(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer: **0 088 997**
A1

(12) # EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 83102291.8

(22) Anmeldetag: 09.03.83

(51) Int. Cl.³: D 06 P 5/15
D 06 Q 1/02, D 06 P 5/12

(30) Priorität: 15.03.82 DE 3209329

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
21.09.83 Patentblatt 83/38

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB IT LI

(71) Anmelder: CASSELLA Aktiengesellschaft
Hanauer Landstrasse 526
D-6000 Frankfurt am Main 61(DE)

(72) Erfinder: Stahl, Theo
Barbarossastrasse 5
D-6000 Frankfurt am Main 60(DE)

(72) Erfinder: Bühler, Ulrich, Dr.
Kastanienweg 8
D-8755 Alzenau(DE)

(74) Vertreter: Urbach, Hans-Georg, Dr. et al,
Hanauer Landstrasse 526
D-6000 Frankfurt am Main 61(DE)

(54) **Verfahren zur Herstellung von Ausbrenneffekten auf Textilmaterialien.**

(57) Bei dem Verfahren zur Herstellung von weißen oder bunten Ausbrenneffekten auf Textilmaterialien, die aus einem Gemisch aus hydrophoben Fasern und Cellulosefasern bestehen, wird auf das Textilmaterial ein oder mehrere Dispersionsfarbstoffe zum Anfärben des hydrophoben Faseranteils, gegebenenfalls zusammen mit einem oder mehreren Farbstoffen für das Anfärben des Celluloseanteils in Form einer Farbflotte oder Druckpaste aufgebracht und anschließend angetrocknet oder getrocknet und danach eine Ausbrennpaste mustermäßig aufgedruckt und das Textilmaterial anschließend bei Temperaturen von 100 bis 240°C wärmebehandelt und danach fertiggestellt. Dabei wird eine Farbflotte oder Druckpaste verwendet, die einen oder mehrere Dispersionsfarbstoffe enthält, die durch das Ausbrennmittel geätzt werden.

EP 0 088 997 A1

Croydon Printing Company Ltd.

Verfahren zur Herstellung von Ausbrenneffekten auf Textilmaterialien

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von weißen oder bunten Ausbrenneffekten auf Textilmaterialien, die aus einem Gemisch aus hydrophoben Fasern und Cellulosefasern bestehen, wobei auf das Textilmaterial ein oder mehrere Dispersionsfarbstoffe zum Anfärben des hydrophoben Faseranteils, gegebenenfalls zusammen mit einem oder mehreren Farbstoffen für das Anfärben des Celluloseanteils in Form einer Farbflotte oder Druckpaste aufgebracht und anschließend vorsichtig angetrocknet oder getrocknet und danach eine Ausbrennpaste mustermäßig aufgedruckt wird, wobei die Reihenfolge des Aufdruckens der Druckpaste und Ausbrennpaste auch vertauscht sein und bei Verwendung einer Druckpaste das Antrocknen oder Zwischentrocknen entfallen kann und das Textilmaterial anschließend bei Temperaturen von 100 bis 240°C wärmebehandelt wird, worauf gegebenenfalls ein oder mehrere der den Celluloseanteil färbenden Farbstoffe fixiert werden und das Textilmaterial fertiggestellt wird.

Die Herstellung von Ausbrenneffekten auf Textilmaterialien, die aus einem Gemisch aus hydrophoben Fasern, z.B. Polyesterfasern und Cellulosefasern, bestehen, ist seit langem bekannt. Dabei wird auf das Mischgewebe eine Ausbrennpaste mustermäßig aufgedruckt, die als Ausbrennmittel tatsächliche oder potentielle starke Säuren enthält, die bei der anschließenden Behandlung bei hoher Temperatur eine Verzuckerung oder Carbonisierung, d.h. eine Zerstörung der Cellulosefasern an den aufgedruckten Stellen, bewirken. Die Reste der ausgebrannten Cellulosefasern können durch einfaches Auswaschen aus dem Gewebe entfernt werden. Es wird so ein Textilmaterial erhalten, das mustermäßig transparente Stellen besitzt, die nur noch aus hydrophoben Fasern bestehen. Tatsächliche oder potentielle starke Säuren sind z.B. Schwefelsäure, Amidosulfonsäure, Sulfonsäuren, wie z.B. Dibutylnaphthalin-sulfonsäure, Natriumbisulfat,

Aluminiumsulfat und Aluminiumchlorid. Dieses Ausbrennverfahren kann mit einer Anfärbung des hydrophoben Faseranteils und/oder des Celluloseanteils kombiniert werden.

Zur Herstellung von weißen oder bunten Ausbrenneffekten auf buntem Fond sind dabei verschiedene Möglichkeiten bekannt. Man kann z.B. Polyester/Cellulosefaser-Mischgewebe nacheinander mit Dispersions- und Reaktivfarbstoffen oder gemeinsam mit deren Mischung färben und anschließend durch Aufdrucken eines Ausbrennmittels und gegebenenfalls eines gegen dieses Ausbrennmittel beständigen Dispersionsfarbstoffs den Celluloseanteil des Gewebes mustermäßig zerstören. Ist nur der Celluloseanteil z.B. reaktiv gefärbt worden, so ergibt eine farblose Ausbrennpaste den normalen farblosen Ausbrenner. Bei Zusatz eines ausbrennbeständigen Dispersionsfarbstoffs zur Ausbrennpaste wird der Polyesteranteil an der ausgebrannten Stelle von diesem Farbstoff gefärbt.

Wird nur der Polyesteranteil durch Dispersionsfarbstoffe gefärbt, so ergibt eine farblose Ausbrennpaste an der bedruckten Stelle eine starke Farbvertiefung und Brillanzsteigerung. Bei Zusatz eines ausbrennbeständigen Dispersionsfarbstoffs zur Ausbrennpaste addiert sich der Farbton dieses Farbstoffs mit dem des Fonddispersionsfarbstoffs zu einer in der Regel trüben Nuance.

Wenn, wie in diesen beiden Fällen, im Fond nur ein Mischgewebeanteil angefärbt wird, ergibt sich ein unruhiges, schipperiges, jeansartiges Warenbild.

