worden war, wurde der Druck innerhalb von zehn
10 Minuten von 250 bar auf 80 bar abgelassen, wobei bei Errei-
chen dieses Enddruckes von 80 bar eine kontinuierliche
Druckabsenkung bis zum Normaldruck innerhalb von vier Minu-
ten erfolgte.

Färbeversuch 1

15 Zu Beginn der Färbung wurde der Farbstoff bodenseitig
innerhalb des Färbeautoklaven in einem Baumwollsack ange-
ordnet, so daß der Farbstoff bei diesem Färbeversuch 1
nicht unerwünscht aus dem Färbeautoklaven ausgetragen wer-
den konnte.

20

Färbeversuch 2

Nach Erreichen der zuvor genannte Färbetemperatur und des
zuvor aufgeführten Färbedruckes wurden die in der Figur 1
gezeigten Ventile 4, 6 und 7 so eingestellt, daß während
25 der gesamten Färbezeit von 35 Minuten ein Teilstrom des
überkritischen Kohlendioxids in Pfeilrichtung 11 in den
Farbansatztopf 5 eingeführt und das mit Farbstoff beladene
überkritische Fluid in Pfeilrichtung 12 wieder dem
Färbezirkulationskreislauf 2 zugeführt wurde. Hierbei wurde
30 durch das überkritische Kohlendioxid im Farbansatztopf 5
(Figur 2) eine Wirbelschicht ausgebildet, wobei das
überkritische Kohlendioxid mit einer Minimalfluidisations-
Geschwindigkeit von 0,06 m/s in Pfeilrichtung 11 zugeführt
wurde.

35

Färbeversuch 3

Für diesen Färbeversuch wurde der gesamte Farbstoff in dem
in der Figur 3 gezeigten Behälter 15 angeordnet, wobei die

übrigen Bedingungen den Bedingungen entsprachen, wie diese vorstehend für den Färbeversuch 2 beschrieben sind.

Die visuelle Auswertung der Färbungen ergab, daß alle X-
5 Spulen, die nach dem Färbeversuch 1 gefärbt worden sind, unegal waren und teilweise nicht angefärbte Bereiche zeigten. Desweiteren konnte bei diesem so gefärbten Material eine Vielzahl von Farbstoffausfällungen auf dem Material festgestellt werden.

10

Die nach den Färbeversuchen 2 und 3 gefärbten Spulen waren alle egal gefärbt, wobei im Farbausfall (Farbton und Farbtiefe) über die axialen Längen und die radialen Abmessungen der gefärbten Spulen kein Unterschied festgestellt werden
15 konnte.

20

Desweiteren ist festzuhalten, daß die nach dem Färbeversuch 1 erstellte Färbung im Vergleich zu den nach den Färbeversuchen 2 und 3 erstellten Färbungen wesentlich heller war.

Die gemessenen Naßechtheiten (Reibechtheit, Waschechtheit, Wasserechtheit und Schweißechtheit) der nach dem Färbeversuch 1 erstellten Färbung lagen zwischen 1 und 2 und waren somit nicht akzeptabel, während die zuvor genannten Echtheiten der nach den Färbeversuchen 2 und 3 erstellten Färbungen zwischen 4 und 5 lagen und somit als sehr gut zu bezeichnen sind.

Bei dem Färbeversuch 1 verblieb ein Rückstand an Farbstoff,
30 der zusammengesintert war und der etwa 30 Gew.% der ursprünglich eingesetzten Farbstoffmenge ausmachte.

