

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 924 335 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
23.06.1999 Patentblatt 1999/25

(51) Int. Cl.⁶: **D06P 5/00**, C09D 11/00

(21) Anmeldenummer: **98811210.8**

(22) Anmeldetag: **08.12.1998**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **17.12.1997 EP 97810995**

(71) Anmelder:
**Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.
4057 Basel (CH)**

(72) Erfinder:
• **Burglin, Marc
68390 Battenheim (FR)**
• **Mheidle, Mickael
68390 Sausheim (FR)**
• **Scheibli, Peter
4103 Bottmingen (CH)**

(54) **Verfahren zum Bedrucken von textilen Fasermaterialien nach dem Tintenstrahldruck-Verfahren**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Bedrucken von textilen Fasermaterialien nach dem Tintenstrahldruck-Verfahren, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man die Fasermaterialien mit einer wässrigen Tinte bedruckt, welche mindestens einen Dispersionsfarbstoff, ein anionisches Copolymer und/oder ein nichtionogenes Blockpolymer und/oder ein Dispergiermittel enthält, sowie die diese Komponenten enthaltenden Tinten.

EP 0 924 335 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Bedrucken von textilen Fasermaterialien mit Dispersionsfarbstoffen nach dem Tintenstrahldruck-Verfahren (Jet- und Ink-Jet-Verfahren) sowie entsprechende Drucktinten.

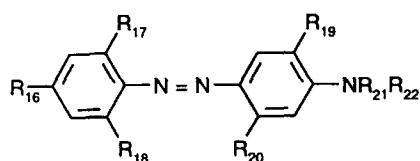
[0002] Tintenstrahldruck-Verfahren werden bereits seit einigen Jahren in der Textilindustrie angewendet. Diese Verfahren ermöglichen es, auf die sonst übliche Herstellung einer Druckschablone zu verzichten, so dass erhebliche Kosten- und Zeiteinsparungen erzielt werden können. Insbesondere bei der Herstellung von Mustervorlagen kann innerhalb deutlich geringerer Zeit auf veränderte Bedürfnisse reagiert werden.

[0003] Entsprechende Tintenstrahldruck-Verfahren sollten insbesondere optimale anwendungstechnische Eigenschaften aufweisen. Zu erwähnen seien in diesem Zusammenhang Eigenschaften wie Viskosität, Stabilität, Oberflächenspannung und Leitfähigkeit der verwendeten Tinten. Ferner werden erhöhte Anforderungen an die Qualität der erhaltenen Drucke gestellt, wie z.B. bezüglich Farbstärke, Faser-Farbstoff-Bindungsstabilität sowie Nassechtheitseigenschaften. Von den bekannten Verfahren werden diese Anforderungen nicht in allen Eigenschaften erfüllt, so dass weiterhin ein Bedarf nach neuen Verfahren für den textilen Tintenstrahldruck besteht.

[0004] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zum Bedrucken von textilen Fasermaterialien nach dem Tintenstrahldruck-Verfahren, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man die Fasermaterialien mit einer wässrigen Tinte bedruckt, welche mindestens einen Dispersionsfarbstoff, ein anionisches Copolymer und/oder ein nichtionogenes Blockpolymer und/oder ein Dispergiermittel enthält.

[0005] Als Dispersionsfarbstoff eignen sich für das erfindungsgemäße Verfahren solche Farbstoffe, welche im Colour Index, 3. Auflage (3. Revision 1987 inclusive Additions and Amendments bis No. 85) unter "Disperse Dyes" beschrieben sind. Es sind beispielsweise carbonsäure- und/oder sulfosäuregruppenfreie Nitro-, Amino-, Aminoketon-, Ketonim-, Methin-, Polymethin-, Diphenylamin-, Chinolin-, Benzimidazol-, Xanthen-, Oxazin- oder Cumarinfarbstoffe und insbesondere Anthrachinon- und Azofarbstoffe, wie Mono- oder Disazofarbstoffe.

[0006] Bevorzugt werden in dem erfindungsgemässen Verfahren Dispersionsfarbstoffe der Formeln



(1),

worin

R₁₆ Halogen, Nitro oder Cyano,

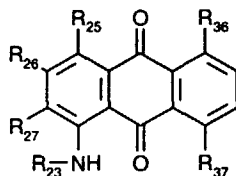
R₁₇ Wasserstoff, Halogen, Nitro oder Cyano,

R₁₈ Halogen oder Cyano,

R₁₉ Wasserstoff, Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy,

R₂₀ Wasserstoff, Halogen oder Acylamino, und

R₂₁ und R₂₂ voneinander unabhängig Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, welches unsubstituiert oder durch Hydroxy, Cyano, Acetoxy oder Phenoxy substituiert ist,



(2),

worin

R₂₃ Wasserstoff, Phenyl oder Phenylsulfoxy ist, wobei der Benzolring in Phenyl und Phenylsulfoxy gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl, Sulfo oder C₁-C₄-Alkylsulfo substituiert ist,

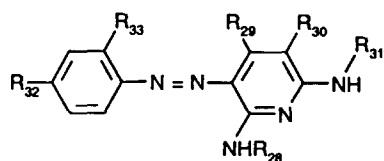
R₂₅ unsubstituiertes oder durch C₁-C₄-Alkyl substituiertes Amino oder Hydroxy,

R₂₆ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkoxy,

R₂₇ Wasserstoff oder den Rest -O-C₆H₅-SO₂-NH-(CH₂)₃-O-C₂H₅,

R₃₆ Wasserstoff, Hydroxy oder Nitro und

R₃₇ Wasserstoff, Hydroxy oder Nitro bedeuten,



(3),

worin

R₂₈ C₁-C₄-Alkyl welches unsubstituiert oder durch Hydroxy substituiert ist,

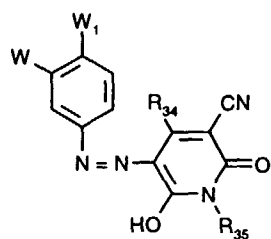
R₂₉ C₁-C₄-Alkyl,

R₃₀ Cyano,

R₃₁ den Rest der Formel -(CH₂)₃-O-(CH₂)₂-O-C₆H₅,

R₃₂ Halogen, Nitro oder Cyano, und

R₃₃ Wasserstoff, Halogen, Nitro oder Cyano, bedeuten,



(4),

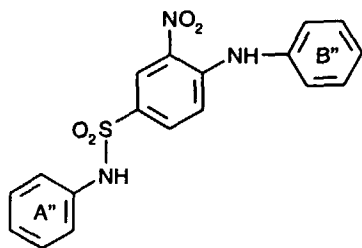
worin

R₃₄ C₁-C₄-Alkyl,

R₃₅ C₁-C₄-Alkyl welches unsubstituiert oder durch C₁-C₄-Alkoxy substituiert ist und

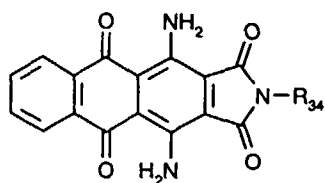
W den Rest -COOCH₂CH₂OC₆H₅ und W₁ Wasserstoff oder