Als weitere Möglichkeit kann der Fond mit Dispersions- und z.B. Reaktivfarbstoff angefärbt werden. Eine farblose Ausbrennpaste ruft dann auf den bedruckten Stellen eine Farbabschwächung hervor; eine farbige Ausbrennpaste erzeugt die gleiche Farbtonaddition wie beim Aufdruck auf eine Ware, bei der nur der Polyesteranteil vorgefärbt wurde.

Der völlig durchgefärbte Fond ergibt zwar ein ruhiges Warenbild, jedoch ist es zum einen nicht möglich, weiße Ausbrenneffekte zu erzielen, zum anderen ist man bei bunt auszubrennenden Mustern bei der Farbtonwahl festgelegt auf die Additionsfarbe. Klare, insbesondere gelbe, rote oder blaue Töne können also nicht erhalten werden.

Es ist auch möglich, das Polyester/Cellulosefaser-Mischgewebe zuerst farblos oder bunt mustermäßig auszubrennen und anschließend den Polyester- und/oder Cellulosefaser-Anteil des Fonds zu überfärben. Dabei ergeben sich aber wiederum die oben angegebenen Nachteile, wie unruhiges Warenbild bzw. Additionsfarbton. Prinzipiell ist es auch möglich, das Mischgewebe zu färben und dabei die anschließend auszubrennenden Stellen zu reservieren, wie es z.B. in der DE-OS 28 56 283 beschrieben wird. Auf diese Weise ist es jedoch sehr problematisch, scharf begrenzte, insbesondere filigranartige Muster zumal auf dunklem Untergrund herzustellen. Darüberhinaus erfordern die beiden letztgenannten zweistufigen Verfahren einen hohen Arbeits-, Zeit- und maschinellen Aufwand, und bei der Verwendung von vorgefärbtem Material ist zudem eine aufwendige Vorratshaltung erforderlich.

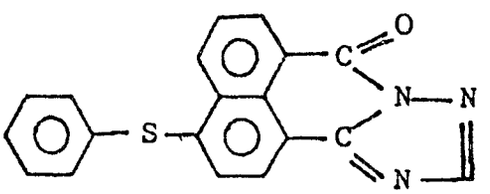
Die oben angegebenen Nachteile der bekannten Verfahren zur Herstellung von weißen oder bunten Ausbrenneffekten auf Textilmaterialien, die aus einem Gemisch hydrophober Fasern und Cellulosefasern bestehen, können überwunden werden, wenn erfindungsgemäß bei dem eingangs geschilderten Ausbrennverfahren die Farbflotte oder Druckpaste einen oder mehrere durch das Ausbrennmittel ätzbare Dispersionsfarbstoffe enthält.

Als durch die Ausbrennpaste ätzbare Dispersionsfarbstoffe werden solche verwendet, deren Chromophore durch die in Ausbrennpasten enthaltenen Ausbrennmittel zerstört werden und/oder die durch diese Ausbrennmittel in Formen überführt werden, die auf die hydrophoben Fasern nicht mehr

aufziehen. Beispiele für Farbstoffe, die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren geätzt werden können, sind Azofarbstoffe, die ganz oder überwiegend in der Azoform vorliegen, Naphthalimid-Farbstoffe und bestimmte Anthrachinonfarbstoffe.

Monoazofarbstoffe, die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren geätzt werden können, sind z.B. solche mit carbocyclischen oder heterocyclischen Diazo- und/oder Kupplungskomponenten aus der Reihe der Aniline, Naphthylamine, Phenole, Naphthole, 5- oder 6-Ringheterocyclen, die gegebenenfalls benzkondensiert sein können. Geeignete Disazofarbstoffe sind z.B. solche, deren Mittelkomponente sich von Anilinen, Naphthylaminen oder 5- oder 6-ringheterocyclischen Aminen ableitet. Beispiele für ätzbare Azofarbstoffe sind: C.I. Disperse Yellow 7, 23 und 68; C.I. Disperse Orange 1, 3, 5, 13, 18, 19, 20, 21, 25, 29, 30, 33, 38, 44, 55, 61, 66, 71, 81 , 96, 127, 128 und 130; C.I. Disperse Red 1, 2, 5, 7, 13, 17, 43, 50, 54, 56, 65, 73, 76, 82, 90, 134, 151, 160, 167, 168, 177, 180, 183, 184, 202, 203, 279, 281, 311, 312 und 324; C.I. Disperse Violett 12, 13, 24, 48, 58, 63 und 33; C.I Disoerse Blue79, 85, 94, 122,125, 130, 139 148, 149, 165, 165/1, 165/2, 171, 183, 284, 287, 290, 295 und 330; C.I. Disperse Brown 1, 4/1 und 19; C.I. Disperse Green 9.

Als Beispiel für Naphthalimid-Farbstoffe, die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren geätzt werden können, wird der Farbstoff der Formel



genannt.

Anthrachinonfarbstoffe, die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren geätzt werden können, sind z.B. solche, die eine

oder mehrere Carbonestergruppen besitzen, wie z.B. der Farbstoff C.I. Disperse Blue 288.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden als ätzbare Dispersionsfarbstoffe vorzugsweise Azofarbstoffe, die ganz oder überwiegend in der Azoform vorliegen, eingesetzt.

Säureresistente und damit beim erfindungsgemäßen Verfahren ätzbeständige Dispersionsfarbstoffe, die zur Herstellung von mehrfarbigen Dessins mit den ätzbaren Dispersionsfarbstoffen kombiniert werden können, sind z.B. Anthrachinon-, Naphthalimid-, Nitro-, Chinaphthalon- oder Methinfarbstoffe bzw. durch Azokupplung hergestellte Farbstoffe, die überwiegend in der Hydrazonform vorliegen, wie z.B. Azofarbstoffe mit 2-Hydroxypyridon-6-derivaten als Kupplungskomponenten. Geeignete ätzmittelbeständige Farbstoffe sind z.B. C.I. Disperse Yellow 63, 114, 180, 54 und 58; C.I. Disperse Orange 146 und 139; C.I. Disperse Red 60, 91, 92 und 132; C.I. Vat Red 41; C.I. Disperse Violett 35; C.I. Disperse Blue 56 und 87.

Bei der Herstellung von weißen Ausbrenneffekten ist es auch möglich, den Ausbrennpasten säurebeständige optische Aufheller zuzusetzen.

