

# Zeitschrift für angewandte Chemie.

1898. Heft 26.

## Mittheilungen aus dem Vereine deutscher Chemiker.

### 6. Die Mercerisation der Baumwolle.<sup>1)</sup>

Von

Arthur Binz.

Die in der Färberei und dem Zeugdruck üblichen Fabrikationsmethoden sind in letzter Zeit um einige Verfahren bereichert worden, welche sich von allem, was bisher auf diesem Gebiet geschaffen wurde, scharf unterscheiden und infolge ihrer Eigenart und ihrer stetig wachsenden industriellen Bedeutung das Interesse auch weiterer Kreise wachgerufen haben.

Das Coloriren von Baumwolle, Wolle und Seide erfordert Erfahrung auf zwei Gebieten der Chemie, welche der Theorie nach getrennt sind, in der Praxis aber zusammengehören. Das eine umfasst die Eigenschaften der Farbstoffe, das andere die der zu färbenden Fasern. Die erfinderische Thätigkeit der Fachleute galt bisher fast ausschliesslich dem erstgenannten Gebiete. Stets handelte es sich um neue Farbstoffe, Beizen und Ätzen, oder um neue effectvolle Combinationen in Benutzung des überreich vorhandenen Materials. Unverändert aber liess man dabei die Faser selber; ihre chemische und structurelle Eigenart wurde nur insofern berücksichtigt, als es die bekannten technischen Methoden erforderten.

Im Gegensatz dazu zeigt die neueste Entwicklung der Textilchemie ein anderes Gepräge. Das innerste Wesen der Faser hat man umgewandelt, und dabei hat sich gezeigt, dass das zuerst gefundene, glücklich durchgeführte Verfahren in hohem Maasse entwicklungsfähig ist und einen Theil der Textilindustrie in neue Bahnen zu lenken verpricht.

Die Erschliessung dieses fruchtbaren Arbeitsgebiets knüpft sich an eine Ent-

deckung des Engländers John Mercer, eines Chemikers, der schon fast der Vergessenheit angehörte, obwohl er in der Geschichte der technischen Chemie einen Platz neben den Besten verdient. Mercer war ein Mann, der ähnlich wie Faraday, ohne Vorbildung und ohne Hilfsmittel sich empor-schwang, einzig und allein unterstützt durch seine aussergewöhnliche naturwissenschaftliche Begabung. Er hat als Drucker und Färber ganz Hervorragendes geleistet<sup>2)</sup> und Methoden geschaffen, welche noch heute zum eisernen Bestande der Technik gehören. Seine uns hier interessirende Entdeckung war, dass zwischen Cellulose und Ätznatron eine Reaction ganz eigenthümlicher Art stattfindet<sup>3)</sup>. Mercer bemerkte nämlich beim Filtriren von concentrirter Lauge durch Baumwolle ein Schrumpfen und zugleich ein Aufquellen des Gewebes, und da er gewohnt war, mit der Exactheit des geschulten Naturforschers zu arbeiten, so maass er das spec. Gewicht der Lauge vor und nach der Filtration. Dabei ergab sich, dass das Filtrat nicht so concentrirt war wie die ursprüngliche Lösung. Die Baumwolle hatte also Alkali zurückbehalten. Dabei hatte sie sich anscheinend in zweifacher Weise verändert. Zunächst in ihrer Structur. Die einzelnen Fäden waren dicker geworden und zugleich (durch Torquirung) kürzer. Ferner auch chemisch, denn die Faser zeigte Farbstoffen gegenüber eine erhöhte Affinität. Anstatt aber durch eine so tiefgreifende Veränderung mürbe geworden zu sein, wie man hätte erwarten sollen, war die Festigkeit der Fäden gewachsen und zwar, wie Mercer fand, im Verhältniss von 13 : 22. Eine weitere Eigenart der Reaction ist die, dass sie nur in der Kälte von statten geht und durch Erwärmen der Lauge verlangsamt wird, mit deren Concentration aber sich beschleunigt. Beim Kochen der Lauge tritt sie überhaupt nicht ein, und das ist der Grund, weshalb bei dem bekannten modernen Bleichverfahren

<sup>1)</sup> Vortrag, gehalten im Rheinischen Bezirksverein Deutscher Chemiker, Bonn 15. Mai 1898. Der Vortrag bezweckte nicht eine erschöpfende Behandlung des Gegenstandes. Es sollte vielmehr in grossen Umrissen ein Gesamtbild des neuen Industriezweiges gegeben und seine historische Entwicklung verfolgt werden.