W Wasserstoff und W₁ -N=N-C₆H₅ bedeuten, sind,



(5),

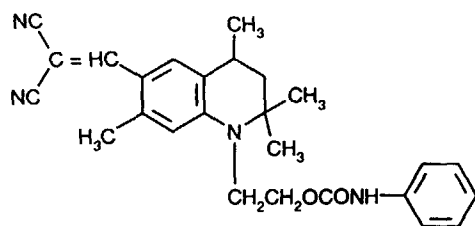
wobei die Ringe A'' und B'' unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit Halogen substituiert sind,



(6),

worin

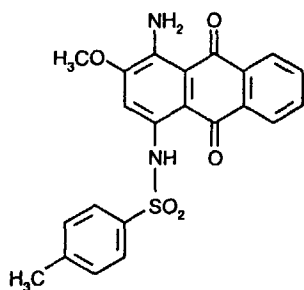
R₃₄ C₁-C₄-Alkyl, welches unsubstituiert oder mit Hydroxy, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-Alkoxy substituiert ist, und



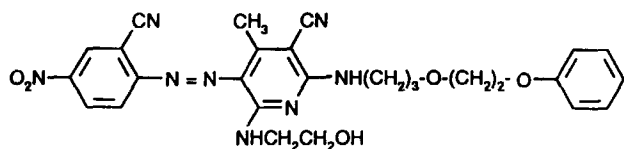
(7),

verwendet.

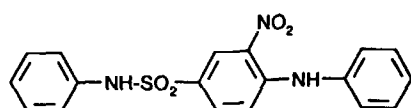
[0007] Besonders bevorzugt werden in dem erfindungsgemässen Verfahren die Farbstoffe der Formeln



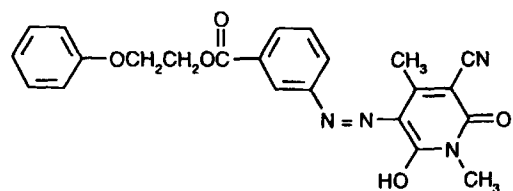
(8),



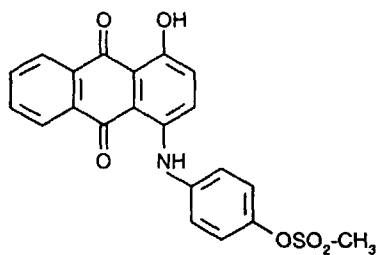
(9),



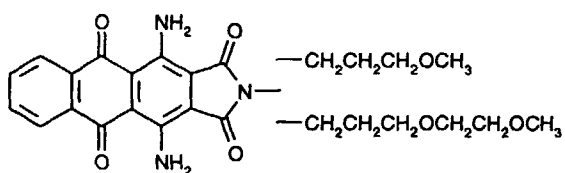
(10),



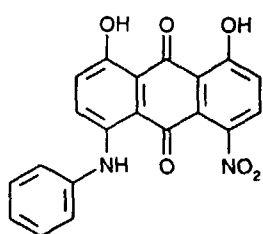
(11),



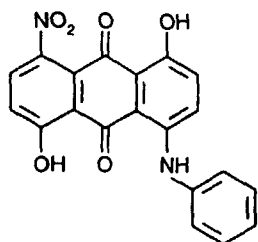
(12),



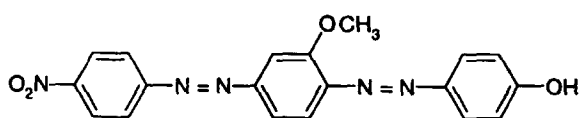
(13),



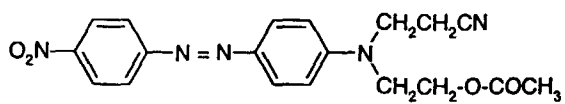
(14),



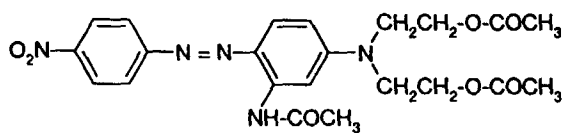
(15),



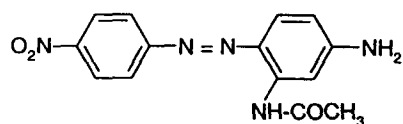
(16),



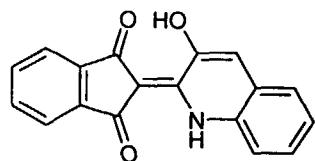
(17),



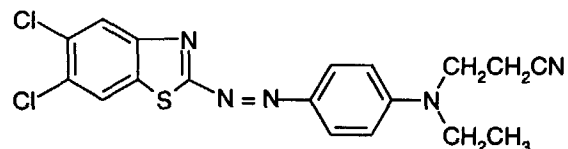
(18),



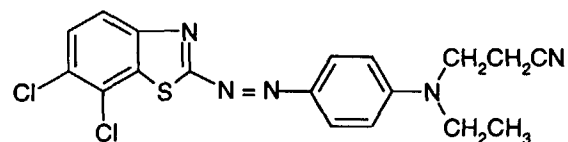
(19),



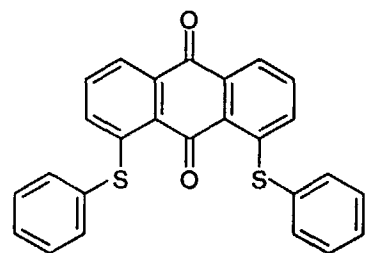
(20),



(21),



(22) und



(23)

verwendet.

Die Dispersionsfarbstoffe der Formeln (1) bis (23) sind bekannt oder können in Analogie zu bekannten Verbindungen nach bekannten Standard-Verfahren hergestellt werden, wie z.B. durch übliche Diazotierungs-, Kupplungs-, Addition- und Kondensationsreaktionen.

[0008] Die Tinten enthalten in der Regel einen Gesamtgehalt an Dispersionsfarbstoffen der obigen Formeln (1) bis (23) von 1 bis 35 Gew.-%, insbesondere 1 bis 20 Gew.-%, vor allem 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Tinte.

[0009] Die Dispersionsfarbstoffe liegen in der erfindungsgemässen Tinten vorteilhafterweise, in einer feindispersierten Form vor. Hierzu werden die Dispersionsfarbstoffe vermahlen, so dass ihre Teilchengrösse im Mittel zwischen 0,1 und 10 Mikron, bevorzugt zwischen 1 und 5 Mikron, besonders bevorzugt zwischen 0,5 und 2 Mikron beträgt. Das Vermahlen kann in Gegenwart von Dispergiermitteln erfolgen. Beispielsweise wird der getrocknete Dispersionsfarbstoff mit einem Dispergiermittel gemahlen oder in Pastenform mit einem Dispergiermittel geknetet und gegebenenfalls im Vakuum oder durch Zerstäuben getrocknet. Mit den so erhaltenen Präparaten kann man nach Zugabe von Wasser und gegebenenfalls weiteren Hilfsmitteln die erfindungsgemässen Tinten herstellen.

[0010] Als anionisches Copolymer kommen für das erfindungsgemässe Verfahren vor allem Copolymere auf Basis von Acrylsäure, Methacrylsäure oder Maleinsäure in Betracht.

Unter diesen sind solche bevorzugt, welche durch Polymerisation von Acryl- und/oder Methacrylsäure und einem oder mehreren copolymerisierbaren Monomeren ausgewählt aus der Gruppe Maleinsäure, N-Vinylformamid, N-Vinylacetamid, Allylamin- oder Diallylamin-Derivate, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinyl-N-methyl-formamid, N-Vinyl-N-methyl-acetamid, N-Vinyl-N-ethyl-acetamid, Vinylacetat, Vinylpropionat, Acrylnitril, Styrol, Methacrylnitril, Acrylamid, Methacrylamid und N-Mono/N,N-Di-C₁-C₁₀-Alkyl-(meth)acrylamid erhältlich sind.