Zum Anfärben des Celluloseanteils des Mischfasertextilmaterials eignen sich alle Farbstoffe, die zum Färben von Cellulose bekannt sind und die den hydrophoben Faseranteil nicht anschmutzen, so z.B. ausgewählte Reaktiv-, Substantiv-, Küpen-, Leukoküpenester-, Schwefel- oder Entwicklungsfarbstoffe, von denen vorzugsweise Reaktiv- und Substantivfarbstoffe zum Einsatz kommen.

Der Celluloseanteil kann auch vor oder nach dem Ausbrennverfahren angefärbt werden. Dabei wird zweckmäßigerweise nach dem Vorfärben bzw. vor dem Nachfärben gewaschen. Die benutzten Farbstoffe für das Färben des Celluloseanteils sollten die hydrophoben Fasern, insbesondere die Polyesterfasern, möglichst wenig anschmutzen. Dies gilt insbeson-

bei der Herstellung von weißen Ausbrenneffekten. Für das Vorfärben des Celluloseanteils eignen sich z.B. vor allem Schwefelfarbstoffe, insbesondere aber Substantiv- und Reaktivfarbstoffe. Für das Nachfärben des Celluloseanteils eignen sich z.B. vor allem Schwefel-, Küpen-, Leukoküpenester-farbstoffe, insbesondere aber Substantiv- und Reaktivfarbstoffe. Vorzugsweise werden die Farbstoffe für die beiden Faserteile gleichzeitig, d.h. im Verlauf des Ausbrennverfahrens, aufgebracht. Hierfür sind z.B. geeignet Dispersions- und Substantivfarbstoffe, vorzugsweise Dispersions- und Reaktivfarbstoffe.

Reaktivfarbstoffe, die sich zum Anfärben des Celluloseanteils des Mischfasertextilmaterials nach dem erfindungsgemäßen Verfahren eignen, sind die bekannten Handelsfarbstoffe aus der Reihe der Azo-, Azomethin-, Chinophthalon-, Nitro- oder Anthrachinonreihe, die einen oder mehrere faserreaktive Reste aus der Klasse der Triazine, Chinoxaline, Phthalazine, Pyridazine, Pyrimidine, α,β-ungesättigten aliphatischen Carbonsäuren und aliphatischen Phosphonsäuren enthalten. Im folgenden sind Beispiel für faserreaktive Reste bzw. die wichtigsten Verbindungen, von denen sich fasereaktive Reste ableiten, genannt: 2-Fluor-, 2-Chlor- oder 2-Brom-ethylsulfonyl-Rest, 2-Sulfato-, 2-Thiosulfato- oder 2-Phosphato-ethylsulfonyl-Rest bzw. deren Natrium- oder Kaliumsalze, 2-Sulfatoethylsulfonylamino-Rest bzw. dessen Natrium- oder Kaliumsalz, Vinylsulfonyl-Rest, 2-Chlorvinylsulfonyl-Rest, Cyanur-chlorid, -fluorid oder -bromid, Dihalogenaminotriazine, wie z.B. 2.4-Dichlor-6-aminotriazin, 2,4-Dichlor-6(2-hydroxyethylamino)-, 2.4-Dichlor-6-methylamino-, 2.4-Dichlor-6-phenylamino-, 2.4-Dichlor-6(o-, n- oder p-sulfophenyl)amino-triazin, Dihalogenalkoxy- und -aryloxy-sym.-triazine, Tetrahalogen-pyrimidine, 2.4.6-Trifluor-5-chlorpyrimidin, Tetrachlorpyrimidin, 2.4.6-Trihalogenpyrimidine, Tetra-chlorpyridazin, Derivate heterocyclischer Carbon- oder Sulfonsäuren, wie z.B. 3.6-Dichlorpyridazin-4-carbonsäurechlorid, 2.4-Dichlorpyrimidin-5-

carbonsäurechlorid, 2.4.6-Trichlorpyrimidin-5-carbonsäurechlorid, 4.5-Dichlor-6-pyridazonyl-propionylchlorid, 1.4-Dichlorphthalazin-6-carbonsäurechlorid, 5.6-Dichlor-4-methyl-2-methylsulfonyl-pyrimidin, 2- oder 3-Monochlorchinoxalin-6-carbonsäurechlorid oder -6-sulfonsäurechlorid, 2.3-Dichlorchinoxalin-6-carbonsäurechlorid oder -6-sulfonsäurechlorid, 2.4-Dichlorchinazolin-6- oder -7-carbonsäure- oder -sulfonsäurechlorid, 2-Chlorbenzthiazol-5- oder -6-carbonsäurechlorid oder -5- oder -6-sulfonsäurechlorid, 2-Methylsulfonyl- oder 2-Ethylsulfonyl- oder 2-Phenylsulfonylbenzthiazol-5- oder -6-sulfonsäurechlorid, 4.5-Dichlorpyridazon-2, Acrylsäurechlorid, 3-Chlorpropionsäurechlorid oder den Phosphonsäure bzw. Alkylphosphonsäure-Rest. Als Reaktivfarbstoffe geeignet sind z.B. die im Colour-Index aufgeführten Reactive Dyes, sofern sie den hydrophoben Faseranteil nicht anschmutzen.

Substantivfarbstoffe, die sich zum Anfärben des Celluloseanteils des Mischgewebes nach dem erfindungsgemäßen Verfahren eignen, sind ausgewählte bekannte Handelsfarbstoffe, z.B.aus der Reihe der Monoazo-, Disazo-, Trisazo- und Tetrakisazofarbstoffe sowie aus der Reihe der Kondensationsfarbstoffe, der Direktfarbstoffe mit einer Harnstoff-Brücke, der Triazinylfarbstoffe, der Kupferkomplex-Farbstoffe und der nachzubehandelnden Direktfarbstoffe. Als substantive Farbstoffe geeignet sind z.B. die im Colour-Index aufgeführten Direct Dyes, sofern sie den hydrophoben Faseranteil nicht anschmutzen.