<sup>2)</sup> s. Parnell, The Life and Labours of John Mercer. London 1886. Bei Longmans.

<sup>3)</sup> Journ. prakt. Chemie 55, 40, 1852.

die siedende (hier allerdings verdünnte) Natronlauge nur eine Reinigung der Faser bewirkt, nicht aber eine Schrumpfung.

Die von Mercer entdeckte und nach ihm benannte Reaction wurde von Gladstone<sup>4)</sup> näher untersucht. Er fand, dass beim Waschen der mercerisirten Cellulose mit heissem absoluten Alkohol 100 Th. Baumwolle im Mittel 14,5 Th. NaOH zurückbehalten, was einer Verbindung der Zusammensetzung  $C_{12}H_{20}O_{10} \cdot NaOH$  entspricht, dass diese Verbindung durch Wasser zerlegt wird, dass aber hierbei nicht wieder die ursprüngliche Cellulose entsteht, sondern Cellulosehydrat,  $C_{12}H_{20}O_{10} \cdot H_2O$ .

Mercer's Entdeckung erregte zur Zeit berechtigtes Aufsehen, denn sie brachte anscheinend bedeutende technische Vortheile. Erstens wurden die Fasern fester, das ganze Gewebe voller und dichter, aus einem minderwerthigen Stoff konnte also ein besserer geschaffen werden. Zweitens war ein Mittel gegeben, um an Farbmateriale zu sparen, denn mercerisirte Baumwolle zeigt für das Auge stets eine stärkere Färbung als unmercerisirte, selbst wenn der wirkliche Gehalt an Farbstoff in beiden Fällen der gleiche ist. Die hieran geknüpften, sehr hoch gespannten Erwartungen wurden aber getäuscht. Thatsächlich erwies sich das Verfahren als unrentabel und zweifelsohne aus dem Grunde, dass jene Vortheile den pecuniären Verlust nicht aufwogen, der durch das Einschrumpfen der Gewebe entstand. Denn der Werth von Textilstoffen richtet sich nicht nur nach ihrem Gewicht, sondern ganz besonders nach Länge und Breite.

Mit der Zeit gerieth Mercer's Erfindung ganz in Vergessenheit, obwohl sie auf der Weltausstellung in London i. J. 1851 vorgeführt und in der Fachliteratur<sup>5)</sup> besprochen wurde.

Erst vor wenigen Jahren erinnerte man sich ihrer, als eine elsässische Zeugdruckerei einen Artikel auf den Markt brachte, der in vollendeter Weise die bekannten, bisher nur von den Webern gelieferten Creppeffekte zeigte.

Die Fabrikation der neuen Waare geschah nach den D.R.P. No. 30966 und 37658, 1884, von P. und C. Depouilly und bestand in einer partiellen Mercerisation der Gewebe. Dadurch nämlich, dass einzelne Theile der Stoffe durch Alkali contrahirt werden, an-

dere aber nicht, entsteht auf den letzteren ein eigenartiger Faltenwurf, in schönen regelmässigen Kräuselungen hervortretend.

In den Patentschriften ist der Name Mercer nicht genannt, und jedenfalls hielten sich P. und C. Depouilly für die ersten und wirklichen Erfinder des Verfahrens. Es ist aber andererseits sehr wahrscheinlich, dass Mercer diese Anwendung seiner Entdeckung schon gekannt und ihre technische Verwerthung angestrebt hat. Dass er auch damit keinen Erfolg hatte, kann nicht Wunder nehmen. Es gab zu seiner Zeit ausser dem Indigo wohl überhaupt keinen Farbstoff, der auf der Faser durch concentrirtes Alkali nicht zerstört worden wäre. Mercer war also zur Erzeugung von Creppeffekten auf weisse oder auf geküpte Waare beschränkt, und das war wohl kaum ausreichend zum Verkauf eines neuen Artikels. Denn die Kundschaft begnügt sich nicht mit einer Farbe oder mit zwei, sie verlangt stets die ganze Farbenscala.