Patentansprüche

- 5 1. Verfahren zum Färben eines textilen Substrates in mindestens einem überkritischen Fluid, vorzugsweise zum Färben von Garnspulen in überkritischem Kohlendioxid, bei dem man das textile Substrat in einem Autoklaven anordnet und dort mit dem mindestens einen Farbstoff aufweisenden überkritischen Fluid an- bzw. durchströmt, dadurch gekennzeichnet,
10 daß man den mindestens einen Farbstoff als Farbstoffschüttung, als Farbstoffschmelze, als Farbstofflösung und/oder als Farbstoffdispersion mit dem überkritischen Fluid unter Ausbildung einer stabilen Lösung des Farbstoffes in dem
15 überkritischen Fluid in Kontakt bringt, ohne daß dabei der ursprünglich gelöste Farbstoff aus der Lösung wieder ausfällt oder ohne daß sich dabei in der Lösung Farbstoffagglomerate ausbilden, die eine Teilchengröße von mehr als 30 μm , vorzugsweise von mehr als 15 μm , besitzen.
- 20 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Farbstoffschüttung als Wirbelschicht und/oder als ein von dem überkritischen Fluid angeströmtes bzw. durchströmtes Festbett aufmacht.
- 25 3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Farbstoffschüttung mit Inertpartikeln versieht.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß
30 die Farbstoffschüttung aus den mit dem mindestens einen Farbstoff beschichteten Inertpartikeln besteht.
5. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man in der Wirbelschicht und/oder
35 dem Festbett ein Granulat des mindestens einen Farbstoffes vorsieht.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß

man als Granulat ein solches Farbstoffgranulat auswählt, das einen mittleren Partikeldurchmesser zwischen 0,5 mm und 5 mm, vorzugsweise zwischen 1,5 mm und 3 mm, aufweist.

5 7. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man den Farbstoff bzw. das Farbstoffgranulat mit einer Minimalfluidisations-Geschwindigkeit zwischen 0,02 m/s und 0,12 m/s, vorzugsweise zwischen 0,04 m/s und 0,06 m/s, in der Wirbelschicht verwirbelt.
10

8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Farbstoffschüttung als solche Schüttung ausbildet, deren axiale Länge wesentlich größer ist als deren radiale
15 Abmessung und daß man das überkritische Fluid im wesentlichen axial durch das Schüttgut leitet.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Farbstoffschüttung auswählt, deren axiale Länge
20 zwei- bis zehnmal, vorzugsweise vier- bis siebenmal, größer ist als deren radiale Abmessung.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man den mindestens einen Farbstoff in einem mit Kammern oder Kanälen versehenen Inertmaterial derart anordnet, daß man den mindestens einen Farbstoff in die
25 Kammern bzw. Kanäle einfüllt, und daß man die Inertmaterial derart zur Strömungsrichtung des überkritischen Fluids ausrichtet, daß die Kammern bzw. Kanäle von dem überkritischen
30 Fluid durchströmt werden.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß man das Inertmaterial mit wabenartigen Kammern bzw. Kanälen versieht.
35

12. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man den mindestens einen Farbstoff als Farbstoffschmelze, als Farbstofflösung und/oder als Farbstoffdispersion in das

überkritische Fluid injiziert.

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß man den mindestens einen Farbstoff als Farbstoffschmelze injiziert, wobei man den Farbstoff zuvor unter Inertgas aufschmilzt.

14. Verfahren nach Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, daß man den mindestens einen Farbstoff mittels einer Düse in das überkritische Fluid injiziert.

15. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß man die Farbstoffschmelze, die Farbstofflösung und/oder die Farbstoffdispersion über eine vom überkritischen Fluid durchströmten Mischzone in das jeweils verwendete überkritische Fluid dosiert.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 12, 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Herstellung der Farbstofflösung bzw. der Farbstoffdispersion als Lösungsmittel bzw. Dispersionsmittel Aceton, Chloroform, Dimethylformamid, Ethylenglykol, Propylenglykol, ein Öl und/oder einen niedrigen Alkohol, insbesondere Ethanol, Propanol-2, Propanol-1, Butanol-1 und/oder Butanol-2, verwendet.