Als Ausbrennmittel werden starke Säuren bzw. starke Säuren abspaltende Verbindungen verwendet, die bei der nachfolgenden Wärmebehandlung eine Zerstörung der Cellulosefasern bewirken. Geeignet sind z.B. Schwefelsäure, Amido-sulfosäure, Natriumbisulfat, Aluminiumsulfat, Aluminiumchlorid, Dibutylnaphthalinsulfonsäure sowie p-Toluolsulfonsäure, Methansulfonsäure sowie Sulfonsäuren aus der Reihe der Arenmono- oder di-sulfonsäuren, Alkan-sulfonsäuren mit 1 bis 8 C-Atomen, Alken-sulfonsäuren mit 2 bis 5 C-Atomen, Cycloalkan-sulfonsäuren mit 5 bis 7 C-Atomen, der N-, O-

S-haltigen fünf- oder sechsringheterocyclischen Sulfonsäuren. Diese Sulfonsäuren können gegebenenfalls ein oder mehrfach substituiert sein, wobei bei mehrfacher Substitution die Substituenten gleich oder verschieden sein können. Als geeignete Substituenten sind z.B. zu nennen: Alkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 8 C-Atomen, Alkenyl mit 3 bis 5 C-Atomen, Alkylcarbonyl mit insgesamt bis zu 8 C-Atomen, gegebenenfalls substituiertes Phenylcarbonyl, gegebenenfalls substituiertes Aminocarbonyl, Alkoxycarbonyl mit insgesamt bis zu 9 C-Atomen, Phenoxycarbonyl, Cyan, Nitro, Fluor, Chlor, Brom, Hydroxycarbonyl, Aminosulfonyl, Alkylsulfonyl mit bis zu 8 C-Atomen, gegebenenfalls substituiertes Phenylsulfonyl, Alkylsulfinyl mit bis zu 8 C-Atomen, gegebenenfalls substituiertes Phenylsulfinyl, Phenyl, Hydroxy oder Acetamino, Thiocyano.

Ferner sind als Ausbrennmittel geeignet die Alkalisalze von Sulfonsäuren, insbesondere die Natrium- oder Kaliumsalze, in Kombination mit Schwefelsäure. Selbstverständlich können auch Mischungen mehrerer Ausbrennmittel zum Einsatz kommen. Bevorzugt werden solche Ausbrennmittel, die den hydrophoben Faseranteil nicht oder möglichst wenig angreifen. Bevorzugte Ausbrennmittel sind Natriumbisulfat, p-Toluolsulfonsäure, Methansulfonsäure und Alkylnaphthalinsulfonsäuren evtl. im Gemisch mit Schwefelsäure.

Das Ausbrennmittel wird wie üblich in Form einer Ausbrennpaste auf das Gewebe aufgedruckt. Als Ausbrennpasten sind alle Zubereitungen geeignet, welche die vorgenannten Ausbrennmittel auf das Gewebe aufzubringen gestatten und die unter den Applikationsbedingungen eine möglichst egale Abgabe der Ausbrennpaste an das Gewebe gewährleisten und einen möglichst scharf stehenden Druck liefern. Zweckmäßigerweise werden die Ausbrennmittel bereits bei der Herstellung der Ausbrennpasten aus den Ausgangsbestandteilen zugesetzt. Die Menge der in den Ausbrennpasten einzusetzenden Ausbrennmittel steigt mit dem Celluloseanteil des Mischgewebes, mit milderen Ausbrennbedingungen, zu-

nehmender Farbtiefe der Fondfärbung und einer schlechteren Ätzbarkeit der Dispersionsfarbstoffe und sinkt mit zunehmender Aktivität des Ausbrennmittels. In der Regel sind bei aktiven Ausbrennmitteln, wie Sulfonsäuren, Konzentrationen des Ausbrennmittels in den Ausbrennpasten von 5 bis 150 g/kg, vorzugsweise 50 bis 130 g/kg, erforderlich. Bei weniger aktiven Ausbrennmitteln, wie z.B. Natriumbisulfat, sind normalerweise Konzentrationen von 20 bis 350 g/kg, vorzugsweise 80 bis 250 g/kg, erforderlich, um bei den üblicherweise zur Anwendung kommenden Auftragsmengen der Ausbrennpaste einwandfreie Ausbrenner zu erzielen und die ätzbaren Dispersionsfarbstoffe durch Ätzung zu zerstören.

Wie üblich enthalten die Ausbrennpasten neben den Ausbrennmitteln noch Wasser, Verdickungsmittel sowie Hilfsmittel (z.B. Quellmittel, Dispergiermittel, Fixierbeschleuniger) und gegebenenfalls gegen das Ausbrennmittel beständige Dispersionfarbstoffe. Geeignete Verdickungsmittel sind beispielsweise: Stärkeabbauprodukte, wie Dextrin; nichtionische Stärkederivate, wie British Gum; Gummiarten, wie Gummiarabikum; Johannisbrotkernmehl, insbesondere Kernmehlether, Tragant; Guar-Derivate, insbesondere Guar-Ether, Celluloseethercarbonsäuren. Ferner können die Ausbrennpasten auch noch andere übliche Hilfsmittel und Zusätze enthalten, wie z.B. hydrotrope Substanzen, sowie Zusätze, welche die Benetzung, Durchdringung und Farbstoffaufnahme fördern. Besonders günstig ist auch die Anwesenheit nichtionogener Detergenzien oder Lösungsvermittler, die zweckmäßigerweise in den Ausbrennpasten enthalten sind, wie z.B. Glyzerin und/oder Polyglykole, wie Polyethylenglykol, mit einem mittleren Molekulargewicht von 300 bis 500, und/oder Polypropylenglykole, wie sie z.B. in der DE-OS 29 51 312 beschrieben sind, oder Produkte auf der Basis von N,N-dialkylsubstituierten niederen Carbonamiden, wie z.B. N,N-Di-cyanethyl-formamid, ferner die Anwesenheit von Mitteln, welche eine Schaumbildung verhindern, und von Mitteln, welche die Auswaschbarkeit der ausgebrannten Cellulose erleichtern.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird auf Textilmaterialien ausgeführt, die aus einem Gemisch von Cellulosefasern und hydrophoben Fasern bestehen. Die hydrophoben Fasern können dabei z.B. aus Polypropylen, Polyacrylnitril, Polyamid, insbesondere aber aus Polyestern, bestehen. Als Polyesterfasern kommen beispielsweise solche auf der Basis von Polybutylenterephthalat, Poly-1.4-cyclohexylen-dimethylenterephthalat, insbesondere aber Polyethylenterephthalat, in Betracht, wobei diese Polyester, z.B. im Hinblick auf eine leichtere Anfärbbarkeit, auch modifiziert sein können, beispielsweise durch Cokondensation anderer Komponenten, z.B. anderer Dicarbonsäuren und/oder anderer Diole. Der Celluloseanteil des Mischgewebes, insbesondere des Polyester/Cellulosefaser-Mischgewebes, liegt zwischen 20 und 80 Gew.% und wird begrenzt durch die Festigkeit des nach dem Ausbrennen noch vorhandenen Gewebes und durch die gewünschte Transparenz. Bevorzugt wird ein Celluloseanteil von 33 bis 66 Gew.%.