Auch lange nach Einführung der künstlichen Farbstoffe blieb das Mercer'sche Verfahren unverwerthbar, da die aus Farbstoff und Beize entstehenden Lacke mit wenigen Ausnahmen von Natronlauge zersetzt werden. Zu den Farbstoffen aus Mercer's Zeit war als alkalibeständig nur das Anilinschwarz getreten (Lightfoot 1863).

Es gibt nur eine Klasse von Farbstoffen, die der Einwirkung selbst von concentrirtem Ätznatron widerstehen, und das sind die substantiven. Erst mit ihrer Entdeckung wurde die Mercer'sche Reaction mehr als ein interessantes Laboratoriumsexperiment, und es mag ein Zufall sein, jedenfalls aber ist es bemerkenswerth, dass die Patente Depouilly und das Patent Böttiger, welches den ersten substantiven Farbstoff zum Gegenstand hatte, beide aus demselben Jahre stammen.

Das Verfahren der Depouilly scheint zuerst für gemischte Gewebe in Anwendung gekommen zu sein, also für Stoffe, die Baumwolle und Wolle oder Baumwolle und Seide enthalten. Vegetabilische und animalische Fasern reagiren ganz verschieden mit Alkali, die ersteren unter Wärmeentwicklung, letztere unter Wärmeabsorption. Daher wird durch Kühlung die Mercerisation der Baumwolle beschleunigt, dahingegen die sonst so leicht stattfindende Auflösung von Wolle und Seide verlangsamt und bei 0° ganz verhindert. Behandelt man also gemischte Gewebe mit eiskaltem concentrirten Ätznatron, so schrumpft die Baumwolle sofort, die Wolle aber und die Seide bleiben unverändert und werfen die charak-

<sup>4)</sup> Journ. prakt. Chemie 56, 247, 1852; s. die neuesten Untersuchungen von Beadle, Färberzeitung 1895, 106.

Hanausek, Dingl. pol. J. 306, 19. Buntrock, Prometheus 8, 676.

<sup>5)</sup> Jahresb. d. Chemie 1851, 747; 1852, 823.

teristischen Creppfalten. So einfach dies Verfahren auch ist, immerhin erfordert es die vorbereitende Thätigkeit des Webers, denn er allein erzeugt in diesem Falle das Muster des Creppeffectes. Aus diesem Grunde ist die so hergestellte Waare theuer und nicht zur Massenfabrikation geeignet.

Anders mit der Waare, die längere Jahre nach der Patentnahme durch P. und C. Depouilly die elsässische Firma in den Handel brachte. Auf gewöhnliche, nur aus Baumwolle bestehende Stoffe war Lauge aufgedruckt worden, während die zu kräuselnden Stellen freiblieben. Somit war die Musterung vom Weber unabhängig gemacht und die unendliche Mannigfaltigkeit der gravirten Druckwalzen gelangte zur Anwendung. Die mit der Lauge vermischten substantiven Farbstoffe erhöhten den Reiz des neuen Fabrikates und es fand reissenden Absatz.

Dies war der Zeitpunkt, wo man sich nach Jahrzehnten zum ersten Male wieder an den Namen Mercer erinnerte, und damit verloren die Patente Depouilly in England ihre Gültigkeit.

Zugleich erwies sich in diesem Lande die Nachfrage nach dem neuen Fabrikat als besonders stark, so dass allenthalben mit der Production begonnen werden musste, und die bald nach Aussendung der Muster aus den Colonien in stetigem Anwachsen einlaufenden Aufträge erforderten eine rasche und sichere Arbeitsmethode. Das Druckverfahren ist aber weder rasch noch sicher. Das Anrühren der Natronlauge mit Stärkekleister zur Herstellung der Druckmasse, das Schrumpfen der Hinterläufer in der Druckmaschine, die Klagen der Arbeiter, deren Hände trotz aller Vorsicht von Alkali nicht freibleiben — das alles macht die Operation zu einer ebenso kostspieligen wie mühsamen. Auch ist es schwer, durch Bedrucken die Faser vollkommen zu sättigen. Zur Erzielung der genügenden Contraction ist man daher genöthigt, die Waare nach dem Drucken zu verhängen, wobei die aus der Luft angezogene Feuchtigkeit noch nachträglich eine capillare Durchdringung und damit eine vollkommenere Schrumpfung der Faser herbeiführt.