[0011] Besonders bevorzugt sind anionischen Copolymere welche durch Copolymerisation von Acryl- oder

Methacrylsäure und Styrol erhältlich sind.

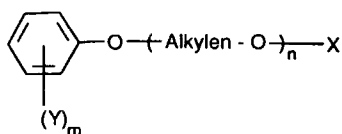
[0012] Ganz besonders bevorzugt sind Acryl- und Methacrylsäure-Styrol-Copolymere mit einem Molekulargewicht von 3000 bis 16000, insbesondere von 3000 bis 10000.

[0013] Als nichtionogene Blockpolymere eignen sich für das erfindungsgemäße Verfahren vor allem Alkylenoxid-Kondensationsprodukte wie z.B. Ethylenoxidaddukte an Polypropylenoxid (sogenannte EO-PO-Blockpolymere) und Propylenoxidaddukte an Polyethylenoxid (sogenannte umgekehrte EO-PO-Blockpolymere), und Blockpolymere, welche durch Anlagerung von Styrol an Polypropylen- und/oder Polyethylenoxid erhältlich sind.

Bevorzugt sind Ethylen-Propylenoxid-Blockpolymere mit Molekulargewichten zwischen 2000 und 20000, vor allem zwischen 8000 und 16000, und einem Ethylenoxidgehalt im Gesamtmolekül von 30 bis 80%, insbesondere von 60 bis 80%.

[0014] Als Dispergiermittel kommen in Betracht vor allem anionische Dispergatoren aus der Gruppe der

(ba) sauren Ester oder deren Salze von Alkylenoxidaddukten der Formel



worin

X den Säurerest einer anorganischen, Sauerstoff enthaltenden Säure, wie z.B. Schwefelsäure oder vorzugsweise Phosphorsäure, oder auch den Rest einer organischen Säure, und

Y C₁-C₁₂-Alkyl, Aryl oder Aralkyl bedeuten, "Alkylen" für den Ethylenrest oder Propylenrest steht, und

m 1 bis 4, und n 4 bis 50 sind,

(bb) Polystyrolsulfonate,

(bc) Fettsäuretauride,

(bd) alkylierten Diphenyloxid -mono- bder di-sulfonate,

(be) Sulfonate von Polycarbonsäureestern,

(bf) mit einer organischen Dicarbonsäure, oder einer anorganischen mehrbasischen Säure in einen sauren Ester überführten Anlagerungsprodukt von 1 bis 60, vorzugsweise 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/bder Propylenoxid an Fettamine, Fettamide, Fettsäuren oder Fettalkohole je mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen oder an drei- bis sechswertige Alkanole mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen,

(bg) Ligninsulfonate,

(bh) Naphthalinsulfonate, und

(bi) Formaldehyd-Kondensationsprodukte.

[0015] Als Ligninsulfonate (bg) werden vor allem solche Ligninsulfonate oder deren Alkalimetallsalze eingesetzt, deren Gehalt an Sulfogruppen 25 Gew.-% nicht übersteigt. Bevorzugt sind Ligninsulfonate mit einem Gehalt von 5 bis 15 Gew.-% an Sulfogruppen. Als Formaldehydkondensationsprodukte (bi) kommen z.B. Kondensationsprodukte von Ligninsulfonaten und/oder Phenol und Formaldehyd, Kondensationsprodukte von Formaldehyd mit aromatischen Sulfonsäuren, wie z.B. Kondensationsprodukte von Ditolylethersulfonaten und Formaldehyd, Kondensationsprodukte von Naphthalinsulfonsäure mit Formaldehyd und/oder Naphthol- oder Naphthylaminosulfonsäuren mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte von Phenolsulfonsäuren und/oder sulfoniertem Dihydroxydiphenylsulfon und Phenolen bzw. Kresolen mit Formaldehyd und/oder Harnstoff sowie Kondensationsprodukte von Diphenyloxid-disulfonsäure-Derivaten mit Formaldehyd in Betracht.

[0016] Bevorzugt als (bi) sind

- Kondensationsprodukte von Ditolylethersulfonaten und Formaldehyd wie sie z.B. in US-A-4,386,037 beschrieben sind,
- Kondensationsprodukte von Phenol und Formaldehyd mit Ligninsulfonaten, wie sie z.B. in US-A-3,931,072 beschrieben sind,
- Kondensationsprodukte von Naphthol-(2)-sulfonsäure-6, Kresol, Natriumbisulfit und Formaldehyd [vgl. FIAT-Report 1013 (1946)], und
- Kondensationsprodukte aus Diphenylderivaten und Formaldehyd, wie sie z.B. in US-A-4,202,838 beschrieben sind.

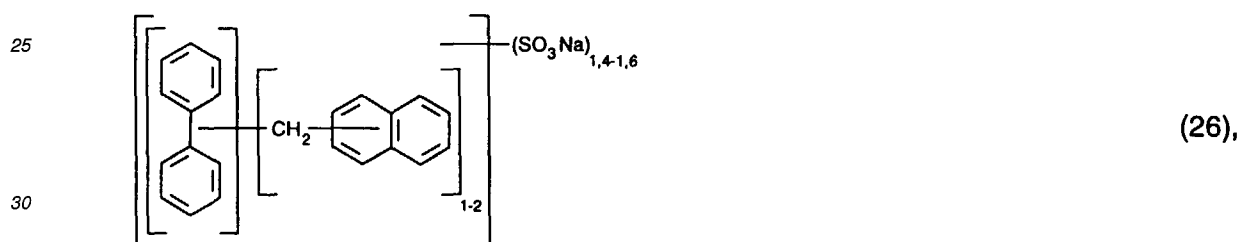
[0017] Besonders bevorzugt als (bi) ist die Verbindung der Formel



worin

- 15 X die direkte Bindung oder Sauerstoff,
 A den Rest einer aromatischen Verbindung, welcher mittels eines Ringkohlenstoffatoms an die Methylengruppe
 gebunden ist,
 M Wasserstoff oder ein salzbildendes Kation, z.B. ein Alkalimetall, Erdalkalimetall oder Ammonium und
 n und p unabhängig voneinander eine Zahl von 1 bis 4 bedeuten.

20 Ganz besonders bevorzugt als (bi) ist eine Verbindung auf Basis eines sulfonierten Kondensationsproduktes aus Chlor-
 methyldiphenyl-Isomerengemisch und Naphthalin der Formel



worin $(\text{SO}_3\text{Na})_{1,4-1,6}$ einen durchschnittlichen Sulfonierungsgrad von 1,4 bis 1,6 bedeutet.

35 **[0018]** Die obigen Dispergiermittel sind bekannt oder können in Analogie zu bekannten Verbindungen nach allgemein
 bekannten Verfahren hergestellt werden.

[0019] Der Gesamtgehalt an anionischem Copolymer, nichtionogenem Blockpolymer und Dispergiermittel in der
 erfindungsgemässen Tinte beträgt 3 bis 9 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Tinte.