Besonders geeignet für das erfindungsgemäße Verfahren sind Gewebe aus Garnen, deren Oberfläche lediglich aus den Cellulosefasern besteht. Derartige Garne sind z.B. die Core-Spun-Garne, deren Seele aus endlosen Fäden beim Spinnprozeß mit Cellulosefasern umsponnen wird, oder die Core-Twist-Garne, deren Seele mit den fertig gesponnenen Cellulosefasern umwickelt wurde. Beim Ausbrennen derartiger Gewebe kommt der endlose Faden örtlich zum Vorschein.

Das Textilmaterial kann in Form von Flächengebilden, z.B. in Form von Wirrvliesen, Filzen, Teppichen, gewebten, gestrickten oder gewirkten Bahnen oder Stücken vorliegen.

Zur Verbesserung der Saugfähigkeit des Textilmaterials, die Voraussetzung ist für die vollständige Durchdringung der Cellulosefaser mit dem Ausbrennmittel, wird das Textilmaterial zweckmäßigerweise vorbehandelt. Diese Vorbehandlung kann z.B. eine einstündige Alkalibehandlung bei 50 bis 110°C sein.

Die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt dadurch, daß auf das Textilmaterial ein oder mehrere der oben genannten sauer ätzbaren Dispersionsfarbstoffe und gegebenenfalls ein oder mehrere der oben für das Färben des Celluloseanteils angegebenen Farbstoffe in Form einer Farbflotte oder Druckpaste aufgebracht wird. Bei Verwendung einer Farbflotte wird das Textilmaterial dabei z.B. in an sich bekannter Weise imprägniert, z.B. geklotzt oder gepflatscht. Die Farbflotte oder Druckpaste kann dabei auch noch bekannte übliche Färberei- bzw. Druckhilfsmittel, wie beispielsweise Dispergiermittel, Netzmittel, Schaumdämpfungsmittel und Klotzhilfsmittel, enthalten. Das mit einer Farbflotte imprägnierte Textilmaterial wird auf eine Flottenaufnahme von 50 bis 120 % abgequetscht und anschließend so vorsichtig getrocknet, daß noch keine Fixierung des Dispersionsfarbstoffs in der hydrophoben Faser stattfindet. Dies kann z.B. durch Warmluft mit eventueller vorausgehender Infrarotstrahlung erfolgen, wobei die Temperatur ca. 60° bis 80°C, maximal etwa 100°C bei entsprechender Verkürzung der Zeit, beträgt. Die so vorbereiteten Textilmaterialien werden dann mit einer der vorgenannten Ausbrennpasten in dem gewünschten Muster überdruckt. Die Ausbrennpaste enthält ein oder mehrere der vorgenannten Ausbrennmittel und die üblichen Zusatzstoffe. Anschließend werden die imprägnierten und bedruckten Textilmaterialien einer z.B. 15 bis 360 s, vorzugsweise 30 bis 240 s, langen Wärmebehandlung zwischen 100 und 240°C, vorzugsweise zwischen 150° und 200°C, unterworfen, wobei bei höheren Temperaturen kurz und bei niedrigeren Temperaturen lang behandelt wird. Die Wärmezufuhr erfolgt dabei durch überhitztem Dampf oder durch Heißluft. Durch die Hitzebehandlung wird an den mit der Ausbrennpaste bedruckten Stellen der Celluloseanteil des Textilmaterials zerstört, sauer ätzbare Dispersionsfarbstoffe werden farblos geätzt, und gegen das Ausbrennmittel beständige Dispersionsfarbstoffe werden in der hydrophoben Faser fixiert, und an den unbedruckten Stellen werden Fond-Dispersionsfarbstoffe und gegebenenfalls

Farbstoffe zum Färben des Celluloseanteils des Fonds fixiert, falls der Klotzflotte die zur Fixierung des letztgenannten Farbstoffs erforderlichen Chemikalien beigefügt waren. Der letztgenannte Farbstoff kann gegebenenfalls auch in einem zweiten Arbeitsgang, also nach dem Fixieren der Dispersionsfarbstoffe, z.B. nach dem Zweiphasen-Verfahren, fixiert werden. Zum Schluß wird die Ware gespült, gewünschtenfalls in der üblichen Weise reduktiv nachbehandelt, warm verseift, gegebenenfalls kalandriert, gespült und getrocknet.

Die Wärmebehandlung kann auch so durchgeführt werden, daß zunächst in dem unteren Temperaturbereich eine Ausbrennung der Cellulosefasern erfolgt und dann bei höherer Temperatur eine Ätzung der ätzbaren Dispersionsfarbstoffe und gegebenenfalls gleichzeitig eine Fixierung der die Cellulose anfärbenden Farbstoffe erfolgt.

Bei dem zum Einsatz kommenden Textilmaterial kann der Celluloseanteil auch bereits vorgefärbt sein.

Die Farbflotte kann außer Dispersionsfarbstoffen, die durch das Ausbrennmittel geätzt werden, zusätzlich einen oder mehrere Dispersionsfarbstoffe enthalten, die gegen das Ausbrennmittel beständig sind und somit durch die Ausbrennpasten nicht zerstört werden.