Besondere Schwierigkeit aber bereitet die Mercerisation von mit Anilinschwarz bedruckten oder geklotzten (und nach dem Entwickeln gewaschenen) Stücken. Die Bildung der Alkalicellulose geht schon bei weisser Waare unter Wärmeentbindung vor sich. Ist aber die Faser mit Anilinschwarz imprägnirt, so steigert sich diese Wärmeentwicklung derartig, dass die Gefahr der Selbstentzündung eintritt, falls die Stücke nur wenige Minuten

zusammengerollt liegen bleiben. Auf alle Fälle wird die Faser mürbe.

In einer solchen Lage hilft sich der Drucker durch Anwendung sogenannter Reserven<sup>6)</sup>. Im vorliegenden Falle musste also dort eine Reserve hinkommen, wo der Creppeffect entstehen sollte. Als zweite Operation folgt dann das Mercerisiren, wobei an den bedruckten Stellen die Faser von der Lauge nicht benetzt werden kann. Damit wird die Anwendung der Natronlauge aus der Druckmaschine in die Klotzmaschine verlegt, welche ein billiges, rasches und im Allgemeinen einfaches Arbeiten gestattet.

Es fragte sich nur, was nimmt man als Reserve gegen concentrirtes Alkali? So einfach auch die von der Theorie gegebene Antwort lautet, welche zunächst auf Säuren und Salze<sup>7)</sup> oder auf mechanisch schützende Körper wie Albumin hinweist, so schwierig war es, in der Praxis eine geeignete Substanz zu finden.

Als die beste kennt man heute das Gummi arabicum<sup>8)</sup>. Ihm kommt unter den gebräuchlichen Verdickungen in ihrem Verhalten gegen Lauge eine Sonderstellung zu, es schützt die Faser vollkommen, während das Alkali durch Stärkekleister und durch Traganth sofort hindurchdringt.

Auf diese Weise gehandhabt, gehört das Creppverfahren zu den elegantesten und schönsten Processen der modernen Technik. Sobald die mit der Reserve vorgedruckten Gewebe die Alkalilösungen passiren, beginnt das Schrumpfen in Länge und Breite, die bedruckten Stellen aber kräuseln sich, und in wenigen Secunden vollbringt eine chemische Reaction das, was bisher nur die Webekunst mechanisch und langsam zu leisten im Stande war.

Das Bestreben, einzelne Gewebstheile mit undurchdringbaren Reserven zu versehen, hat zu der Auffindung von Druckmischungen geführt, welche an Zähigkeit des Anhaftens an der Faser alles bisher gebräuchliche — wie z. B. das jüngst wieder vorgeschlagene Albumin<sup>9)</sup> — übertreffen und einen doppelten Zweck erfüllen: erstens die Mercerisation der bedruckten Stellen mit Sicherheit zu

<sup>6)</sup> Man bezeichnet damit bekanntlich Substanzen, welche die Gewebe vor der Einwirkung von nachher zu applicirenden Färbeflüssigkeiten schützen sollen. Drückt man z. B. auf weisse Waare eine Wachreserve auf und färbt dann in Küpenblau, so schützt das Wachs die bedruckten Stellen vor dem Eindringen des Farbstoffes und man erhält weisse Muster auf blauem Grunde.

<sup>7)</sup> Württemberg. Cattun-Manufactur D.R.P. No. 89 977, 1895.

<sup>8)</sup> Heilmann & Cie. D.R.P. No. 83314, 1895.

<sup>9)</sup> Rev. générale d. mat. color. 2, 25, 1898.

verhindern und zweitens als Fixationsmittel für Substanzen zu dienen, deren Verbindung mit der Faser besonders schwer zu erreichen ist. Dahin gehören Metallpulver und die bekannten „Bronzefarben“<sup>10)</sup>. Der Hauptbestandtheil dieser Druckmischungen ist Leinöl — an sich kein neuer Gedanke —, die technische Ausführung aber in der gewöhnlichen Druckmaschine ist in vollendeter Weise erst in letzter Zeit gelungen. Der so hergestellte Metallcrepp<sup>11)</sup> bildete für den englischen Markt einen gangbaren Modeartikel. Auch im Elsass wurde er in mustergültiger Weise hergestellt, doch blieb die Zusammensetzung der Reserve geheim.

