(1) Veröffentlichungsnummer:

0 080 642

A1

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 82110546.7

(22) Anmeldetag: 16.11.82

(5) Int. Cl.³: **D** 06 **P** 1/00 D 06 P 1/38

30 Priorität: 27.11.81 DE 3147153

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: 08.06.83 Patentblatt 83/23

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

(71) Anmelder: BAYER AG Zentralbereich Patente, Marken und Lizenzen D-5090 Leverkusen 1, Bayerwerk(DE)

(72) Erfinder: Hildebrand, Dietrich, Dr. Wingensieferkamp 13 D-5068 Odenthal(DE)

(72) Erfinder: Hendricks, Udo Winfried, Dr. Am Höhenfeld 12 D-5068 Odenthal(DE)

(54) Färbeverfahren.

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Färbeverfahren nach dem Ausziehprinzip. Es ist dadurch gekennzeichnet, daß Färbeflotten verwendet werden, welche neben dem Farbstoff oder Farbstoffgemisch ein oder mehrere Salze, mindestens eine einen Glycidylrest aufweisende Verbindung sowie gegebenenfalls weitere Hilfsstoffe enthalten.

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

5090 Leverkusen, Bayerwerk

Zentralbereich Patente, Marken und Lizenzen Er-by-c

Färbeverfahren

5

10

15

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Färbeverfahren nach dem Ausziehprinzip.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß Färbeflotten verwendet werden, welche neben dem Farbstoff oder einem Farbstoffgemisch ein oder mehrere Salze, mindestens eine einen Glycidylrest aufweisende Verbindung sowie gegebenenfalls weitere Hilfsstoffe enthalten.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich im besonderen Maße zum Färben von Cellulosefasermaterialien und/oder Polyamidmaterialien und Cellulosefasermaterialien und/oder Polyamidmaterialien enthaltenden Fasermischungen mit Reaktivfarbstoffen nach dem Ausziehprinzip.

Als Salze kommen beim erfindungsgemäßen Verfahren in erster Linie neutral reagierende Salze, gegebenenfalls im Gemisch mit schwach sauer oder schwach alkalisch reagierenden Salzen in Frage.

Als für das erfindungsgemäße Verfahren besonders geeignete Glycidylreste enthaltende Verbindungen kommen in Frage: Glycidylgruppen enthaltende Verbindungen der Formel

$$z / Q_{\overline{p}}$$
 (I)

- 5 worin
 - O einen Rest der Formel

$$-(Y)_{m}$$
 $-(O-CH_{2}-CH_{2})_{n}$ $-(O)_{q}$ $-CH_{2}$ $-CH-CH_{2}$

z einen 1-4-wertigen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest, der durch S-Atome unterbrochen sein kann, einen
cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest, einen gesättigten heterocyclischen Rest oder die Gruppen

PO,
$$R_1$$
-CO-N $<$, R_1 -CO-N $<$, R_1 -SO₂-N $<$,

$$R_1$$
-SO₂-N $\stackrel{\frown}{\sim}_R$, R_1 -NH-CO-, -OC-NH-A-NH-CO-

- R Wasserstoff oder Alkyl,
- 15 R₁ Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Aralkyl,
 - Y einen Rest der Formel

$$-{\tt CO-CH}_2-{\tt CH}_2-, -{\tt SO}_2-{\tt CH}_2-{\tt CH}_2- \ {\tt oder} \ -{\tt CH}_2-{\tt CH}_2-$$

- A Alkylen oder Arylen,
- m 0 oder 1,
- n = 0 10,
- 5 q · 0 oder 1 und
 - p 1-4 bedeuten.

Dabei steht q nur dann für null, wenn m und n für null stehen und der Glycidylrest an ein Heteroatom von Z gebunden ist.

Wenn p für 2-4 steht, sind die Substituenten Q mit verschiedenen Atomen von Z verbunden.

Das Brückenglied Y ist vorzugsweise an ein Stickstoffatom von Z gebunden.