Wie bereits erwähnt, kann man die Farbstoffe auch in Form von Druckpasten auf das Textilmaterial aufdrucken und anschließend mit der Ausbrennpaste in dem gewünschten Muster überdrucken. Ein Antrocknen oder Zwischentrocknen zwischen den beiden Druckvorgängen ist dabei nicht unbedingt erforderlich, so daß auch naß-in-naß gearbeitet werden kann. Die Fixierung und Fertigstellung der Textildrucke erfolgt dann anschließend wie oben bereits beschrieben. Auch bei diesem Verfahren ist es möglich, der als erstes aufgedruckten Farbdruckpaste, die auch mehrere weißätzbare Dispersionsfarbstoffe der genannten Art enthalten kann, einen oder mehrere Dispersionsfarbstoffe zuzusetzen,

die säure- und damit ätzmittelresistent sind. Eine weitere Möglichkeit zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß eine Ausbrennpaste der genannten Art verwendet wird, die einen oder mehrere Dispersionsfarbstoffe enthält, die gegen das Ausbrennmittel stabil sind.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann vorzugsweise auch so durchgeführt werden, daß das Textilmaterial zuerst mit der Ausbrennpaste, die gegebenenfalls gegen das Ausbrennmittel beständige Dispersionsfarbstoffe enthält, mustermäßig bedruckt und anschließend naß— in-naß oder nach vorsichtigem Antrocknen oder Trocknen mit einer Druckpaste, welche die Fond-Farbstoffe (Farbstoffe für den Celluloseanteil und/oder ätzbare und/oder ätzbeständige Dispersionsfarbstoffe) enthält, überdruckt wird.

Es ist auch möglich, eine Klotzflotte oder Druckpaste für die Fond-Färbung zu verwenden, die nur einen oder mehrere Dispersionsfarbstoffe enthält. In einem ersten Verfahrensschritt wird die so geklötzte oder bedruckte Warenbahn mustermäßig weiß oder gewünschtenfalls bunt ausgebrannt, wobei der Fond-Dispersionsfarbstoff fixiert. In einem zweiten Arbeitsgang wird der Celluloseanteil des Mischgewebes mit den dafür in Frage kommenden Farbstoffen gefärbt. Die vorher ausgebrannten Stellen, an denen die Cellulose zerstört wurde, bleiben weiß oder in der Nuance der gegen das Ausbrennmittel beständigen Dispersionsfarbstoffe.

Die Dispersionsfarbstoffe liegen in den Klotzflotten, Druckpasten bzw. in den Ausbrennpasten in fein dispergierter Form vor, wie es für Dispersionsfarbstoffe üblich und bekannt ist. Auch die Herstellung der Klotzflotten bzw. Druckpasten erfolgt in an sich bekannter Weise durch Mischen der Flotten- bzw. Druckpastenbestandteile mit der nötigen Menge Wasser und flüssigen feindispersern oder festen redispergierbaren Einstellungen der Farbstoffe.

In den nachfolgenden Beispielen sind angegebene Prozente Gewichtsprozente und Teile Gewichtsteile.

Beispiel 1

Ein Polyester-Baumwolle-Mischgewebe (50 % : 50 %) aus Core-Spun-Garn wurde mit folgender Farbflotte

10 Teilen C.I. Disperse Brown 1,
3 Teilen C.I. Reactive Yellow 23,
5 Teilen C.I. Reactive Orange 16,
2 Teilen C.I. Reactive Blue 122,
25 Teilen Natriumformiat,
10 Teilen m-nitrobenzolsulfonsaures Natrium,
20 Teilen eines Klotzhilfsmittels auf der Basis von Polyacrylsäure,
925 Teilen Wasser

geklotzt und abgequetscht. Der Abquetscheffekt betrug 70%. Das geklotzte Gewebe wurde bei 80° getrocknet und mit einer Ausbrennpaste folgender Zusammensetzung mustermäßig bedruckt:

500 Teile einer 5%igen Kernmehletherverdickung,
80 Teile Glyzerin,
80 Teile Polyglykol 400,
100 Teile p-Toluolsulfonsäure,
240 Teile Wasser.

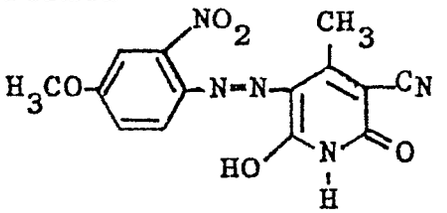
Dann wurde bei 80°C getrocknet und das behandelte Gewebe 30 s lang bei 195°C einer Heißluftbehandlung ausgesetzt, anschließend gespült, geseift und getrocknet. Auf einem rosenholzfarbigem Grund wurden weiße Ausbrenneffekte erhalten.

Beispiel 2

Bei der Wiederholung des Beispiels 1 mit folgender Farbflotte:

60 Teile C.I. Disperse Blue 333,
60 Teile C.I. Reactive Blue 122,
25 Teile Natriumformiat,
10 Teile m-nitrobenzolsulfonsaures Natrium,

20 Teile eines Klotzhilfsmittels auf Basis Polyacrylsäure,
825 Teile Wasser
und folgender Ausbrennpaste:
500 Teile einer 5%igen Kernmehletherverdickung,
80 Teile Glyzerin,
80 Teile Polyglykol 400,
100 Teile Natriumbisulfat,
60 Teile der flüssigen Handelsform des Farbstoffs der Formel



180 Teile Wasser
wurden nach einer 40 s langen Heißluftbehandlung bei 190°C ein Druck auf marineblauem Fond erhalten, bei dem die aufgedruckten Stellen ausgebrannt und orange angefärbt waren.

Beispiel 3

Bei der Wiederholung des Beispiels 1 mit folgender Farbflotte:
5 Teile C.I. Disperse Blue 165,
25 Teile C.I. Direct Blue 213,
10 Teile m-nitrobenzolsulfonsaures Natrium,
20 Teile eines Klotzhilfsmittels auf Basis Polyacrylsäure,
940 Teile Wasser
wurden auf blauem Fond weiße Ausbrenneffekte erhalten.

Beispiel 4

Ein Polyester-Viskose-Mischgewebe (70 % : 30 %) wurde mit folgender Farbflotte geklotzt:
30 Teile C.I.Disperse Orange 71,
20 Teile Natriumformiat
20 Teile eines Klotzhilfsmittels auf Basis Polyacrylsäure,
10 Teile m-nitrobenzolsulfonsäures Natrium
920 Teile Wasser
und anschließend abgequetscht.