Der Creppartikel stand längere Zeit im Vordergrund des Interesses der Fabrikanten sowohl wie der Käufer. Dennoch gehört er zu jenen Producten der Textilindustrie, die mit der Mode kommen und mit ihr wieder verschwinden können. Schon allein die Thatsache, dass es nicht mit Sicherheit gelingt, andere Muster als streifenförmige mit dem Creppeffect zu versehen, sichert die Webereien vor einer dauernden Verdrängung des gewobenen Crepps durch den gedruckten. Inwieweit es gelingen wird, neue Anwendungen der partiellen Mercerisation zu finden — als neuestes und geschicktes Verfahren sei das von Paul Dosne<sup>12)</sup> erwähnt — inwieweit die Kauflust des Publicums rege bleiben wird, das entzieht sich einstweilen der Beurtheilung.

Die Fabrikation des Baumwollcrepps hat sich aber in einer anderen Weise als entwicklungsfähig erwiesen und eine Entdeckung gezeitigt, deren Resultate ganz sicher nicht ephemerer Natur sind.

Als nämlich der Massenverkauf gecreppter Waare die Aufmerksamkeit der Färber wieder auf die alte Mercer'sche Idee lenkte, da fragte man sich, ob es nicht doch ein Mittel gebe, das eigenartige Verhalten der mercerisirten Cellulose gegen Farbstoffe nutzbar zu machen, ohne dabei durch Schrumpfung der Waare Verluste zu erleiden. Thatsächlich ist das Ersparniss an Färbematerial bedeutend. Man braucht, um mercerisirte und gewöhnliche Baumwolle gleich tiefschwarz zu färben, für erstere um 30 Proc. weniger Anilinschwarzmischung als für letztere, bei p-Nitroanilinroth und  $\alpha$ -Naphtylaminbordeaux beträgt das Ersparniss je 40 Proc.<sup>13)</sup>.

<sup>10)</sup> Schablonendruck von Sharp.

<sup>11)</sup> Salis Schwabe & Co. Ltd., A. Binz und R. Boral. E. P. No. 29 504, 1896.

<sup>12)</sup> Herstellen von Moiréglanz durch Mercerisiren. D.R.P. No. 95 482, 1897.

<sup>13)</sup> Augsburgs Verfahren, s. Mittheilung der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning No. 451, 1897.

Thomas und Prevost in Crefeld haben bei der Lösung dieser Frage den richtigen Weg gewiesen, und dabei einen Schatz gehoben, von dessen Dasein die erste Patentschrift<sup>14)</sup> der Erfinder nichts vermuthen liess und der weit höher zu bewerthen ist, als das Ersparniss an Farbstoff, um das es sich ursprünglich handelte. Dem Crefelder Verfahren liegt der ebenso einfache als gute Gedanke zu Grunde, der Schrumpfung durch Spannen während der Mercerisation entgegenzuwirken und so die Fäden auf ihre ursprüngliche Länge zu bringen.

Bei der Ausführung des Processes zeigte sich nun eine merkwürdige und jedenfalls nicht erwartete Erscheinung. Die Baumwolle nahm einen seidenähnlichen Glanz an. Ein Problem also, das seit Chardonnet's Entdeckung der „künstlichen Seide“ der Gegenstand der angestrengtesten Arbeit ist, war hier auf einmal auf ganz anderem Wege — man kann nicht sagen gelöst worden, denn wie wirkliche Seide sieht das Product nicht aus. Wohl aber ist es seidenähnlich und zeigt eine so hohe Veredelung des Rohmaterials, dass es für billige Seidensorten eine gefährliche Concurrenz bedeutet und zur Herstellung von Sammet, Plüsch, Futterstoffen und zum Verweben mit gewöhnlicher Baumwolle wie ehemals wirkliche Seide Anwendung findet.