Bei den aliphatischen und cycloaliphatischen Kohlenwasser-15 stoffresten handelt es sich insbesondere um gegebenenfalls verzweigte Reste mit bis zu 8 C-Atomen.

Bevorzugte aliphatische Reste Z und bevorzugte Alkylreste R und R_1 sind solche mit 1-5 Kohlenstoffatomen.

Bevorzugte cycloaliphatische Reste Z und Cycloalkylreste R_1 sind der Cyclopentyl- und der Cyclohexylrest.

Aryl bzw. Aralkyl stehen insbesondere für Phenyl bzw. Benzyl.

A steht z.B. für einen C_2 - C_6 -Alkylen oder einen Phenylen-rest.

Als Beispiele für heterocyclische Reste Z seien der 1,3,5-Hexahydrotriazin-Rest oder Reste der Formel

10

5

genannt, worin

 ${\tt R}_2$ für Wasserstoff oder gemeinsam für Sauerstoff,

 R_3 für Wasserstoff oder Methyl und

B für -N < Q oder $-CH_2$ stehen, oder die Gruppie-

15 rung

für einen o-Phenylenrest steht.

Von den Verbindungen der Formel I sind die der Formeln

$$z_1/\overline{(-O-CH_2-CH_2)}_n-O-CH_2-CH-CH_2/\overline{p}$$
 (III)

worin

5

Z₁ einen 1-4-wertigen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1-5 Kohlenstoffatomen bedeutet, und

n und p die vorstehend genannte Bedeutung haben,

$$O=P \frac{\sqrt{(-O-CH_2-CH_2)}_{n}-O-CH_2-CH-CH_2-7_3}{O}$$
 (IV)

worin

n die vorstehend genannte Bedeutung hat,

10 und

$$z_2 = \sqrt{-} \{ y_1 (O-CH_2-CH_2)_n - O- \}_{O \text{ oder } 1} - CH_2-CH-CH_2-7_{P1}$$

worin

Z₂ den 1,3,5-Hexahydrotriazinrest oder einen Rest der Formel II,

$$Y_1$$
 -CO-CH₂-CH₂- oder -SO₂-CH₂-CH₂- und

p₁ 1-3 bedeuten,

5

n die vorstehend genannte Bedeutung hat, und der in eckigen Klammern stehende Rest an ein Stickstoffatom von Z₂ gebunden ist, bevorzugt.

Als Beispiele für die Verbindungen I seien genannt:

$$CH_3$$
-O- $(CH_2$ - CH_2 -O) 2- CH_2 - CH - CH_2

n = 0 - 8, insbesondere 1 - 6

$$x,y,z = 1-10$$

 $x+y+z = 25$

$$\text{CH}_3\text{-SO}_2\text{-N-CH}_2\text{-CH-CH}_2$$
 , $\text{CH}_3\text{-NH-COO-CH}_2\text{-CH-CH}_2$ CH_3

Weiterhin kommen in Betracht:

sowie, falls es sich bei den Glycidylgruppen aufweisenden Verbindungen um Alkohole handelt, deren Ester mit Säuren, z.B. mit Phosphorsäure.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren einzusetzenden Mengen an Glycidylrest aufweisenden Verbindungen richten sich nach der zu erreichenden Farbtiefe und dem Flottenverhältnis.

Im allgemeinen setzt man 1 bis 20 g Glycidyl-Verbindung pro Liter Färbeflotte und bevorzugt 3 bis 6 g Glycidyl-Verbindung pro Liter Färbeflotte ein.