40 **[0020]** Das Verhältnis: anionisches Copolymer:nichtionogenes Blockpolymer:Dispergiermittel in der fertiggestellten
 Tinte kann dabei in breitem Rahmen variieren, z.B. 1,5:0,5:1; 1:0,5:1,5; 1:1:1; 1:0:1; 1:1:0; 1:0:0; 0:1:1 oder 0:0:1.

[0021] Bevorzugt für das erfindungsgemässe Verfahren sind Tinten, welche anionisches Copolymer und nichtion-
 ogenes Blockpolymer oder anionisches Copolymer und Dispergiermittel oder nichtionogenes Blockpolymer und Disper-
 giermittel enthalten.

45 **[0022]** Besonders bevorzugt sind Tinten, welche anionisches Copolymer, nichtionogenes Blockpolymer und Disper-
 giermittel enthalten.

[0023] Ausser den Dispersionsfarbstoffen der Formeln (1) bis (23), den anionischen Copolymeren, den nichtionoge-
 nen Blockpolymeren und den Dispergiermitteln kann die Tinte zweckmässigerweise Verdickungsmittel natürlicher oder
 synthetischer Herkunft enthalten, wie z.B. handelsübliche Alginatverdickungen, Stärkeether oder Johannisbrotkem-
 mehlether, insbesondere Natriumalginat für sich allein oder im Gemisch mit modifizierter Cellulose, insbesondere mit
 vorzugsweise 20 bis 25 Gewichtsprozent Carboxymethylcellulose.

Vorzugsweise werden in den erfindungsgemässen Tinten synthetische Verdickungsmittel eingesetzt, wie z.B. solche
 auf Basis von Poly(meth)acrylsäuren oder Poly(meth)acrylamiden.

[0024] Bevorzugt sind für das erfindungsgemässe Verfahren solche Tinten, welche eine Viskosität von 1 bis 40 mPa.s
 (Millipascalsekunde), insbesondere 1 bis 20 mPa.s, vor allem 1 bis 10 mPa.s aufweisen.

55 **[0025]** Ebenfalls bevorzugt für das erfindungsgemässe Verfahren sind solche Tinten, welche eine Oberflächenspan-
 nung zwischen 60 und 30 Newton/cm, insbesondere zwischen 50 und 40 Newton/cm aufweisen.

[0026] Wichtig für das erfindungsgemässe Verfahren sind Tinten, welche eine Leitfähigkeit von 0 bis 3000 $\mu\text{S}/\text{cm}$, ins-
 besondere von 100 bis 700 $\mu\text{S}/\text{cm}$ aufweisen, bezogen auf eine 10%-ige wässrige Suspension.

[0027] Ferner können die Tinten Puffersubstanzen enthalten, wie z.B. Borax, Borat oder Citrat. Als Beispiele seien Borax, Natriumborat, Natriumtetraborat sowie Natriumcitrat genannt. Sie werden insbesondere in Mengen von 0,1 bis 3 Gew.-%, vor allem 0,1 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Tinte, verwendet, um einen pH-Wert von z.B. 4 bis 10, vorzugsweise 5 bis 8, einzustellen.

5 **[0028]** Als weitere Zusätze können die Tinten Tenside, Redispergiermittel und Feuchthaltemittel enthalten.

[0029] Als Tenside kommen die handelsüblichen anionischen oder nichtionogenen Tenside in Betracht. Als Redispergiermittel ist z.B. Betain-Monohydrat zu erwähnen. Als Feuchthaltemittel wird bevorzugt eine Mischung von Na-Lactat (vorteilhafterweise in Form einer 50 bis 60%-igen wässrigen Lösung) und Glycerin und/oder Propylenglykol in Mengen von vorzugsweise 7 bis 20 Gewichtsprozent in der erfindungsgemäss eingesetzten Tinte verwendet.

10 **[0030]** Gewünschtenfalls können die Tinten noch Säurespender wie Butyrolacton oder Natriumhydrogenphosphat, Konservierungsmittel, Pilz- und/oder Bakteriewachstum hemmende Stoffe, schaumdämpfende Mittel, Sequestriermit-
tel, Emulgatoren, wasserunlösliche Lösungsmittel, Oxidationsmittel oder Entlüftungsmittel enthalten.

[0031] In Betracht kommen als Konservierungsmittel vor allem formaldehydabgebende Mittel, wie z.B. Paraformalde-
hyd und Trioxan, vor allem wässrige, etwa 30 bis 40-gewichtsprozentige Formaldehydlösungen, als Sequestriermittel

15 z.B. nitrilotriessigsäures Natrium, ethylendiamintetraessigsäures Natrium, vor allem Natrium-Polymetaphosphat, ins-
besondere Natrium-Hexametaphosphat, als Emulgatoren vor allem Addukte aus einem Alkylenoxid und einem Fettal-
kohol, insbesondere einem Addukt aus Oleylalkohol und Ethylenoxid, als wasserunlösliche Lösungsmittel
hochsiedende, gesättigte Kohlenwasserstoffe, vor allem Paraffine mit einem Siedebereich von etwa 160 bis 210°C
(sogenannte Lackbenzine), als Oxidationsmittel z.B. eine aromatische Nitroverbindung, vor allem eine aromatische
20 Mono- oder Dinitrocarbonsäure oder -sulfonsäure, die gegebenenfalls als Alkylenoxidaddukt vorliegt, insbesondere
eine Nitrobenzolsulfonsäure und als Entlüftungsmittel z.B. hochsiedende Lösungsmittel, vor allem Terpentinöle, höhere
Alkohole, vorzugsweise C₈- bis C₁₀-Alkohole, Terpenalkohole oder Entlüftungsmittel auf Basis von Mineral- und/oder
Silikonölen, insbesondere Handelsformulierungen aus etwa 15 bis 25 Gewichtsprozent eines Mineral- und Silikonölge-
misches und etwa 75 bis 85 Gewichtsprozent eines C₈-Alkohols wie z.B. 2-Ethyl-n-hexanol.

25 Die Tinten können in üblicher Weise durch Mischen der einzelnen Bestandteile in der gewünschten Menge Wasser her-
gestellt werden.

[0032] Bevorzugt werden die Tinten z.B. so hergestellt, dass ein oder mehrere Dispersionsfarbstoffe der Formeln (1)
bis (23) mit einem Dispergator/Copolymer/Blockpolymer-Gemisch angerührt und anschliessend in einer Nassmühle
30 bis auf einen definierten Mahlgrad von einer durchschnittlichen Partikelgrösse zwischen 0,2 bis 1,0 µm gemahlen wer-
den. Danach wird das konzentrierte Mahlgut, gegebenenfalls unter Verwendung von z.B. geeigneten Verdickungsmit-
teln, Dispergatoren, Copolymeren, Tensiden, Feuchthaltemitteln, Redispergiermittel, Sequestriermitteln und/oder
Konservierungsmitteln, sowie Wasser, auf die gewünschte Konzentration eingestellt. Zur Entfernung der gegebenen-
falls vorhandenen gröberen Anteile kann vorteilhafterweise eine Filtration der fertiggestellten Tinte durch ein Mikrosieb
von ca. 1 µm erfolgen.

35 **[0033]** Das erfindungsgemässe Verfahren zum Bedrucken von textilen Fasermaterialien kann mit an und für sich
bekannten für den textilen Druck geeigneten Tintenstrahl Druckern ausgeführt werden.

[0034] Im Falle des Tintenstrahl Druck-Verfahrens werden einzelne Tropfen der Tinte kontrolliert aus einer Düse auf
das Substrat gespritzt. Überwiegend werden hierzu die kontinuierliche Ink-Jet-Methode sowie die Drop on demand-
Methode verwendet. Im Falle der kontinuierlichen Ink-Jet-Methode werden die Tropfen kontinuierlich erzeugt, wobei die
40 nicht für den Druck benötigte Tropfen in einen Auffangbehälter abgeleitet und in der Regel rezykliert werden. Im Falle
der Drop on demand-Methode hingegen werden die Tropfen nach Wunsch erzeugt und gedruckt, d.h. es werden nur
dann Tropfen erzeugt, wenn dies für den Druck erforderlich ist. Die Erzeugung der Tropfen kann z.B. vorteilhafterweise
mittels eines Piezo-Inkjet-Kopfes oder mittels thermischer Energie (sog. Bubble Jet) erfolgen. Bevorzugt ist für das
erfindungsgemässe Verfahren der Druck nach der kontinuierlichen Ink-Jet-Methode oder der Drop on demand-
45 Methode.

[0035] Das Fasermaterial wird nach dem Bedrucken bei Temperaturen bis 150°C, vorzugsweise 80° bis 120°C
getrocknet.

[0036] Die anschliessende Fixierung des Fasermaterials geschieht im allgemeinen durch Trockenhitze (Thermofixie-
rung) oder überhitzten Wasserdampf unter atmosphärischem Druck (HT-Fixierung). Die Fixierung wird dabei unter fol-
50 genden Bedingungen durchgeführt:

- Thermofixierung: 1 bis 2 Minuten bei 190 bis 230°C.
- HT-Fixierung: 4 bis 9 Minuten bei 170 bis 190°C

55 **[0037]** Die erfindungsgemäss verwendete Tinte kann auf verschiedenartigen Fasermaterialien, wie Wolle, Seide, Cel-
lulose, Polyvinyl, Polyacrylnitril, Polyamid, Aramid, Polypropylen, Polyester oder Polyurethan appliziert werden.

[0038] Bevorzugt sind polyesterhaltige Fasermaterialien.

Als polyesterhaltige Fasermaterialien kommen solche Materialien in Betracht, die ganz oder teilweise aus Polyester

bestehen. Beispiele sind Celluloseesterfasern, wie z.B. Cellulose-2½-acetatfasern und -triacetatfasern, und besonders lineare Polyesterfasern, die gegebenenfalls auch sauer modifiziert sind, welche z.B. durch Kondensation von Terephthalsäure mit Ethylenglykol oder von Isophthalsäure oder Terephthalsäure mit 1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan erhalten werden, sowie Fasern aus Mischpolymeren von Terephthal- und Isophthalsäure mit Ethylenglykol. Geeignet sind weiter polyesterhaltige Mischfasermaterialien, d.h. Mischungen aus Polyester und anderen Fasern.

[0039] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ferner eine wässrige Drucktinte für das Tintenstrahldruck-Verfahren, welche dadurch gekennzeichnet ist, dass sie 1 bis 35 Gew.-% mindestens eines Dispersionsfarbstoffes der obigen Formeln (1) bis (23), ein anionisches Copolymer und/oder ein nichtionogenes Blockpolymer und/oder ein Dispergiermittel enthält.

[0040] Für die erfindungsgemässe Drucktinte sowie für die in dieser Tinte verwendeten Dispersionsfarbstoffe der Formeln (1) bis (23), die anionischen Copolymere, die nichtionogene Blockpolymere und die Dispergiermittel gelten hierbei die weiter oben angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen.

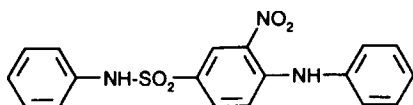
[0041] Die nach dem erfindungsgemässen Verfahren erhältlichen Drucke weisen gute Allgemeinechtheiten auf; sie besitzen z.B. eine hohe Faser-Farbstoff-Bindungsstabilität sowohl im sauren als auch im alkalischen Bereich, eine gute Lichtechtheit, gute Nassechtheiten, wie Wasser-, Wasch-, Seewasser-, Überfärbe- und Schweissechtheit, eine gute Chlorechtheit, Reibechtheit, Bügelechtheit und Plissierechtheit sowie scharfe Konturen und eine hohe Farbstärke. Die verwendeten Drucktinten zeichnen sich durch gute Stabilität und gute Viskositätseigenschaften aus.

[0042] Die nachfolgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung. Darin sind die Temperaturen in Celsiusgraden angegeben, Teile sind Gewichtsteile und die Prozentangaben beziehen sich auf Gewichtsprozent, sofern nicht anders vermerkt. Gewichtsteile stehen zu Volumenteilen im Verhältnis von Kilogramm zu Liter.

Beispiel 1:

[0043]

2,0 Gewichtsteile des Dispersionsfarbstoffes der Formel



(10),

werden mit

0,3 Gewichtsteilen eines Dispergators auf Basis eines sulfonierten Kondensationsproduktes aus Chlormethyldiphenyl-Isomerengemisch und Naphthalin und

3,0 Gewichtsteilen eines anionischen Copolymers aus Acrylsäure und Styrol, angerührt und anschliessend in einer Nassmühle zu einer durchschnittlichen Partikelgrösse von 0,2 bis 1,0 µm vermahlen. Danach wird durch unter gutem Rühren erfolgte Zugabe von

1,0 Gewichtsteil eines handelsüblichen Tensids,

3,7 Gewichtsteilen eines handelsüblichen Redispergiermittels,

0,2 Gewichtsteilen eines handelsüblichen Konsetuierungsmittels,

20,0 Gewichtsteilen eines handelsüblichen Feuchthaltemittels und

69,8 Gewichtsteilen Wasser

die Tinte auf ein Farbstoffgehalt von 2 Gewichtsprozent eingestellt.

Beispiel 2:

[0044] Die gemäss Beispiel 1 hergestellte Tinte wird mit einem Inkjet-Printer mit Drop on demand Piezo Technik auf ein Polyester-Gewebe aufgedruckt.

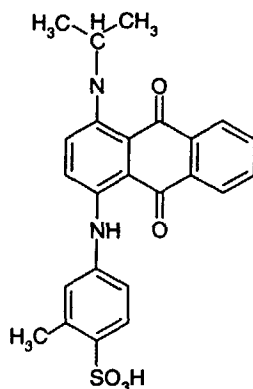
Der Druck wird getrocknet und 8 Minuten im überhitzten Dampf bei 180° C fixiert.

Man erhält einen brillanten gelben Druck mit guten Allgemeinechtheiten, insbesondere Nass- und Lichtechtheiten.

[0045] Man erhält ebenfalls einen brillanten gelben Druck mit guten Allgemeinechtheiten, insbesondere Nass- und Lichtechtheiten, wenn man den getrockneten Druck 1 Minute mit einem Heissluft von 200° C fixiert.

Beispiel 3:**[0046]**

3,0 Gewichtsteile des Dispersionsfarbstoffes der Formel



(27)

werden mit

2,0 Gewichtsteilen eines Dispergators auf Basis eines sulfonierten Kondensationsproduktes aus Chlormethyldiphenyl-Isomerengemisch und Naphthalin und

6,5 Gewichtsteilen eines anionischen Copolymers aus Acrylsäure und Styrol ([®]Narlex DX2020 der Firma National Starch & Chemical),

angerührt und anschliessend in einer Nassmühle zu einer durchschnittlichen Partikelgrösse von 0,2 bis 1,0 µm vermahlen. Danach wird durch unter gutem Rühren erfolgte Zugabe von

12,0 Gewichtsteilen Glyzerin 85%-ig,

5,0 Gewichtsteilen Diethylenglykol,

3,0 Gewichtsteilen Betain Monohydrat,

0,1 Gewichtsteilen N-Hydroxymethylchloracetamid und

68,4 Gewichtsteilen Wasser

die Tinte auf ein Farbstoffgehalt von 3 Gewichtsprozent eingestellt.

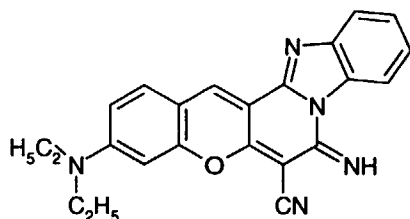
Beispiel 4:**[0047]** Die gemäss Beispiel 3 hergestellte Tinte wird mit einem Inkjet-Printer mit Drop on demand Piezo Technik auf ein Polyester-Gewebe aufgedruckt.

Der Druck wird getrocknet und 8 Minuten im überhitzten Dampf bei 180° C fixiert. Man erhält einen blauen Druck mit guten Allgemeinechtheiten, insbesondere Nass- und Lichtechtheiten.

Man erhält ebenfalls einen blauen Druck mit guten Allgemeinechtheiten, insbesondere Nass- und Lichtechtheiten, wenn man den getrockneten Druck 1 Minute mit einem Heissluft von 200° C fixiert.

Beispiel 5:**[0048]**

2,0 Gewichtsteile des Dispersionsfarbstoffes der Formel



(28)

werden mit

1,0 Gewichtsteilen eines Dispergators auf Basis eines sulfonierten Kondensationsproduktes aus Chlormethyl-diphenyl-Isomerengemisch und Naphthalin und

0,3 Gewichtsteilen eines nichtinogenen Alkylenoxid-Blockpolymeren ([®]Pluronic F108 der Firma Albright & Wilson) angerührt und anschliessend in einer Nassmühle zu einer durchschnittlichen Partikelgrösse von 0,2 bis 1,0 µm vermahlen. Danach wird durch unter gutem Rühren erfolgte Zugabe von

12,0 Gewichtsteilen Glyzerin 85%-ig,

5,0 Gewichtsteilen Diethylenglykol,

3,0 Gewichtsteilen Betain Monohydrat,

0,1 Gewichtsteilen N-Hydroxymethylchloracetamid und

76,6 Gewichtsteilen Wasser

die Tinte auf ein Farbstoffgehalt von 2 Gewichtsprozent eingestellt.

Beispiel 6:

[0049] Die gemäss Beispiel 5 hergestellte Tinte wird mit einem Inkjet-Printer mit Drop on demand Piezo Technik auf ein Polyester-Gewebe aufgedruckt.

Der Druck wird getrocknet und 8 Minuten im überhitzten Dampf bei 180° C fixiert.

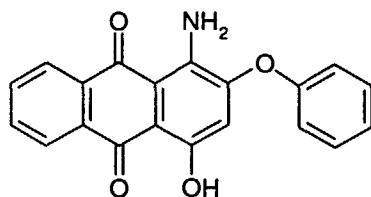
Man erhält einen blauen Druck mit guten Allgemeinechtheiten, insbesondere Nass- und Lichtechnheiten.

[0050] Man erhält ebenfalls einen blauen Druck mit guten Allgemeinechtheiten, insbesondere Nass- und Lichtechnheiten, wenn man den getrockneten Druck 1 Minute mit einem Heissluft von 200° C fixiert.

Beispiel 7:

[0051]

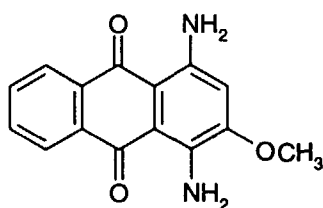
1,2 Gewichtsteile des Dispersionsfarbstoffes der Formel



(29)

und

2,2 Gewichtsteile des Dispersionsfarbstoffes der Formel



(30)

werden mit

1,0 Gewichtsteilen eines Dispergators auf Basis eines sulfonierten Kondensationsproduktes aus Chlormethyl-diphenyl-Isomerengemisch und Naphthalin

angerührt und anschliessend in einer Nassmühle zu einer durchschnittlichen Partikelgrösse von 0,2 bis 1,0 µm vermahlen. Danach wird durch unter gutem Rühren erfolgte Zugabe von

12,0 Gewichtsteilen Glyzerin 85%-ig,

5,0 Gewichtsteilen Diethylenglykol,

3,0 Gewichtsteilen Betain Monohydrat,

0,1 Gewichtsteilen N-Hydroxymethylchloracetamid und

75,5 Gewichtsteilen Wasser

die Tinte auf ein Farbstoffgehalt von 3,4 Gewichtsprozent eingestellt.

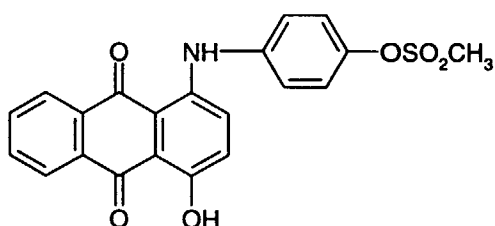
Beispiel 8:

- 5 **[0052]** Die gemäss Beispiel 7 hergestellte Tinte wird mit einem Inkjet-Printer mit Drop on demand Piezo Technik auf ein Polyester-Gewebe aufgedruckt.
 Der Druck wird getrocknet und 8 Minuten im überhitzten Dampf bei 180° C fixiert.
 Man erhält einen rosa-roten Druck mit guten Allgemeinechtheiten, insbesondere Nass- und Lichtechtheiten.
 10 **[0053]** Man erhält ebenfalls einen rosa-roten Druck mit guten Allgemeinechtheiten, insbesondere Nass- und Lichtechtheiten, wenn man den getrockneten Druck 1 Minute mit einem Heissluft von 200° C fixiert.

Beispiel 9:

[0054]

15 4,0 Gewichtsteile des Dispersionsfarbstoffes der Formel



(31)

werden mit

2,0 Gewichtsteilen eines Dispergators auf Basis eines sulfonierten Kondensationsproduktes aus Chlormethyldiphenyl-Isomerengemisch und Naphthalin,

1,0 Gewichtsteilen eines nichtinogenen Alkylenoxid-Blockpolymeren ([®]Pluronic F108 der Firma Albright & Wilson), und

8,0 Gewichtsteilen eines anionischen Copolymers aus Acrylsäure und Styrol ([®]Narlex DX2020 der Firma National Starch & Chemical),

angerührt und anschliessend in einer Nassmühle zu einer durchschnittlichen Partikelgrösse von 0,2 bis 1,0 µm vermahlen. Danach wird durch unter gutem Rühren erfolgte Zugabe von

5,0 Gewichtsteilen Glycerin 85%-ig,

15,0 Gewichtsteilen Diethylenglykol,

2,0 Gewichtsteilen Betain Monohydrat,

0,1 Gewichtsteilen N-Hydroxymethylchloracetamid und

62,9 Gewichtsteilen Wasser

die Tinte auf ein Farbstoffgehalt von 2 Gewichtsprozent eingestellt.

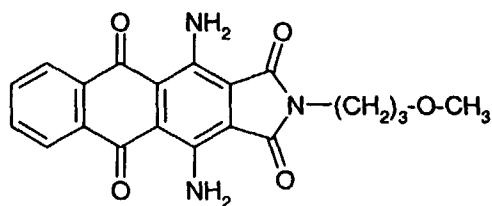
Beispiel 10:

- 45 **[0055]** Die gemäss Beispiel 9 hergestellte Tinte wird mit einem Inkjet-Printer mit Drop on demand Piezo Technik auf ein Polyester-Gewebe aufgedruckt.
 Der Druck wird getrocknet und 8 Minuten im überhitzten Dampf bei 180° C fixiert. Man erhält einen violetten Druck mit guten Allgemeinechtheiten, insbesondere Nass- und Lichtechtheiten.
 50 **[0056]** Man erhält ebenfalls einen violetten Druck mit guten Allgemeinechtheiten, insbesondere Nass- und Lichtechtheiten, wenn man den getrockneten Druck 1 Minute mit einem Heissluft von 200° C fixiert.

Beispiel 11:

[0057]

55 4,0 Gewichtsteile des Dispersionsfarbstoffes der Formel



(32)

werden mit

1,0 Gewichtsteilen eines Dispergators auf Basis eines sulfonierten Kondensationsproduktes aus Chlormethyl-diphenyl-Isomerengemisch und Naphthalin und

3,0 Gewichtsteilen eines anionischen Copolymers auf Basis eines partiell sulfatierten Octylphenoethoxylates mit 25 Ethylenoxideinheiten pro 1 Mol Octylphenol ([®]Emulphor OPS 25 der Firma BASF)

angerührt und anschliessend in einer Nassmühle zu einer durchschnittlichen Partikelgrösse von 0,2 bis 1,0 µm vermahlen. Danach wird durch unter gutem Rühren erfolgte Zugabe von

10,0 Gewichtsteilen Glycerin 85%-ig,

10,0 Gewichtsteilen Diethylenglykol,

1,7 Gewichtsteilen Betain Monohydrat,

0,1 Gewichtsteilen N-Hydroxymethylchloracetamid und

70,2 Gewichtsteilen Wasser

die Tinte auf ein Farbstoffgehalt von 2 Gewichtsprozent eingestellt.

Beispiel 12:

[0058] Die gemäss Beispiel 11 hergestellte Tinte wird mit einem Inkjet-Printer mit Drop on demand Piezo Technik auf ein Polyester-Gewebe aufgedruckt.

Der Druck wird getrocknet und 8 Minuten im überhitzten Dampf bei 180° C fixiert.

Man erhält einen blauen Druck mit guten Allgemeinechtheiten, insbesondere Nass- und Lichtechnheiten.

[0059] Man erhält ebenfalls einen blauen Druck mit guten Allgemeinechtheiten, insbesondere Nass- und Lichtechnheiten, wenn man den getrockneten Druck 1 Minute mit einem Heissluft von 200° C fixiert.

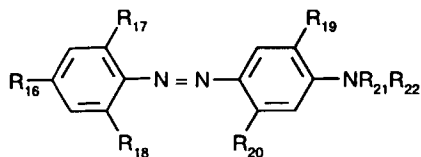
[0060] Man erhält ebenfalls Drucke mit guten Allgemeinechtheiten, insbesondere Nass- und Lichtechnheiten, wenn man die gemäss den Beispielen 1, 3, 5, 7, 9 und 11 hergestellten Tinten mit einem Inkjet-Printer mit Drop on demand Bubble Jet Technik auf ein Polyester-Gewebe aufdruckt und wie oben angegeben fertigstellt.

[0061] Werden die gemäss den Beispielen 1, 3, 5, 7, 9 und 11 hergestellten Tinten nach einer kontinuierlichen Ink-Jet-Methode auf ein Polyester-Gewebe aufgedruckt und wie oben angegeben fertiggestellt, resultieren ebenfalls Drucke mit guten Allgemeinechtheiten, insbesondere Nass- und Lichtechnheiten.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Bedrucken von textilen Fasermaterialien nach dem Tintenstrahldruck-Verfahren, dadurch gekennzeichnet, dass man die Fasermaterialien mit einer wässrigen Tinte bedruckt, welche mindestens einen Dispersionsfarbstoff, ein anionisches Copolymer und/oder ein nichtionogenes Blockpolymer und/oder ein Dispergiermittel enthält.

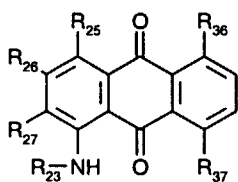
2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Dispersionsfarbstoff der Formel



(1),

worin

R₁₆ Halogen, Nitro oder Cyano, R₁₇ Wasserstoff, Halogen, Nitro oder Cyano, R₁₈ Halogen oder Cyano, R₁₉ Wasserstoff, Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy, R₂₀ Wasserstoff, Halogen oder Acylamino, und R₂₁ und R₂₂ voneinander unabhängig Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, welches unsubstituiert oder durch Hydroxy, Cyano, Acetoxy oder Phenoxy substituiert ist,

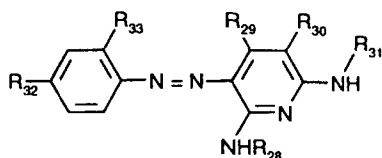


(2),

worin

R₂₃ Wasserstoff, Phenyl oder Phenylsulfoxy ist, wobei der Benzolring in Phenyl und Phenylsulfoxy gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl, Sulfo oder C₁-C₄-Alkylsulfo substituiert ist, R₂₅ unsubstituiertes oder durch C₁-C₄-Alkyl substituiertes Amino oder Hydroxy, R₂₆ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkoxy, R₂₇ Wasserstoff oder den Rest -O-C₆H₅-SO₂-NH-(CH₂)₃-O-C₂H₅,

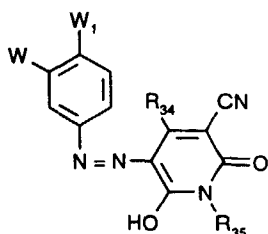
R₃₆ Wasserstoff, Hydroxy oder Nitro und R₃₇ Wasserstoff, Hydroxy oder Nitro bedeuten,



(3),

worin

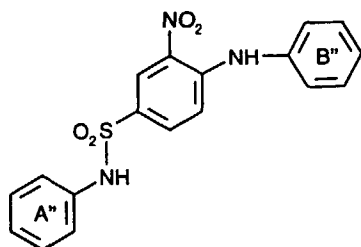
R₂₈ C₁-C₄-Alkyl welches unsubstituiert oder durch Hydroxy substituiert ist, R₂₉ C₁-C₄-Alkyl, R₃₀ Cyano, R₃₁ den Rest der Formel -(CH₂)₃-O-(CH₂)₂-O-C₆H₅, R₃₂ Halogen, Nitro oder Cyano, und R₃₃ Wasserstoff, Halogen, Nitro oder Cyano, bedeuten,



(4),

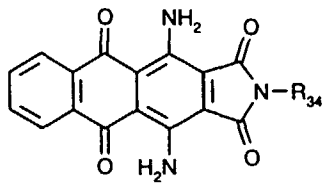
worin

R₃₄ C₁-C₄-Alkyl, R₃₅ C₁-C₄-Alkyl welches unsubstituiert oder durch C₁-C₄-Alkoxy substituiert ist und W den Rest -COOCH₂CH₂OC₆H₅ und W₁ Wasserstoff oder W₁ -N=N-C₆H₅ bedeuten, sind,



(5),

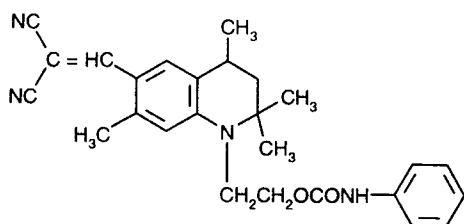
wobei die Ringe A'' und B'' unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit Halogen substituiert sind,



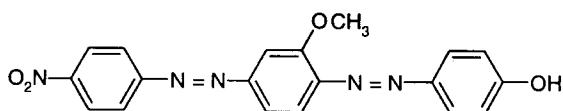
(6),

worin

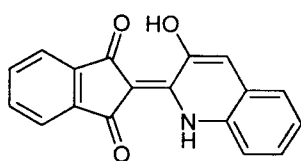
R₃₄ C₁-C₄-Alkyl, welches unsubstituiert oder mit Hydroxy, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-Alkoxy substituiert ist,



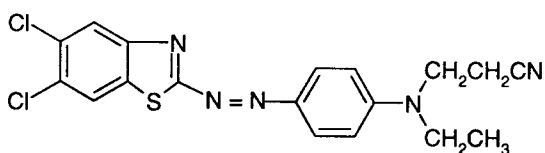
(7),



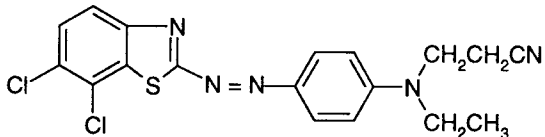
(16),



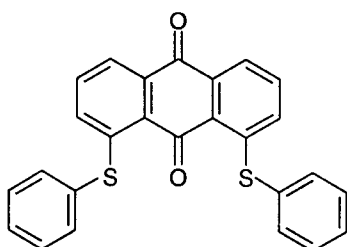
(20),



(21),



(22) oder



(23)

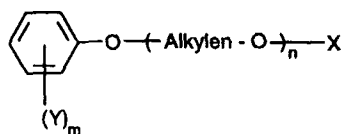
verwendet.

3. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass man als anionisches Copolymer ein Copolymer auf Basis von Acrylsäure, Methacrylsäure oder Maleinsäure verwendet.
4. Verfahren gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass man als anionisches Copolymer ein Copolymer aus Acryl- und/oder Methacrylsäure und einem oder mehreren copolymerisierbaren Monomeren aus der Gruppe Maleinsäure, N-Vinylformamid, N-Vinylacetamid, Allylamin- oder Diallylamin-Derivate, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinyl-N-methyl-formamid, N-Vinyl-N-methyl-acetamid, N-Vinyl-N-ethyl-acetamid, Vinylacetat, Vinylpropionat, Acrylnitril, Styrol, Methacrylnitril, Acrylamid, Methacrylamid und N-Mono/N,N-Di-C₁-C₁₀ -Alkyl-(meth)acrylamid, verwendet.

5. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man als nichtionogenes Blockpolymer Alkylenoxid-Kondensationsprodukte oder Blockpolymere, welche durch Anlagerung von Styrol an Polypropylen- und/oder Polyethylenoxid erhältlich sind, verwendet.

6. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man als Dispergiermittel einen anionischen Dispergator aus der Gruppe der

(ba) sauren Ester oder deren Salze von Alkylenoxidaddukten der Formel



(24),

worin X den Säurerest einer anorganischen, Sauerstoff enthaltenden Säure oder den Rest einer organischen Säure, und Y C₁-C₁₂-Alkyl, Aryl oder Aralkyl bedeuten, "Alkyl" für den Ethylenrest oder Propylenrest steht, und m 1 bis 4, und n 4 bis 50 sind,

(bb) Polystyrolsulfonate,

(bc) Fettsäuretauride,

(bd) alkylierten Diphenyloxid-mono- oder di-sulfonate,

(be) Sulfonate von Polycarbonsäureestern,

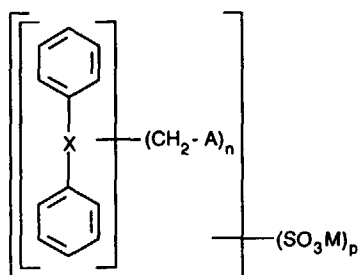
(bf) mit einer organischen Dicarbonsäure, oder einer anorganischen mehrbasischen Säure in einen sauren Ester überführten Anlagerungsprodukt von 1 bis 60 Mol Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Fettamine, Fettamide, Fettsäuren oder Fettalkohole je mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen oder an drei- bis sechswertige Alkanole mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen,

(bg) Ligninsulfonate,

(bh) Naphthalinsulfonate, und

(bi) Formaldehyd-Kondensationsprodukte verwendet.

7. Verfahren gemäss Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass man als Dispergiermittel einen anionischen Dispergator der Formel



(25),

worin

X die direkte Bindung oder Sauerstoff, A den Rest einer aromatischen Verbindung, welcher mittels eines Ringkohlenstoffatoms an die Methylengruppe gebunden ist, M Wasserstoff oder ein salzbildendes Kation, z.B. ein Alkalimetall, Erdalkalimetall oder Ammonium und n und p unabhängig voneinander eine Zahl von 1 bis 4 bedeuten, verwendet.

8. Wässrige Drucktinte für das Tintenstrahldruck-Verfahren, dadurch gekennzeichnet, dass sie 1 bis 35 Gew.-% mindestens eines Dispersionsfarbstoffes der Formeln (1) bis (23), ein anionisches Copolymer und/oder ein nichtionogenes Blockpolymer und/oder ein Dispergiermittel enthält.

9. Die mit der wässrigen Drucktinte gemäss Anspruch 8 nach dem Tintenstrahldruck-Verfahren bedruckten textilen

Fasermaterialien.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 98 81 1210

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 9344 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A23, AN 93-348635 XP002065276 & JP 05 255626 A (KANEBO LTD) * Zusammenfassung * ---	1,2,6,8, 9	D06P5/00 C09D11/00
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 011, no. 192 (C-429), 19. Juni 1987 & JP 62 011780 A (MITSUBISHI CHEM IND LTD), 20. Januar 1987 * Zusammenfassung * ---	1,2,6,8, 9	
X	EP 0 655 527 A (SEIREN CO LTD) 31. Mai 1995 * das ganze Dokument * ---	1,8,9	
A	EP 0 805 230 A (CANON KK) 5. November 1997 * das ganze Dokument * ---	1-9	
A	EP 0 711 867 A (CANON KK) 15. Mai 1996 * das ganze Dokument * -----	1-9	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6) D06P C09D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 29. März 1999	Prüfer Tarrida Torrell, J
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche 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 anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03 82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 98 81 1210

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

29-03-1999

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0655527 A	31-05-1995	JP 2747890 B	06-05-1998
		JP 7207205 A	08-08-1995
		US 5782965 A	21-07-1998
EP 0805230 A	05-11-1997	JP 10018184 A	20-01-1998
		CN 1166552 A	03-12-1998
EP 0711867 A	15-05-1996	JP 8176971 A	09-07-1996
		US 5764261 A	09-06-1998

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82