Während die Erfahrungen der Praktiker betreffs des Creppartikels abgeschlossen sind, befindet sich die Thomas-Prevost'sche Methode erst in ihrer Entwicklung. Die Art der von den verschiedensten Seiten vorgeschlagenen Verbesserungen lässt erkennen, dass die Hauptschwierigkeit darin besteht, genügend stark zu spannen, da sonst der Seidenglanz nicht hervortritt, andererseits aber die Faser nicht zum Zerreißen zu bringen.

Die auf dem gewöhnlichen Spannrahmen mit Geweben angestellten Versuche lassen diese Klippe deutlich hervortreten. Hat der Rahmen Nadeln, welche die Waare am Saume festhalten, und giesst man nun Lauge über den straff gespannten Stoff, so reisst er vielfach dort, wo die Nadeln hindurchdringen. Ist aber der Spannrahmen mit Kluppen versehen, so äussert sich die Reaction einfach darin, dass die Säume gewaltsam aus den Kluppen herausgezerrt werden. Zur Vermeidung dieser Übelstände hat man versucht, das Spannen durch Centrifugiren<sup>15)</sup> zu ersetzen; auch eine Verbesserung rein chemischer Art ist empfohlen worden, bestehend in einem Zusatz von Glycerin zur Lauge, wodurch nach

<sup>14)</sup> D.R.P. No. 85 564, 1895. Zusatzpatent vom 3. Sept. 1895. Österr. Patent vom 3. März 1897.

<sup>15)</sup> Patent Kleinewefers 26. Oct. 1896.

Angabe der Patentanmelder<sup>16)</sup> die Schrumpfung verhindert wird.

Man sollte meinen, dass die während der Operation in der Faser miteinander kämpfenden molecularen Kräfte — die contrahirende Wirkung der Lauge in der einen Richtung und der mechanische Widerstand in der anderen — das Gefüge der Faser lockern müssten. Das ist aber nicht der Fall. Nach den Messungen von Buntrock (Färberzg. 1898, 122) steht die unter Spannung mercerisirte Baumwolle in ihrer Festigkeit immer noch über der gewöhnlichen Baumwolle, allerdings ist sie nicht ganz so stark wie die ohne Spannung mercerisirte. Aus den von Buntrock gegebenen Zahlen berechnet sich die Festigkeit von gewöhnlicher Baumwolle: gespannt mercerisirt: ungespannt mercerisirt = 1 : 1,35 : 1,68.

Zum Schluss sei einer Entdeckung gedacht, die zur Zeit ihres Bekanntwerdens ein begreifliches Interesse wachrief und die aus dem Grunde hierher gehört, weil auch sie an die Mercer'sche Reaction anschliesst, und weil sie auf dem Gebiete des Zeugdrucks erst in jüngster Zeit zu neuen Versuchen angeregt hat.

Die englischen Chemiker Cross, Bevan und Beadle (Ber. deutsch. 1893, 1090) fanden, dass die Alkalicellulose Mercer's in sehr merkwürdiger Weise mit Schwefelkohlenstoff reagirt. Es bildet sich dabei eine in Wasser lösliche Masse, die von den Erfindern ihrer Zähflüssigkeit halber „Viscose“ genannt und als die Lösung des Natriumsalzes einer Alkalicellulose-Xanthogensäure erkannt wurde. Durch freiwillige Coagulation, durch Erhitzen, durch Säuren und Salze wird die ursprünglich verwandte Cellulose wieder abgeschieden, aber nicht in ihrem ursprünglichen faserigen Zustande, sondern als plastische durchscheinende Masse, und hierauf beruht ihre angestrebte Verwendung als Ersatz für Celluloid, zum Leimen des Papiers und zur Darstellung von Luxusgegenständen mannigfacher Art<sup>17)</sup>.

Im Zeugdruck und in der Appretur wird die Viscose seit Kurzem als Fixationsmittel für Pigmente verwendet, und damit ist eine neue bemerkenswerthe Methode geschaffen worden.