Als für das erfindungsgemäße Verfahren zum Färben der 5 Cellulose geeignete Farbstoffe kommen folgende Reaktivfarbstoffklassen vorzugsweise in Frage: organische Farbstoffe aus der Reihe der Anthrachinon-, Azo-, Azometallkomplex-, Formazan-, Oxazin- und Phthalocyaninreihe, die mindestens eine faserreaktive Gruppe wie die 10 Sulfatoethylsulfonyl-, Monochlortriazinyl-, Dichlortriazinyl-, Dichlorchinoxalinyl-, Trichlorpyrimidinyl-, Monofluortriazinyl-, 2,4-Difluor-5-chlorpyrimidinyl-, 2-Fluor-5-chlor-6-methylpyrimidinyl-, 4-Fluor-5-chlorpyrimidinylgruppe aufweisen. Reaktivfarbstoffe der vor-15 genannten Struktur sind in der Literatur in großer Zahl beschrieben worden (vgl. dazu beispielsweise DE-OS 1,186,160, DE-OS 1,544,499, DE-OS 1,228,013, DE-OS 1,644,171, DE-OS 2,556,640, DE-OS 1,644,208, DE-OS 1,644,617, DE-OS 1,644,616, Venkataraman, The 20 Chemistry of Synthetic Dyes, Volume VI, Reactive Dyes; Academic Press, New York, London 1972). Insbesondere bevorzugt werden die in den Beispielen spezifizierten sowie mit ihnen strukturell verwandte Reaktivfarbstoffe beim erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt. 25 Bei den in den Beispielen angegebenen Teilen handelt es sich in allen Fällen um Gewichtsteile.

Beim Färben von Mischgewebe aus Cellulose und anderen

Fasern werden zur Färbung des Nichtcellulose-Anteils der jeweiligen Mischfaser die für die entsprechende Faser üblichen Farbstoffe wie z.B. Dispersionsfarbstoffe in üblichen Konzentrationsverhältnissen eingesetzt. Im übrigen sei auch hier auf die Ausführungsbeispiele verwiesen.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist wie eingangs erwähnt bestens für das Färben von Cellulosefasern sowie von Cellulose enthaltenden Fasern geeignet. Als Cellulosefasern seien genannt: Baumwolle, Rayon, Zellwolle.

Als im Gemisch mit Cellulose vorliegenden Fasern seien aufgeführt: Polyesterfasern, Polyamidfasern.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist außerdem geeignet für das Färben von Wolle oder von Wolle im Gemisch mit anderen Fasern wie z.B. Acrylat-, Polyester-, Polyamid-fasern.

Im Hinblick auf die obengenannten zu färbenden Materialien ist der Ausgangs-pH-Wert sowie Menge und Art der gegebenenfalls zugesetzten Hilfsstoffe zu wählen.

Als solche Hilfsstoffe kommen beispielsweise in Frage:
Egalisiermittel, Dispergiermittel, Antioxydantien,
Carrier-Substanzen usw..

Beim erfindungsgemäßen Verfahren kommen als neutral reagierende Salze vor allen NaCl und Na₂SO₄ in Betracht.

5

10

Als beim erfindungsgemäßen Verfahren besonders geeignete schwach sauer reagierende Salze können beispielsweise genannt werden: Mononatrium- bzw. Monokaliumphosphat und Mononatrium- bzw. Monokaliumsulfat.

Als geeignete schwach alkalisch reagierende Salze seien beispielsweise genannt:

Natrium- bzw. Kaliumbicarbonat, Natriumacetat, Dinatriumbzw. Dikaliumphosphat, Tetranatriumpyrophosphat.

Die einzusetzenden Mengen an Salz richten sich nach der 10 Farbtiefe und der gewünschten Färbetemperatur bzw. dem Flottenverhältnis, sie können in einfacher Weise durch Vorversuche ermittelt werden.

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Salze können ferner allein und/oder in Mischung verwendet werden. Als vorteilhaft haben sich Mischungen von 30 bis 120 g/l, bevorzugt 50-80 g/l eines Meutralsalzes wie Natriumchlorid oder Natriumsulfat mit 0,2 bis 4 g/l eines schwach alkalisch reagierenden oder schwach sauer reagierenden Salzes erwiesen.

Der Anfangs-pH-Wert des Färbebades richtet sich nach dem zu färbenden Gewebe. Zur Einstellung des gewünschten Anfangs-pH-Wertes eignen sich außer Mischungen von schwach sauer und schwach alkalisch reagierenden Salzen, Zusätze von schwachen Säuren wie Essigsäure.

Le A 21 192



Beim Färben von Cellulosefasern und/oder Polyamidfasern wählt man vorzugsweise einen Ausgangs-pH-Wert der Färbeflotte, der zwischen pH 5 und pH 8 liegt (insbesondere zwischen pH 6,5 bis 7,5). Der End-pH-Wert der vorgenannten Färbeflotten liegt dann bei pH 8 bis pH 11,5, vorzugsweise bei pH 9,5 bis 10,5. Beim Färben von Wolle wählt man einen Ausgangs-pH-Wert der zwischen pH 2 und pH 5 liegt, wobei dann der End-pH-Wert zwischen pH 5 und pH 7 liegt. Durch die zugesetzte Glycidylverbindung erreicht man mit steigender Temperatur einen kontinuierlichen pH-Wert-Anstieg, dessen Anstiegsprofil von unterschiedlichen Faktoren z.B. auch von der stattfindenden Umsetzung des Reaktivfarbstoffs mit der Cellulosefaser und von der Art der eingesetzten Glycidylverbindung abhängt.

Bei einer bestimmten insbesondere für Mischfasern geeigneten Variante des Verfahrens werden den verwendeten Färbeflotten Glycidylverbindungen beigegeben, die bei ihrer Spaltung zunächst Alkali und dann Säure freisetzen (z.B. Ester aus Phosphorsäure und Glycidylgruppen enthaltenden Alkoholen, wobei in diesem Falle der pH-Wert der Färbeflotte zunächst langsam ansteigt und so ein Färben des Cellulose oder Polyamidanteils der Faser begünstigt wobei dann durch die langsam freigesetzte Phosphorsäure der pH-Wert schließlich wieder fällt und ein Anfärben des anderen Anteils der Faser (z.B. Polyester) im sauren Bereich begünstigt). Bei dieser letztgenannten Variante steigt daher der pH-Bereich von ph 5 bis 8 auf Werte um pH 8 - 10 an und fällt dann gegen Ende des Färbevorgangs ohne Säurezusatz bei Temperaturen von 80 bis 130°C auf Werte von pH 5 bis pH 7.

Le A 21 192

5

10

15

20

25

Das erfindungsgemäße Verfahren wird im allgemeinen so durchgeführt, daß die Anfangstemperaturen zwischen 20 und 40°C und die Endtemperaturen zwischen 45 und 125°C liegen. Das Verfahren kann vorteilhafterweise auch bei konstanter Temperatur z.B. bei 65° durchgeführt werden.

Beispiel 1

5

10

100 Teile einer Baumwollwirkware werden in eine handelsübliche Jetfärbeanlage eingezogen und diese mit 700 Teilen Wasser zu 25°C und 70 Teilen Kochsalz beschickt. Anschließend werden 10 Teile der Verbindung der Formel

wobei sich ein pH von 6 bis 7 ergab, sowie 2 Teile des Farbstoffs I zugesetzt und die Flotte bei guter Waren- und Flottenzirkulation auf 80°C erwärmt. Es wird 1 Stunde bei dieser Temperatur gefärbt. Der End-pH-Wert liegt bei 10,3. Anschließend wird nach Ablassen der Restflotte in der üblichen Weise kalt und warm gespült und kochend geseift.

Man erhält eine egale Rotfärbung.

15 Beispiel 2

100 Teile eines mercerisierten Baumwollgarns werden in Form von Kreuzspulen auf dem Garnfärbeapparat in 1000 Teile einer Flotte gebracht, die aus 90 Teilen Kochsalz, 8 Teilen der Verbindung der Formel

20

2 Teilen des Farbstoffs II sowie 900 Teilen Wasser besteht. Der Anfangs-pH-Wert der Flotte beträgt 6,9. Die Flotte wird mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 1/2 °/min. auf 95°C erwärmt und 15 min. bei dieser Temperatur gehalten. Der End-pH der Flotte beträgt 9,2. Anschließend wird die erschöpfte Restflotte abgelassen und die erhaltene Färbung kalt und warm gespült und wie üblich 10 min. mit frischem Wasser gekocht. Man erhält eine klare Blaufärbung.

10 Beispiel 3

5

100 Teile eines Rayonspinnkuchens werden in Form von Zwirnwickeln auf dem Garnfärbeapparat in 1000 Teile einer auf 80°C erwärmten Flotte gebracht, welche 80,00 Teile Natriumsulfat

0,25 Teile Mononatriumphosphat 8,00 Teile der Verbindung der Formel

909,75 Teile Wasser

sowie 2 Teile des Farbstoffs III enthält. Der AnfangspH der Flotte beträgt 5,5. Es wird im geschlossenen
Apparat in 1 h auf 110°C gebracht und 1 h bei dieser .
Temperatur gehalten. Der End-pH beträgt 8. Man erhält
eine egale gute durchgefärbte Gelbfärbung, welche nach
dem üblichen Spülen und kochenden Seifen ein hervorragendes Echtheitsniveau aufweist.

Beispiel 4

5

100 Teile eines Textilmaterials bestehend aus 50 Teilen Zellwolle und 50 Teilen Polyester, werden auf einer Haspelkufe mit einer 65°C warmen Flotte behandelt, bestehend aus 80 Teilen Kochsalz

3 Teilen der Verbindung der Formel

- 1 Teil des Farbstoffs IV
- 1 Teil des Farbstoffs VI
- 10 1 Teil dinaphthylmethandisulfonsaures Natrium (Dispergiermittel)
 - 1 Teil Natriummetanitrobenzolsulfonat (Antioxydans)
 - 2 Teilen Trichlorbenzol (Carrier) und
 - 1200 Teilen Wasser.
- Der Anfangs-pH der Flotte beträgt 7,5. Es wird in 60 min. auf 95°C erwärmt und 1 Stunde bei dieser Temperatur gefärbt. Der pH-Wert der Flotte steigt langsam auf pH 9,2 und fällt dann allmählich auf den Wert 6,5 ab.
- Nach dem üblichen Spülen und kochendem Seifen erhält man 20 eine Rotfärbung mit guten Echtheitseigenschaften.



Beispiel 5

100 Teile einer mercerisierten Baumwollwirkware werden auf eine Düsenfärbemaschine mit einer 60°C warmen Flotte behandelt, bestehend aus

- 5 80 Teilen Kochsalz
 - 0.5 Teilen Natriumbicarbonat
 - 6 Teilen der Verbindung der Formel

- 2 Teilen des Farbstoffs V und
- 10 800 Teilen Wasser.

Der Anfangs-pH-Wert der Flotte beträgt 8,2. Es wird 2 Stunden bei 60°C gefärbt. In dieser Zeit steigt der pH-Wert langsam auf 11,3. Nach dem üblichen Spülen und kochenden Seifen erhält man eine egale, tiefe Grünfärbung mit guten Echtheitseigenschaften.

Beispiel 6

15

100 Teile eines chlorierten Wollstrickgarns werden auf einen Strangfärbeapparat in 2000 Teile einer auf 40°C erwärmten Flotte gebracht, bestehend aus

- 20 (a) 1 Teil des Farbstoffs II
 - (b) 1 Teil des Farbstoffs III
 - (c) 10 Teilen Natriumsulfat
 - (d) 4 Teilen der Verbindung der Formel

(e) 2 Teilen der Verbindung der Formel

$$\begin{array}{c} \text{CH}_{3}\text{-}\left(\text{CH}_{2}\right)_{15}\text{-N-CH}_{2} \\ \text{CH}_{2}\text{-CH}_{2}\text{-O}\right)_{6}\text{-CH}_{2}\text{-CH}_{2}\text{-OH} \\ \end{array}$$

(Egalisiermittel für Reaktivfarbstoff)

5 (f) 2 Teilen 30 %ige Essigsäure und 1980 Teilen Wasser.

Es wird/1 Stunde auf Kochtemperatur gebracht und 1 Stunde kochend gefärbt. Nach dem kalten Spülen und 15 Minuten Nachbehandeln mit frischem Wasser bei 80° wird mit 1/2 Teil Essigsäure 60 %ig in 2000 Teilen Flotte abgesäuert. Man erhält eine egale Grünfärbung mit guten Echtheits-eigenschaften.

Führt man die Färbung in der gleichen Weise wie beschrieben aus, verwendet aber anstelle von 4 Teilen der
Verbindung (d) und 2 Teilen der Verbindung (e) 3 Teile
der Verbindung der Formel

Le A 21 192

so erhält man ebenfalls eine egale Färbung mit guten Echtheitseigenschaften.

Patentansprüche

5

15

- 1. Verfahren zum Färben von Fasern nach dem Ausziehprinzip, dadurch gekennzeichnet, daß eine Färbeflotte verwendet wird, welche neben dem Farbstoff
 oder dem Farbstoffgemisch, ein oder mehrere Salze
 sowie mindestens eine einen Glycidylrest aufweisende
 Verbindung sowie gegebenenfalls weitere Hilfsstoffe
 enthält.
- Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
 daß Cellulosefaser- und/oder Polyamidfaser- und
 Cellulosefaser und/oder Polyamidfaser enthaltendes
 Material mit Reaktivfarbstoffen gefärbt wird.
 - 3. Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Ausziehflotten verwendet, die eine Verbindung der allgemeinen Formel

$$z / Q_7_p$$

enthalten, worin

Q einen Rest der Formel

$$-(Y)_{m}$$
 $-(O-CH_{2}-CH_{2})_{n}$ $-(O)_{q}$ $-CH_{2}$ $-CH-CH_{2}$

20 Z einen 1-4-wertigen aliphatischen Kohlenwasser-

stoffrest, der durch S-Atome unterbrochen sein kann, einen cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest, einen gesättigten heterocyclischen Rest oder die Gruppen

5 \geq PO, R₁-CO-N < , R₁-CO-N < R₁ , R₁-SO₂-N <

 $R_1-SO_2-N \subset_R$, $R_1-NH-CO-$, -OCNH-A-NH-CO-,

Wasserstoff oder Alkyl,

R, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Aralkyl,

einen Rest der Formel

 $-\text{CO-CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ oder $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 10

> Alkylen oder Arylen, Α

0 oder 1, m

n = 0 - 10,

q 0 oder 1 und 15

p 1-4 bedeuten.

Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 3, dadurch gekenn-

zeichnet, daß man Ausziehflotten verwendet, die eine Verbindung der allgemeinen Formel

$$z_{1}/(-o-cH_{2}-cH_{2})_{n}-o-cH_{2}-cH-cH_{2}-7_{p}$$

enthalten, worin

5 Z₁ einen 1-4-wertigen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1-5 Kohlenstoffatomen bedeutet, und

n und p die Bedeutung des Anspruchs 3 haben.

- 5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekenn20 zeichnet, daß Färbeflotten verwendet werden, welche
 NaCl oder Na₂SO₄ enthalten.
- Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß Färbeflotten verwendet werden, die neben NaCl oder Na₂SO₄ ein Salz- oder Salzgemisch der Reihe Mono- oder Dinatriumphosphat, Mono- oder Dikaliumphosphat, Natrium- oder Kaliumacetat, Natrium- oder Kaliumhydrogensulfat oder Natriumborat aufweisen.
- 7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekenn20 zeichnet, daß die verwendeten Färbeflotten einen
 Anfangs-pH-Wert von 5 bis 8 und einen End-pH-Wert
 von 8 bis 11,5 aufweisen.

- 8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die verwendeten Färbeflotten eine
 Anfangstemperatur von 20 bis 40°C und eine Endtemperatur von 45 bis 120°C aufweisen.
- yerfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die verwendeten Färbeflotten einen Anfangs-pH-Wert von 5 bis 8, anschließend mit zunehmender Temperatur einen höheren pH-Wert von 8 bis 10 durchlaufen und anschließend ohne Zusatz von Säure bei einem längeren Verweilen bei Temperaturen von 80 bis 130°C einen End-pH-Wert von 5 bis 8 einnehmen.

SO₃Na HO HN
$$\stackrel{\circ}{\text{C}}$$
 $\stackrel{\circ}{\text{NaO}_3}$ S SO₃Na $\stackrel{\circ}{\text{NaO}_3}$ S SO₃Na

HOOC NaO₃S
$$N = N$$

$$N = N$$

$$N + C$$

SO₃Na
$$N = N$$

$$NaO_3$$

$$C_{2}H_{5}-SO_{2} \xrightarrow{N} N = N \xrightarrow{O - Cu - O} SO_{3}Na$$

$$SO_{3}Na \qquad SO_{3}Na$$

$$SO_{3}Na$$



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0080642 Nummer der Anmeldung

EP 82 11 0546

		IGE DOKUMENTE Is mit Angabe, soweit erforderlich,	Betrifft	KLASSIFIKATION DER
ategorie		eblichen Teile	Anspruch	ANMELDUNG (Int. Cl. 3)
х		(HOECHST) nspruch; Seite 3, - Seite 4; Seite	1,2,5	D 06 P 1/00 D 06 P 1/38
x	1, Zeile 27 - Sp	(BASF) Anspruch; Spalte palte 2, Zeile 46; en 10-22; Beispiel	1-3,5	
x	MANUFACTURING CO * Seite 8, Ans	spruch 1; Seite 1, Seite 4, Zeilen	1,3	
х	PRODUITS CHIMIQU * Ansprüche 1,	12-19; Seite 1, eite 2, Zeile 26;	1,2	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 3) D 06 P
A	GB-A-2 028 876 * Insgesamt *	(BAYER)	1-4	
A	DE-A-2 020 917 * Beispiel 12 *	(CIBA)	1,2	
De	er vorliegende Recherchenbericht wur	de für alle Patentansprüche erstellt.		
	Recherchenort DEN HAAG	Abschlußdatum der Recherche 17-03-1983	DEKE	IREL M.J.
X : vo Y : vo ai A : te O : ni	KATEGORIE DER GENANNTEN De on besonderer Bedeutung allein b on besonderer Bedeutung in Verb nderen Veröffentlichung derselbe echnologischer Hintergrund ichtschriftliche Offenbarung wischenliteratur	petrachtet nache pindung mit einer D: in der en Kategorie L: aus an	dem Anmeldeda Anmeldung an ndern Gründen	ent, das jedoch erst am oder atum veröffentlicht worden ist geführtes Dokument angeführtes Dokument n Patentfamilie, uberein-



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

EP 82 11 0546

	EINSCHLÄG	Seite 2		
ategorie		its mit Angabe, soweit erforderlich, eblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 3)
A	DE-C- 503 812 * Seite 1, Beispiele 1,3,6	Zeilen 17-20;	1,3	
A	US-A-3 501 259 * Spalte 13, Zei 14, Zeilen 1-26	len 19-22; Spalte	1-3	
A	FR-A-1 216 308 * Beispiel 1 *	(CIBA)	1	
A	EP-A-0 021 044 * Insgesamt *	(BAYER)	1,5-9	
				RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 3)
Der	r vorliegende Recherchenbericht wur	de für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort Abschlußdatum der Recherche DEN HAAG 17-03-1983		DEKE	Prüfer	
X: vo Y: vo an A: tec O: nic	ATEGORIE DER GENANNTEN Des personderer Bedeutung allein besonderer Bedeutung in Verbideren Veröffentlichung derselbeichnologischer Hintergrund chtschriftliche Offenbarung vischenliteratur	oindung mit einer D: in de en Kategorie L: aus	er Anmeldung a	ment, das jedoch erst am ode datum veröffentlicht worden is ngeführtes Dokument n angeführtes Dokument