Der Abquetscheffekt betrug 70 %. Die imprägnierte Ware wurde zwischen 80°bis 100°C getrocknet und mit nachstehender Ausbrennpaste bedruckt:

100 Teile p-Toluolsulfonsäure,
240 Teile Wasser,
500 Teile einer 5%igen Kernmehletherverdickung,
80 Teile Glyzerin,
80 Teile Polyglykol 400.

Nach dem Drucken und Trocknen wurde 1 min bei 200°C thermofixiert, anschließend reduktiv nachbehandelt, gespült und geseift. Der nicht ausgebrannte Viskoseanteil wurde dann nach dem Pad-Steam-Verfahren gefärbt. Dazu wurde das Gewebe mit folgender Farbflotte

20 g/l C.I. Vat Orange 7,
10 g/l eines Klotzhilfsmittels auf der Basis von Polyacrylsäure
2 g/l eines Klotzhilfsmittels aus anionischen und nichtionischen Komponenten

bei Raumtemperatur geklotzt und auf eine Flottenaufnahme von 70 % abgequetscht. Anschließend wurde bei 80 bis 100°C getrocknet und für die Pad-Steam-Entwicklung mit einer Flotte aus 40 g/l Hydrosulfit und 60 g/l Natronlauge 38 Bé geklotzt und 1 min bei 102 bis 105°C gedämpft. Nach dem Spülen wurde in einem Bad aus 2 g/l H_2O_2 oxidiert, anschließend gespült, geseift, gespült und getrocknet. Auf orangefarbenem Fond wurden weiße Ausbrenneffekte erhalten.

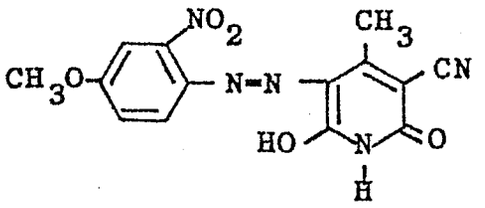
Beispiel 5

Ein Polyester-Zellwoll-Mischgewebe (50 % : 50 %) wurde mit folgender Farbflotte

60 Teile C.I. Disperse Blue 333
60 Teile C.I. Reaktive Blue 122
10 Teile m-nitrobenzolsulfonsaures Natrium
20 Teile eines Klotzhilfsmittels auf Basis Polyacrylsäure
850 Teile Wasser

geklotzt, auf eine Flottenaufnahme von 70 % abgequetscht und bei 80°C getrocknet. Die imprägnierte Ware wurde dann

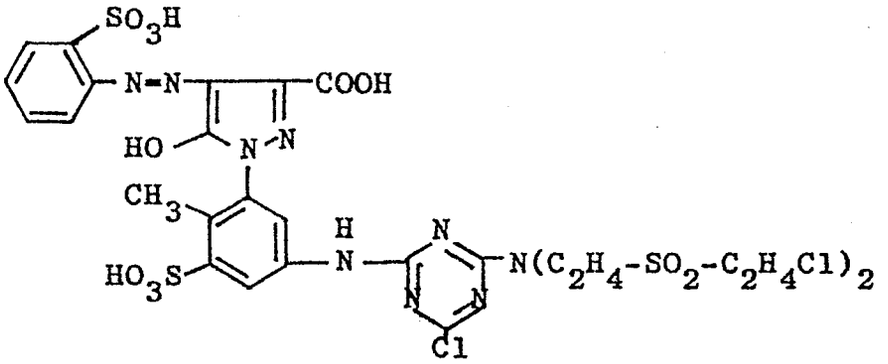
mit nachstehender Ausbrennpaste mustermäßig bedruckt:
500 Teile einer 5%igen Kernmehlverdickung,
80 Teile Glyzerin,
80 Teile Polyglykol 400,
150 Teile Natriumbisulfat,
60 Teile der flüssigen Handelsform des Farbstoffs der Formel



130 Teile Wasser
und bei 80°C getrocknet. Dann wurde bei 200°C 40s lang wärmebehandelt. Anschließend wurde der Reaktionsfarbstoffanteil durch das Kaltverweilverfahren fixiert. Für diesen Zweck wurde die Ware mit folgender Flotte kalt geklotzt:
100 Teile Natronlauge 38°Bé,
150 Teile Soda kalziniert
50 Teile Pottasche
150 Teile Kochsalz
550 Teile Wasser
und 4 h bei Raumtemperatur gelagert, anschließend gespült, neutralisiert und getrocknet. Es wurden orangefarbene Ausbrenner auf marineblauem Fond erhalten.

Beispiel 6

Ein Polyester-Baumwoll-Mischgewebe (65 % : 35 %) wurde analog Beispiel 1 mit folgender Farbflotte geklotzt:
20 Teile C.I. Disperse Yellow 68
10 Teile des Farbstoffs der Formel



20 Teile Natriumformiat
20 Teile eines Klotzhilfsmittels auf Basis Polyacrylsäure
930 Teile Wasser
bei 80°C getrocknet und mit nachstehender Ausbrennpaste mustermäßig bedruckt:
500 Teile einer 5%igen Kernmehletherverdickung,
80 Teile Glyzerin,
80 Teile Polyglykol 400,
90 Teile Ausbrennmittel auf der Basis eines Alkylnaphthalinsulfonsäuregemisches,
20 Teile Klotzhilfsmittel auf der Basis eines Fettsäurepolyglykolesters,
230 Teile Wasser.
Nach dem Trocknen bei 80°C wurde das Gewebe 30 s lang bei 200°C einer Heißluftbehandlung ausgesetzt, anschließend gespült, geseift und getrocknet. Auf einem gelben Fond wurden weiße Ausbrenneffekte erhalten.