Es gibt Pigmente, die ohne Bindemittel auf dem Gewebe haften, das sind diejenigen, welche nach bekannten Verfahren in der Faser erzeugt werden können, z. B. Bleichromat und Berlinerblau. Andere werden fertiggebildet aufgedruckt und bedürfen

deshalb eines Fixationsmittels, wie Albumin oder Casein, das durch Erhitzen zur Coagulation gebracht wird und dabei das Pigment und die Faser zugleich einschliesst. Auf letztere Weise kann man durch Aufdrucken von Zinkoxyd mit Albumin einen Artikel herstellen, der schön hervortretende weisse Muster auf beliebig colorirtem Grunde zeigt. Pigmente verleibt man ferner den Stoffen ein, wenn der Appret es erfordert. Man füllt die Maschen des Gewebes mechanisch mit Kaolin, der vorher mit einer der üblichen Verdickungen zu einer zähen Masse angerührt wird. Auch kann die Verdickung allein als Appretmittel dienen.

So vielfach diese Methoden auch durchgearbeitet und verbessert worden sind, einen Übelstand war man bisher nicht zu beseitigen im Stande — Pigmentdruck dieser Art wie Appret sind nicht waschecht, was den Trägerinnen der Baumwollgewänder wohl bekannt ist.

Hier scheint die Anwendung der Viscose Wandel zu schaffen. Drückt man sie mit Kaolin zusammen auf oder appretirt man mit dieser Mischung und schlägt durch Dämpfen die Cellulose auf der Faser nieder, so wird das Pigment dauernd mit der Faser verbunden und nicht einmal die nachfolgende Operation des Bleichens löst es herunter.

Dass in diesem Fall das Bleichen nach dem Drucken und Appretiren stattfindet, ist eine in der coloristischen Technik noch nicht dagewesene Thatsache. Bisher war das Bleichen stets von allen Operationen die erste. Beim Gebrauch der Viscose muss die Reihenfolge aber aus dem Grunde umgekehrt werden, weil die Viscose selber Verunreinigungen enthält, deren Entfernung aus der Lösung bisher nicht gelungen ist, und die mit der Cellulose auf der Faser niedergeschlagen werden, beim Bleichen aber verschwinden. Hierin liegt zugleich der Beweis dafür, dass die Fixation des Kaolins eine dauernde ist. Denn wäre sie es nicht, so würde eine so energische Operation wie die moderne Baumwollbleiche das Pigment von der Faser entfernen.

Von den genannten Anwendungen der Viscose ist die zu Appretzwecken die bei weitem wichtigste, da sie es erlaubt, baumwollene Stoffe stärker und dichter zu machen. Dabei soll aber nicht verhehlt werden, dass das Verfahren des Viscosedrucks sowohl wie des Viscoseapprets nicht ohne erhebliche, noch zu überwindende Schwierigkeiten ist. Sie haben ihren Grund hauptsächlich in der Zähflüssigkeit des Präparats, die ein leichtes Aufgehen auf die Gewebe erschwert. Immerhin aber ist die Einführung der Viscose ein

<sup>16)</sup> Farbenfabrik vorm. F. Bayer & Co. 18. Aug. 1897.

<sup>17)</sup> Lefèvre, Rev. générale mat. color. 2, 49, 1898.

Fortschritt, dessen Bedeutung nicht hoch genug bemessen werden kann. Denn die Cellulose ist von allen Stoffen, die wir kennen, technisch eine der wichtigsten, und unabsehbar sind die Folgen, welche jede auf sie bezügliche Entdeckung haben muss.

Die Fabrikation des Creppartikels, die Erzeugung von Seidenglanz auf Baumwolle und die Darstellung der Viscose, diese drei Dinge sind die Frucht der Mercer'schen Arbeit, welche Jahrzehnte lang vergraben war wie ein Schatz; und welcher wirthschaftliche Werth dem Gedanken des alten Mercer innewohnte, haben erst die letzten Jahre offenbar gemacht.

## 7. Über die Behandlung von Zusatz-Patentanmeldungen nach deutschem Patentrecht.

Von

Dr. Julius Ephraim.

In einem äusserst lesenswerthen Aufsätze (d. Z. 1898 S. 407) erörtert Herr Dr. phil. et jur. E. Klöppel die Behandlung von Zusatz-Patentanmeldungen nach deutschem Patentrecht. Die gemachten Ausführungen der erwähnten Abhandlung können jedoch nicht in allen Theilen als völlig zutreffend anerkannt werden.

Über die Anforderungen, welche an eine Zusatz-Patentanmeldung nach deutschem Patentrecht mit Rücksicht auf die Patentfähigkeit zu stellen sind, bestand theoretisch wohl kaum ein Zweifel darüber, dass auch das Zusatzpatent eine neue Erfindung enthalten müsse. Abgesehen von verschiedenen Reichsgerichtsentscheidungen, die nicht erst in neuerer Zeit, sondern bereits unter der Herrschaft des alten Patentgesetzes gefällt worden sind, sprechen sich sämtliche Commentaristen vollkommen übereinstimmend dahin aus, dass auch ein Zusatzpatent eine „Erfindung“ im Sinne der §§ 1 und 2 des Patentgesetzes enthalten muss. Am schwerwiegendsten ist hier wohl die Äusserung Robolski's (Theorie und Praxis des deutschen Patentrechtes 1890 S. 120), da derselbe die damalige Anschauungen des Patentamtes zu vertreten scheint. Im Einzelfalle mag allerdings die Praxis des Patentamtes bisweilen geschwankt haben, trotzdem im Allgemeinen auch bei chemischen Erfindungen schon vor zwei Jahren durchaus nicht die Ansicht durchgeführt wurde, auf das Vorliegen einer Erfindung bei Zusatzanmeldungen zu verzichten.

Bei der Beurtheilung des § 7 des Patentgesetzes, welcher die Zusatzanmeldungen behandelt, muss allerdings das Hauptgewicht auf das Wort „Erfindung“ gelegt werden. Der Paragraph spricht von dem Inhalte einer Erfindung, wobei eine wohl selbstverständliche Voraussetzung sein muss, dass auch thatsächlich die Begriffsbestimmung einer Erfindung zutrifft. Es würde ja im anderen Falle unmöglich sein, den durch das Gesetz gekennzeichneten Begriff anzuwenden, indem sonst eine „Erfindung“ vorliegen würde, die man nicht als „Erfindung“ charakterisiren kann. Schon diese Gegenüberstellung zeigt die Nothwendigkeit, einen einheitlichen Erfindungsbegriff festzuhalten. Es wäre auch auffallend, wenn in dem Gesetze mit denselben Worte zwei verschiedene Dinge bezeichnet werden sollten, was ja bei einer anderen Auslegung des Wortes „Erfindung“ im § 7 als im Sinne der §§ 1 und 2 der Fall sein müsste. Der grundlegende Paragraph des Gesetzes ist zweifellos der § 1 mit seiner Bestimmung: „Patente werden ertheilt für neue Erfindungen.“ Dieser gibt die Richtschnur für alle Patentertheilungen. Eine Begründung einer abweichenden Erklärung des § 7 liegt auch nicht in seinem weiteren Inhalte. Der Gesetzgeber hat mit dem Begriffe des Zusatzpatentes nur eine besondere Gattung von Patenten hinsichtlich der Taxen und der Zeitdauer schaffen wollen. Ein Zweifel hierüber ist nach den Motiven des Gesetzes nicht gut möglich. Die in dem fraglichen Paragraphen gegebene Bestimmung spricht demgemäss nicht von der Patentertheilung im Allgemeinen, sondern von der Ertheilung eines Patent<sup>es</sup> als Zusatz zu einem anderen Patente. Hierin liegt selbstverständlich ein grosser Unterschied, der auch eine bestimmte Auslegung der Bestimmungen nothwendig macht. Das Zusatzverhältniss des einen Patent<sup>es</sup> zu einem anderen bedingt nur eine Vergünstigung hinsichtlich der Taxen für den Patentinhaber, der sich als Entgelt für diese Vergünstigung gewissen Beschränkungen hinsichtlich der Dauer seines neuen Patent<sup>es</sup> unterwirft. Für eine andere Beurtheilung des Inhaltes der Anmeldung als im Sinne der §§ 1 und 2 findet sich im § 7 jedenfalls keine Andeutung.

In Übereinstimmung mit dieser Beurtheilung des Verhältnisses von Zusatzpatent zum Hauptpatent hat sich auch das Reichsgericht ausgesprochen (Entsch. 29. Oct. 1883, Patentbl. 1884 S. 2), als das Nichtvorliegen eines Zusatzverhältnisses als Nichtigkeitsgrund für ein Zusatzpatent angeführt wurde.

„Das durch den Patent-Ertheilungs-Beschluss gegebene zusätzliche Verhältniss