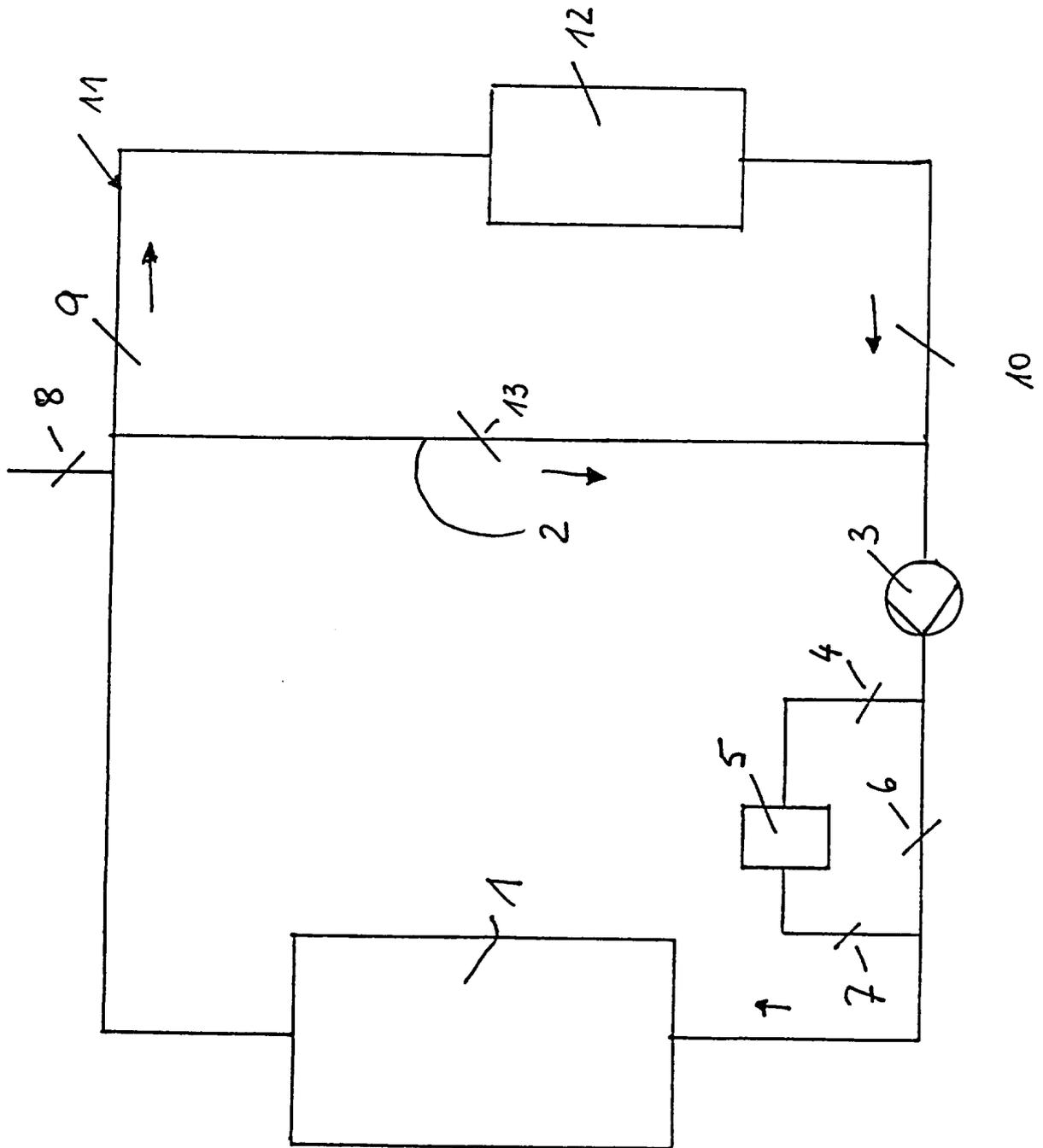
17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Farbstoffdispersion, vorzugsweise eine wäßrige Farbstoffdispersion, in das überkritische Fluid injiziert.

18. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man als zu färbendes textiles Substrat eine X-Spule eines Nähgarnes aus Polyesterfasern auswählt.

19. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man als überkritisches Fluid ein überkritisches Kohlendioxid und als mindestens einen Farbstoff einen Dispersionsfarbstoff auswählt.

20. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man das mit dem gelösten Farbstoff versehene überkritische Fluid durch ein Filter filtriert, wobei man hierfür ein Filter auswählt, dessen Porengröße kleiner oder gleich $30\ \mu\text{m}$, vorzugsweise kleiner oder gleich $15\ \mu\text{m}$, ist.

FIG. 1



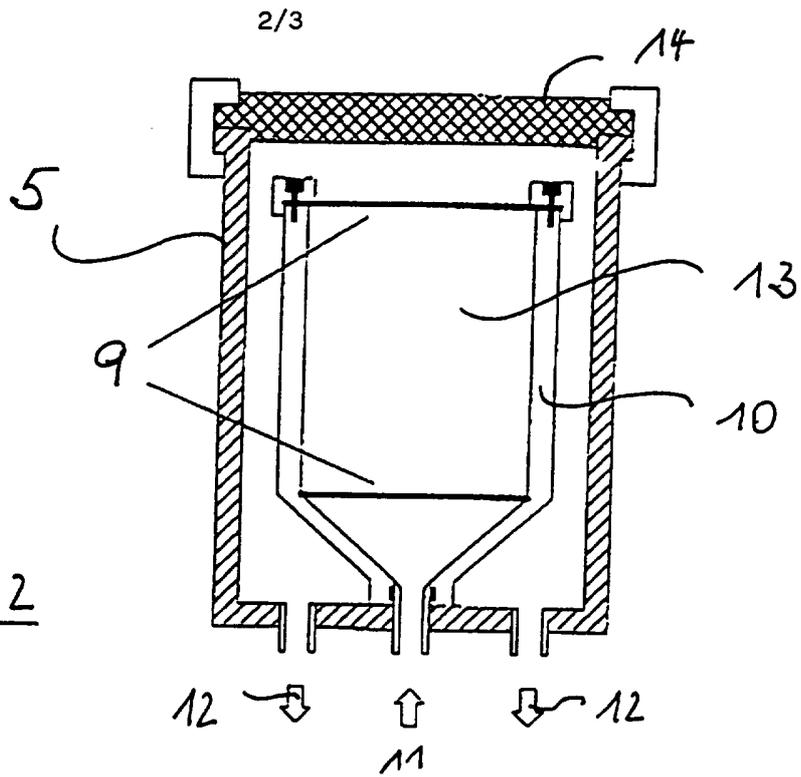


FIG. 2

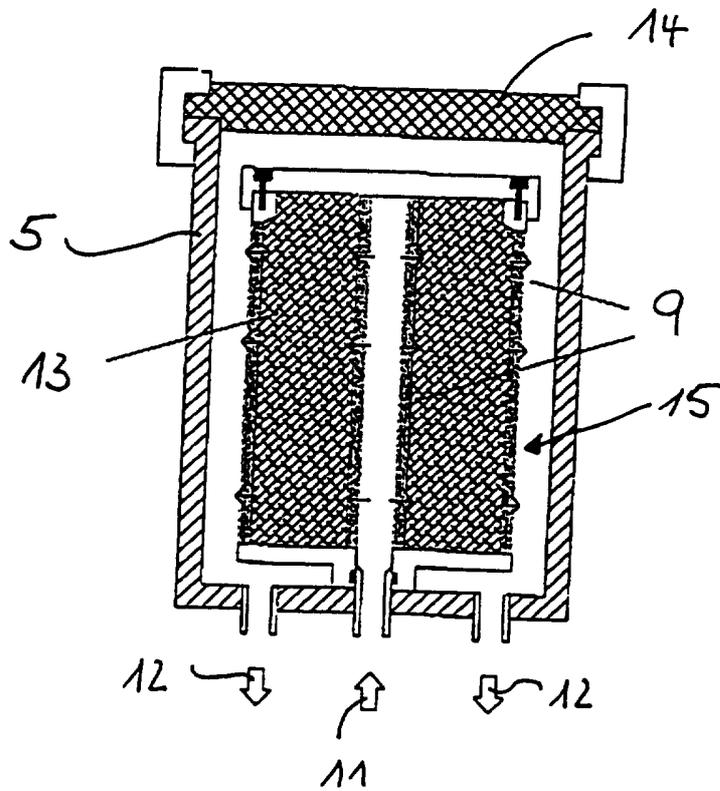


FIG. 3

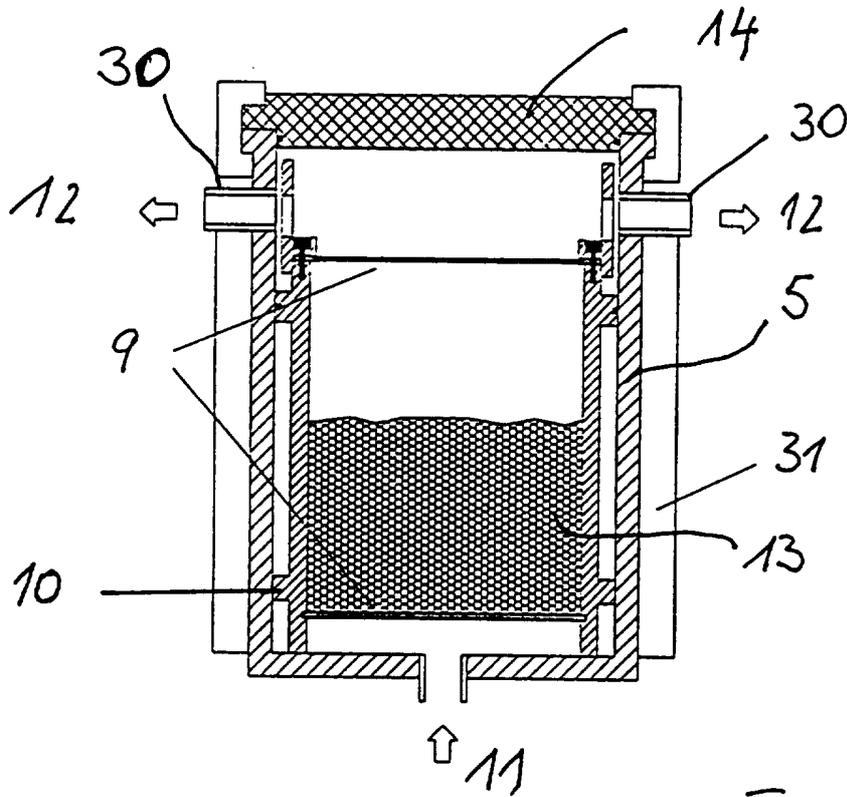


FIG. 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PC1/DE 96/01456

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 D06P1/00

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)
IPC 6 D06P D06M D06B

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 practical, 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.
A	DE 42 37 823 A (AMANN & SOEHNE) 14 April 1994 see column 6, line 60 - column 7, line 51; claims; figures ---	1-20
A	WO 93 14259 A (JASPER GMBH) 22 July 1993 see claims; figures ---	1-20
A	DE 39 06 724 A (DEUTSCHES TEXTILFORSCHZENTRUM) 13 September 1990 cited in the application see the whole document ---	1-20
A	WO 94 18264 A (MINNESOTA MINING & MFG ; PERMAN CRAIG A (US); BARTKUS JOANNE M (US)) 18 August 1994 see claims ---	1-20
	-/--	

Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

- * Special categories of cited documents :
- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 - *E* earlier document but published on or after the international filing date
 - *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)
 - *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 - *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
 - *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
 - *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
 - *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.
 - *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 26 February 1997	Date of mailing of the international search report 07. 03 97
---	---

Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016	Authorized officer Blas, V
---	-----------------------------------

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PL 1/DE 96/01456

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 42 38 622 A (AMANN & SOEHNE) 19 May 1994 see the whole document ---	1-20
A	DE 42 38 621 A (AMANN & SOEHNE) 19 May 1994 see the whole document ---	1-20
A	JOURNAL OF THE TEXTILE INSTITUTE, vol. 84, no. 4, 1 January 1993, pages 534-552, XP000441291 KNITTEL D ET AL: "APPLICATION OF SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE IN FINISHING PROCESSES" see the whole document -----	1-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 96/01456

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4237823 A	14-04-94	AT 137821 T WO 9409201 A DE 59302517 D EP 0615561 A ES 2087770 T	15-05-96 28-04-94 13-06-96 21-09-94 16-07-96
-----	-----	-----	-----
WO 9314259 A	22-07-93	DE 4200352 A CZ 9401640 A EP 0620875 A	19-08-93 16-11-94 26-10-94
-----	-----	-----	-----
DE 3906724 A	13-09-90	NONE	
-----	-----	-----	-----
WO 9418264 A	18-08-94	US 5340614 A CA 2154359 A EP 0683804 A JP 8506612 T US 5508060 A	23-08-94 18-08-94 29-11-95 16-07-96 16-04-96
-----	-----	-----	-----
DE 4238622 A	19-05-94	NONE	
-----	-----	-----	-----
DE 4238621 A	19-05-94	NONE	
-----	-----	-----	-----

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PL 1/DE 96/01456

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 D06P1/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 D06P D06M D06B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 42 37 823 A (AMANN & SOEHNE) 14. April 1994 siehe Spalte 6, Zeile 60 - Spalte 7, Zeile 51; Ansprüche; Abbildungen ---	1-20
A	WO 93 14259 A (JASPER GMBH) 22. Juli 1993 siehe Ansprüche; Abbildungen ---	1-20
A	DE 39 06 724 A (DEUTSCHES TEXTILFORSCHZENTRUM) 13. September 1990 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1-20
A	WO 94 18264 A (MINNESOTA MINING & MFG ; PERMAN CRAIG A (US); BARTKUS JOANNE M (US)) 18. August 1994 siehe Ansprüche ---	1-20

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- 'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- 'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- '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)
- 'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- 'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

'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

'X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

'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

'&' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

26. Februar 1997

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

07.03.97

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde
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

Bevollmächtigter Bediensteter

Blas, V

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 42 38 622 A (AMANN & SOEHNE) 19.Mai 1994 siehe das ganze Dokument ---	1-20
A	DE 42 38 621 A (AMANN & SOEHNE) 19.Mai 1994 siehe das ganze Dokument ---	1-20
A	JOURNAL OF THE TEXTILE INSTITUTE, Bd. 84, Nr. 4, 1.Januar 1993, Seiten 534-552, XP000441291 KNITTEL D ET AL: "APPLICATION OF SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE IN FINISHING PROCESSES" siehe das ganze Dokument -----	1-20

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 96/01456

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 4237823 A	14-04-94	AT 137821 T WO 9409201 A DE 59302517 D EP 0615561 A ES 2087770 T	15-05-96 28-04-94 13-06-96 21-09-94 16-07-96
-----	-----	-----	-----
WO 9314259 A	22-07-93	DE 4200352 A CZ 9401640 A EP 0620875 A	19-08-93 16-11-94 26-10-94
-----	-----	-----	-----
DE 3906724 A	13-09-90	KEINE	
-----	-----	-----	-----
WO 9418264 A	18-08-94	US 5340614 A CA 2154359 A EP 0683804 A JP 8506612 T US 5508060 A	23-08-94 18-08-94 29-11-95 16-07-96 16-04-96
-----	-----	-----	-----
DE 4238622 A	19-05-94	KEINE	
-----	-----	-----	-----
DE 4238621 A	19-05-94	KEINE	
-----	-----	-----	-----