Beispiel 7

Ein Polyester-Baumwoll-Mischgewebe aus Core-Spun-Garn (50 % : 50 %) wurde mit folgender Ausbrennpaste mustermäßig bedruckt:
500 Teile einer 5%igen Kernmehletherverdickung,
80 Teile Glyzerin,
80 Teile Polyglykol 400,
140 Teile eines Alkylnaphthalinsulfonsäuregemischs,
200 Teile Wasser
und ohne Zwischentrocknung mit nachstehender Paste überdruckt:
20 Teile C.I. Disperse Brown 1,
4,5 Teile C.I. Reactive Yellow 23,
7,5 Teile C.I. Reactive Orange 16,
3 Teile C.I. Reactive Blue 122
365 Teile Wasser
400 Teile einer 4%igen Alginatverdickung
100 Teile einer 10%igen Stärkeetherverdickung
5 Teile eines Wasserenthärtungsmittels auf Basis Polyphosphat,

10 Teile 3-nitrobenzolsulfonsaures Natrium,
2 Teile Mononatriumphosphat,
83 Teile Wasser oder Verdickung.
Das bedruckte Gewebe wurde dann bei 80°C getrocknet und einer 40 s langen Heißluftbehandlung bei 200°C ausgesetzt. Anschließend wurden die Reaktivfarbstoffanteile nach dem Kaltverweilverfahren fixiert. Für diesen Zweck wurde der Druck mit folgender Flotte kalt geklotzt und 4 h bei Raumtemperatur gelagert:
100 Teile Natronlauge 38°Bé,
150 Teile Soda,
50 Teile Pottasche,
150 Teile Kochsalz,
550 Teile Wasser.
Zum Schluß wurde gespült, neutralisiert, geseift und getrocknet.
Es wurden weiße Ausbrenneffekte auf braunem Fond erhalten.

In den Beispielen wurden die Farbstoffe in ihren flüssigen Handelsformen eingesetzt.

1

P A T E N T A N S P R Ü C H E

1. Verfahren zur Herstellung von weißen oder bunten Ausbrenneffekten auf Textilmaterialien, die aus einem Gemisch aus hydrophoben Fasern und Cellulosefasern bestehen, wobei auf das Textilmaterial ein oder mehrere Dispersionsfarbstoffe zum Anfärben des hydrophoben Faseranteils, gegebenenfalls zusammen mit einem oder mehreren Farbstoffen für das Anfärben des Celluloseanteils in Form einer Farbflotte oder Druckpaste aufgebracht und anschließend vorsichtig angetrocknet oder getrocknet und danach eine Ausbrennpaste mustermäßig aufgedruckt wird, wobei die Reihenfolge des Aufdruckens der Druckpaste und Ausbrennpaste auch vertauscht sein und bei Verwendung einer Druckpaste das Antrocknen oder Zwischentrocknen entfallen kann und das Textilmaterial anschließend bei Temperaturen von 100 bis 240°C wärmebehandelt wird, worauf gegebenenfalls ein oder mehrere der den Celluloseanteil färbenden Farbstoffe fixiert und das Textilmaterial fertiggestellt wird, dadurch gekennzeichnet, daß eine Farbflotte oder Druckpaste verwendet wird, die einen oder mehrere Dispersionsfarbstoffe enthält, die durch das Ausbrennmittel geätzt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine Ausbrennpaste verwendet wird, die einen oder mehrere ätzbeständige Dispersionsfarbstoffe enthält.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß ein Textilmaterial verwendet wird, dessen Celluloseanteil vorgefärbt ist.

4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß nach dem Ausbrennen eine Färbung des verbliebenen Celluloseanteils durchgeführt wird.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß ein Textilmaterial verwendet wird, dessen hydrophobe Fasern aus Polyester bestehen.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Wärmebehandlung bei 100 bis 200°C durchgeführt wird.

7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß eine Ausbrennpaste verwendet wird, die als Ausbrennmittel p-Toluolsulfonsäure enthält.

8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß als durch das Ausbrennmittel ätzbare Dispersionsfarbstoffe Dispersionsazofarbstoffe verwendet werden, die ganz oder überwiegend in der Azoform vorliegen.

9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß als Farbstoffe für den Celluloseanteil Reaktivfarbstoffe oder Substantivfarbstoffe verwendet werden.

10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß eine Ausbrennpaste verwendet wird, die zusätzlich Glyzerin und/oder Polyglykole enthält.

Europäisches Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0088997
Nummer der Anmeldung

EP 83 10 2291

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ³)
A	L.W.C. MILES: "Textile printing", Abschnitt 6, 1981, Seiten 196-231, H. Charlesworth & Co., Ltd., Huddersfield, G.B. C. BERRY et al.: "Discharge, resist and special styles" * Seite 230, 2. Hälfte; Seite 231 *	1,3,5, 6,10	D 06 P 5/15 D 06 Q 1/02 D 06 P 5/12
A	DE-A-2 011 860 (THE AHMEDABAD MANUFACTURING & CALICO PRINTING CO., LTD.) * Insgesamt und insbesondere Seiten 5,6, Beispiel 1 *	1,5,8	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 95, Nr. 16, Oktober 1981, Seite 71, Nr. 134312y, Columbus, Ohio, USA & JP - A - 81 91084 (TOKAI SENKO K.K.) 23.07.1981 * Zusammenfassung *	1-3,5, 6,8,9	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ³)
A	TEXTILVEREDLUNG, Band 12, Nr. 2, Februar 1977, Seiten 43-46, Basel, CH. H. ZIMMERMANN: "Coloristische Möglichkeiten beim Druck auf Polyester-/Zellulosefaser-Mischgewebe" * Seite 45, rechte Spalte, Abschnitt 2.3.4 *	1-3,5, 6,9	D 06 P D 06 Q

-/-

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.

Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
DEN HAAG	27-05-1983	DEKEIREL M.J.

KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN

X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie
A : technologischer Hintergrund
O : nichtschriftliche Offenbarung
P : Zwischenliteratur
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze

E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
D : in der Anmeldung angeführtes Dokument
L : aus andern Gründen angeführtes Dokument

& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument

EPA Form 1503. 03.82

Europäisches Patentamt

0088997
Nummer der Anmeldung

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

EP 83 10 2291

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ³)
A	FR-A- 966 530 (SAYLES FINISHING PLANTS) * Insgesamt und insbesondere Seite 4, linke Spalte, letzter Absatz - rechte Spalte, Absatz 1 * -----	1	

RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ³)

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.

Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
DEN HAAG	27-05-1983	DEKEIREL M.J.

KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN

X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie
A : technologischer Hintergrund
O : nichtschriftliche Offenbarung
P : Zwischenliteratur
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze

E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
D : in der Anmeldung angeführtes Dokument
L : aus andern Gründen angeführtes Dokument

& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument