(1) Veröffentlichungsnummer:

0 151 552

12

# **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(21) Anmeldenummer: 85810011.8

22 Anmeldetag: 17.01.85

(51) Int. Cl.4: D 06 P 3/87

//D06P3/24, D06P1/22, D06P1/60

(30) Priorität: 23.01.84 CH 284/84

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung: 14.08.85 Patentblatt 85/33

84 Benannte Vertragsstaaten: CH DE FR GB IT LI

71) Anmelder: CIBA-GEIGY AG Postfach

CH-4002 Basel(CH)

2 Erfinder: Felle, Hellmut Benkenstrasse 75, CH-4104 Oberwil(CH)

[54] Kontinuefärbeverfahren für Cellulose/Polyamid-Mischgewebe.

(67) Beschrieben wird ein Thermosol-Pad-Steam-Verfahren zum Kontinuefärben von Cellulose/Polyamid-Mischgewebe, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man eine Klotzflotte verwendet, die neben mindestens einem Küpenfarbstoff und mindestens einem Metallkomplexfarbstoff, sowie gegebenenfalls weiteren Zusätzen, ein nicht-ionisches Tensid oder ein Gemisch nicht-ionischer Tenside enthält.

Das vorliegende Verfahren eignet sich insbesondere zum Färben grosser Metragen.

CIBA-GEIGY AG
Basel (Schweiz)

1-14744/=

### Kontinuefärbeverfahren für Cellulose/Polyamid-Mischgewebe

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum kontinuierlichen Färben von Cellulose/Polyamid-Mischgewebe, die zur Durchführung des Verfahrens verwendete Klotzflotte sowie das nach dem Verfahren gefärbte Textilmaterial.

Cellulose/Polyamid-Mischgewebe wird allgemein nach der Zweibadmethode gefärbt, beispielsweise im ersten Schritt der Baumwollanteil nach dem Pad-Steam-Verfahren und anschliessend der Polyamidanteil im Ausziehverfahren oder auch umgekehrt (W.Bernard, Praxis des Bleichens und Färbens von Textilien; Springer 1966, Seite 368 ff). Gerade beim Färben von grossen Metragen erweist sich dieses Verfahren als zeitraubend und arbeitsintensiv.

Andrerseits hat sich zum kontinuierlichen Färben von Polyester/
Baumwoll-Mischgewebe das leistungsfähige Thermosol-Pad-SteamVerfahren allgemein durchgesetzt. Danach wird das Textilmaterial zu
Beginn mit einer Klotzflotte imprägniert, die bereits eine Kombination
von Polyester- und Baumwollfarbstoffen enthält. Versucht man jedoch
Baumwoll/Polyamid-Mischgewebe nach diesem Verfahren zu färben und
klotzt das Gewebe mit einer für diese Substrate geeignete Farbstoffe
enthaltenden Flotte, so erhält man zwar eine einwandfrei gefärbte
Cellulosefaser, der Polyamidanteil ist jedoch nur oberflächlich
angefärbt, eher angeschmutzt, d.h. der Farbstoff ist unter diesen
Bedingungen nicht in die Faser hineindiffundiert.

Die Aufgabe vorliegender Erfindung bestand somit darin, für Cellulose/ Polyamid-Mischgewebe ein Färbeverfahren zu entwickeln, welches die kontinuierliche einbadige Färbung beider Fasertypen in einem Arbeitsgang ermöglicht.

Gefunden wurde, dass sich auch der Polyamidanteil in Cellulose/Polyamid-Mischgewebe nach dem Thermosol-Pad-Steam-Verfahren einwandfrei färben lässt, wenn man der Klotzflotte ein nicht-ionisches Tensid oder Tensidgemisch zusetzt.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Kontinuefärbeverfahren für Cellulose/Polyamid-Mischgewebe nach der Thermosol-Pad-Steam-Methode, dass dadurch gekennzeichnet ist, dass man eine Klotzflotte verwendet, die neben mindestens einem Küpenfarbstoff und mindestens einem Metall-komplexfarbstoff, sowie gegebenenfalls weiteren Zusätzen, ein nicht-ionisches Tensid oder ein Gemisch nicht-ionischer Tenside enthält.

Als nicht-ionische Tenside kommen bevorzugt Aethylenoxid-Addukte von Aethylenoxid mit Alkylphenolen, Fettalkoholen, Fettaminen oder Fettsäuren (Aethoxylate); sowie Polyäthylenglykole in Betracht. Das Molgewicht der Aethylenoxid-Addukte bewegt sich zwischen 500 bis 10.000 und das der Polyäthylenglykole zwischen 200 und 6.000.

Als Aethylenoxid-Addukte sind vor allem genannt:

- a) Umsetzungsprodukte von gesättigten und/oder ungesättigten Fettalkoholen mit 10 bis 20 C-Atomen, mit 5 bis 40 Mol Aethylenoxid je Mol Fettalkohol;
- b) Umsetzungsprodukte von Alkylphenolen mit 4 bis 12 C-Atomen im Alkylrest mit 5 bis 40 Mol, vorzugsweise 5 bis 15 Mol, Aethylenoxid je Mol Alkylphenol;
- c) Umsetzungsprodukte von gesättigten und/oder ungesättigten Fettaminen mit 14 bis 25 C-Atomen mit 10 bis 40 Mol Aethylenoxid je Mol Fettamin;

d) Umsetzungsprodukte von gesättigten und/oder ungesättigten Fettsäuren mit 14 bis 20 C-Atomen mit 5 bis 40 Mol Aethylenoxid je Mol Fettsäure.

Von diesen Aethylenoxid-Addukten sind die unter a) genannten bevorzugt und zwar solche mit einem Molgewicht von 800 bis 1.500.

Auch Gemische der Aethylenoxid-Addukte nach a), b), c) und d) untereinander sind verwendbar. Diese Gemische erhält man durch Mischen
einzelner Addukte oder direkt durch Aethoxylierung eines Gemisches
der den Addukten zugrunde liegenden Verbindungen. Selbstverständlich
kommen auch Gemische von Aethylenoxid-Addukten innerhalb einer Gruppe
in Frage, wie sie beispielsweise durch Aethoxylieren einer Mischung
von Fettalkoholen unterschiedlicher Kettenlänge erhalten werden.

Als gesättigte und/oder ungesättigte Fettalkohole kommen für a) Dodecanol, Palmitylalkohol, Stearylalkohol, Oleylalkohol oder Talgfettalkohole, vorzugsweise ein Gemisch aus C<sub>12</sub> bis C<sub>19</sub>-Fettalkoholen in Betracht.

Als Alkylphenole für b) sind Butylphenol, Hexylphenol, vor allem jedoch Isooctylphenol, p-tert.-Octylphenol, Nonylphenol und Dodecylphenol zu nennen.

Als Fettamin für c) kommt z.B. neben Stearylamin, Palmitylamin und Oleylamin vor allem ein Gemisch von  $C_{18}$  bis  $C_{22}$ -Fettaminen in Betracht.

Für d) sind als gesättigte und/oder ungesättigte Fettsäuren z.B. Palmitinsäure, vor allem Stearinsäure und Oelsäure zu nennen.

Von den Polyäthylenglykolen gelangen bevorzugt die niedermolekularen z.B. solche mit einem Molgewicht von 300 bis 500 zur Anwendung.

Das nicht-ionische Tensid wird der Klotzflotte vorteilhaft in einer Menge von 2 bis 50 g/l, insbesondere 5 bis 20 g/l zugesetzt.

Als Küpenfarbstoffe zur Färbung der cellulosischen Faserkomponente sind beispielhaft verküpbare polycyclische Chinone der folgenden Verbindungsklassen angeführt:

Perylentetracarbonsäureimide, vor allem die Phenylimide, Anthrapyrimidine, Anthrapyridone, Isothiazolanthrone, Chinazolinanthrachinone, Oxazolanthrachinone, Thiazolanthrachinone, Oxdiazolanthrachinone, Anthrachinonyltriazole, Pyrazolanthrachinone, Dipyrazolanthronyle, Pyrazinoanthrachinone, Azabenzanthrone, Indanthrone, Thioxanthronanthrachinone, Anthrachinonacridone, Dihydroacridine, Anthanthrone, Pyranthrone, Flavanthrone, Acedianthrone und insbesondere Anthrimide, Anthrimidcarbazole, Phthaloylacridine und die Anthrachinone selber, worunter nicht nur Derivate mit reinen 9,10-Dioxoanthracenringen zu verstehen sind, sondern auch solche mit Thiophanthronresten und dergl. sowie Anthrachinonverbindungen, die 9,10-Dioxoanthracenringe aufweisen. All diese Polycyclen können die für Küpfenfarbstoffe üblichen Substituenten tragen. Solche Substituenten sind beispielsweise: Halogenatome, insbesondere Chlor, Fluor oder Brom, Alkyl-, Alkoxy-, Aryl-, Aryloxy-, Aralkyl-, Aralkoxy-, Carbalkoxy-, Arylamino, Alkylmercapto-, Arylmercapto-, Cyano- und Thiocyanogruppen. Mit Alkyl sind insbesondere Reste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen gemeint, mit Aryl insbesondere Reste wie Phenyl-, Toluyl-, Chlorphenyl-, Methoxyphenyl- oder Naphthylreste und mit Aralkyl insbesondere der Benzylrest. Besonders wichtige Substituenten sind ausserdem die Acyl- und die Acylaminogruppe.

Als Metallkomplexfarbstoffe, mit denen der Polyamidanteil gefärbt wird, kommen beispielsweise 1:1 oder 1:2 Metallkomplexe von Azooder Azomethinfarbstoffen oder metallisierte Phthalocyanine, wie

Kupfer- oder Nickelphthalocyanine in Betracht. Bei den 1:1 und 1:2Metallkomplexen handelt es sich vorzugsweise um 1:1-Nickelkomplexe, 1:1-Kobaltkomplexe, 1:1-Kupferkomplexe, 1:1-Chromkomplexe,
1:1-Eisenkomplexe oder symmetrische bzw. asymmetrische 1:2-Kobaltkomplexe, 1:2-Eisenkomplexe oder 1:2-Chromkomplexe, die als farbgebende Liganden z.B. o-Carboxy-o'-hydroxy-, o-Hydroxy-o'-aminooder o,o'-Dihydroxyazofarbstoffe des Benzol-azo-benzol-, Naphthalinazo-naphthalin-, Benzol-azo-naphthalin-, Benzol-azo-pyrazolon-,
Benzol-azo-pyridon- oder Benzol-azo-acetessigsäureamid-Typs aufweisen,
wobei diese unsubstituiert oder auch substituiert sein können. Als
Substituenten kommen z.B. in Betracht: Carboxyl- und Sulfonsäuregruppen, gegebenenfalls substituierte Sulfonsäureamide oder Alkylsulfone, Halogenatome oder die Nitro-, Acetyl- oder Acetamidogruppe,
ferner Alkylreste, wie der Methyl-, Aethyl- oder Propylrest.

Bei den Azofarbstoffen kann es sich um Mono-, Dis- oder Polyazofarbstoffe handeln. In asymmetrischen 1:2-Metallkomplexfarbstoffen kommen neben den Azofarbstoffen auch farblose Liganden, wie etwa zweizähnige Hydroxychinolinderivate, in Betracht.

Bevorzugt gelangen im erfindungsgemässen Verfahren 1:2 Metallkomplexfarbstoffe zur Anwendung.

Als weitere Zusätze kann die Klotzflotte insbesondere noch Migrationsinhibitoren, z.B. Hypophosphit-Acrylsäure-Telomere oder solche auf
Polyacrylatbasis enthalten, diese verhindern wirksam Kantenabläufe
und eine Zweiseitigkeit der Färbung. Ferner kommen als Zusätze
Puffersubstanzen, z.B. Ammoniumsulfat, Natriumhydrogen- bzw. Dihydrogenphosphat, Säuren, z.B. Essigsäure und/oder Lichtschutzmittel in
Frage.

Die Durchführung des erfindungsgemässen Färbeverfahrens gestaltet sich z.B. folgendermassen:

Das Cellulose/Polyamid-Mischgewebe, beispielsweise eine 1:1 Mischung aus Baumwolle und Polyamid, vor allem Polyamid, 6,6, wird zunächst mit der Klotzflotte imprägniert. Diese enthält je nach Tiefe des gewünschten Farbtons ca. 50 g/l an Farbstoff, ca. 10 g/l Fettalkoholäthoxylat und zweckmässigerweise ca. 5 g/l Migrationsinhibitor. Anschliessend wird das Gewebe auf eine Flottenaufnahme von etwa 60% abgequetscht und zwischengetrocknet. Diese Zwischentrocknung kann z.B. mit trockener Luft bei 100-130°C vorgenommen werden. Dann erfolgt die Fixierung des Metallkomplexfarbstoffs auf dem Polyamidanteil durch Thermosolieren, wobei das Gewebe während 30 bis 120 Sekunden auf Temperaturen von 190 bis 230°C trocken erhitzt wird. Dies geschieht z.B. mit Hilfe eines Spannrahmens oder in einer Thermo-Hotflue mit oder auch ohne Breitenkontrolle. Andere Möglichkeiten sind die Zylinderfixierung (ölbeheizte aneinander und übereinander gereihte Trockenzylinder) oder auch die Anwendung von Siebtrommeltrocknern.

Es schliesst sich die Fixierung des Küpenfarbstoffs an. Dazu durchläuft das Gewebe zunächst ein Chemikalienbad, wo der Küpenfarbstoff im Alkalischen mittels Hydrosulfit in die wasserlösliche Leukoform überführt wird. Dann tritt das Gewebe in den luftfreien Dämpfer ein, wo ca. 1 Minute bei 100°C (Sattdampf) gedämpft wird. Nach Verlassen des Dämpfers gelangt das Gewebe in die Breitwaschmaschine, wo durch Spülen, Oxidieren und Seifen die Färbung fertiggestellt wird.

Die mit der Kombination Küpenfarbstoff/Metallkomplexfarbstoff auf Cellulose/Polyamid-Mischgewebe in Gegenwart der spezifischen Tenside nach vorliegendem Verfahren erzielten Färbungen zeichnen sich durch hervorragende Allgemeinechtheiten aus, insbesondere durch eine sehr gute Licht- und Wetterechtheit und sehr gute Nassechtheiten.

Darüber hinaus und vor allem ist das erfindungsgemässe Verfahren bestens geeignet,um grosse Metragen zu färben; dies stellt gegenüber dem eingangs genannten Stand der Technik einen Zeitgewinn dar, ist kostengünstiger und spart zudem Energie, bei gleichzeitig besserer

Nuancenkonformität. Ueberraschend ist zudem, dass die Färbung des Polyamidanteils durch die nachfolgende Entwicklung des Küpenfarbstoffs auf der Baumwollfaser nicht geschädigt wird. Die mit dem Metallkomplexfarbstoff gefärbte Polyamid-Faserkomponente übersteht die Behandlung mit dem Reduktionsmittel weitgehend unbeschadet; es kommt praktisch zu keiner Zerstörung des Farbstoffs und zu keiner Farbverschiebung.

Die folgenden Beispiele dienen der Veranschaulichung der Erfindung. Die Mengenangaben beziehen sich bei den Farbstoffen auf die handelsübliche, d.h. coupierte Ware.

Beispiel 1: Mischgewebe aus 50% Polyamid 6.6 und 50% Baumwolle wird auf einer Kontinueanlage nach dem Thermosol-Pad-Steam-Verfahren gefärbt. Die Klotzflotte enthält die folgenden Farbstoffe und Hilfsmittel, wobei sich die Mengenangaben jeweils auf 1 Liter Flotte beziehen: 5 g C.I. Vat Orange 11 C.I. 70805, 5,5 g C.I. Vat Green C.I. 69510, 23 g C.I. Vat Black 25 C.I. 69525, 3 g C.I. Acid Yellow 220 C.I. 11714, ferner 2 g Farbstoff der Formel I

sowie 10 g Fettalkoholäthoxylat der Formel R-O-(CH2CH2O) H mit R = Alkyl C<sub>11-18</sub> und n im Mittel = 18; (MG $\sim$ 1050), 5 g 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure-Polymerisat als Kaliumsalz (Migrationsinhibitor) und 2 g Natriumdihydrogenphosphat. Der pH der Klotzflotte wird durch Zusatz von Essigsäure auf 5,5 eingestellt. Nachdem das Textilmaterial mit der Klotzflotte der angegebenen Zusammensetzung imprägniert wurde (Flottenaufnahme 60%) erfolgt eine Zwischentrocknung (Hotflue, Temp. 110-130°C) und anschliessend die Thermosolierung in einer Thermo-Hotflue während 1 Minute bei 210°-220°C. Anschliessend durchläuft die Gewebebahn die Pad-Steam-Anlage, wo die Fixierung der Küpenfarbstoffe erfolgt. Die Ware gelangt zunächst in die Chemikalienflotte, welche die zur Reduktion der Küpenpigmente nötigen Mengen an Alkali z.B. Natronlauge und Hydrosulfit enthält. Dann tritt die Ware in den luftfreien Dämpfer ein, wo 1 Minute bei 100°C (Sattdampf) gedämpft wird. Nach Verlassen des Dämpfers durchläuft das Textilmaterial die einzelnen Abteile einer Breitwaschmaschine, wo die Färbung durch Spülen, Oxidieren und Seifen fertiggestellt wird. Man erhält ein gleichmässig olive gefärbtes Textilmaterial mit ausgezeichneter Wetterund Lichtechtheit und hervorragenden Nassechtheiten.

Beispiele 2 bis 6: Verfährt man, wie im Beispiel 1 beschrieben, verwendet jedoch eine Klotzflotte, die anstelle des Fettalkoholäthoxylats, in gleicher Menge (10 g/Liter Klotzflotte) eines der folgenden nicht-ionischen Tenside enthält, so erhält man ebenfalls ein gleichmässig olive gefärbtes Textilmaterial mit ausgezeichneter Wetter- und Lichtechtheit und hervorragenden Nassechtheiten.

Beispiel	nicht-ionisches Tensid				
2	N-Stearyl-N',N"-bis(phenylhydroxyäthyl)-diäthylentri- amin umgesetzt mit 106 Mol Aethylenoxid (30%-ige wässrige Lösung).				
3	C <sub>20</sub> C <sub>22</sub> -Fettamin umgesetzt mit 34,5 Mol Aethylenoxid (33%-ige wässrige Lösung).				
4	p-tert.Octylphenol umgesetzt mit 8,2 Mol Aethylenoxid.				
5	Stearylalkohol umgesetzt mit 36 Mol Aethylenoxid.				
6	Polyäthylenglykol MG 400.				

#### Patentansprüche:

- 1. Thermosol-Pad-Steam-Verfahren zum Kontinuefärben von Cellulose/
  Polyamid-Mischgewebe, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Klotzflotte verwendet, die neben mindestens einem Küpenfarbstoff und
  mindestens einem Metallkomplexfarbstoff, sowie gegebenenfalls
  weiteren Zusätzen, ein nicht-ionisches Tensid oder ein Gemisch nichtionischer Tenside enthält.
- 2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als nicht-ionisches Tensid ein Alkylphenol-, Fettalkohol-, Fettsäure- oder Fettaminäthoxylat mit einem Molgewicht von 500 bis 10.000 oder ein Polyäthylenglykol mit einem Molgewicht von 200 bis 6.000 verwendet.
  - 3. Verfahren gemäss Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass man als nicht-ionisches Tensid ein Fettalkoholäthoxylat mit einem Molgewicht von 800 bis 1.500 verwendet.
  - 4. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man das nicht-ionische Tensid der Klotzflötte in einer Menge von 2 bis 50 g/l, insbesondere 5 bis 20 g/l zusetzt.
  - 5. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Küpenfarbstoffe solche aus der Klasse der Anthrimide, Anthrimidcarbazole, Anthrachinone und/oder Phthaloylacridine und als Metallkomplexfarbstoffe 1:2 Metallkomplexfarbstoffe verwendet.
  - 6. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als weitere Zusätze Migrationsinhibitoren, Puffersubstanzen, Säuren und/oder Lichtschutzmittel verwendet.

- 7. Klotzflotte zur Durchführung des Verfahrens gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass diese einen oder mehrere Küpenfarbstoffe, einen oder mehrere Metallkomplexfarbstoffe, ein nicht-ionisches Tensid oder Tensidgemisch, sowie gegebenenfalls weitere Zusätze enthält.
- 8. Klotzflotte gemäss Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass diese als weiteren Zusatz einen Migrationsinhibitor enthält.
- 9. Das nach dem Verfahren gemäss Anspruch 1 gefärbte Cellulose/ Polyamid-Mischgewebe.

FO 7.1 FF/hc\*



### **EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT**

EP 85 81 0011

	EINSCHLAG	GIGE DOKUMENTE			
Kategorie		nts mit Angabe, soweit erforderlich, geblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION ANMELDUNG (Int	
Y	Seiten 60-62, No US; J.C. KING:	ll. Februar 1970, orth Carolina, "Continuously	1,5-9	D 06 P D 06 P D 06 P D 06 P	3/87 3/24 1/22 1/60
	dyeing nylon/cellulosic blends"  * Seite 60, mittlere Spalte, vorletzter Absatz bis rechte Spalte, erste Hälfte; Seite 61, rechte Spalte, zweiter bis		e .		
	vorletzter Absa				
A	GB-A- 896 019 * Patentans Beispiel 3 *	(SANDOZ) prüche 1,7,10	);		
A			2-4		
A	US-A-3 653 801 (IBRAHIM AHMED ABOUL-SAAD)	1,5,6	RECHERCHIEF SACHGEBIETE (In		
	* Spalte 1, Zeilen 35-49; Beispiel 3 *			D 06 P	
A	al.)	(J. BLACKWELL e			
	17, Tabelle III				
A	FR-A-1 297 776 * Beispiel 1 *	(SANDOZ)	1-6		
	<b>_</b>	-/-			
				•	
Der	r vorliegende Recherchenbericht wur	de für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort Abschlußdatum der Recherche DEN HAAG 26-04-1985 D		he DEKE	Prûfer IREL M.J.		
X:vo Y:vo an A:te	ATEGORIE DER GENANNTEN Den besonderer Bedeutung allein ten besonderer Bedeutung in Vertweren Veröffentlichung derselbeschnologischer Hintergrund chtschriftliche Offenbarung	OKUMENTEN E : ält petrachtet na pindung mit einer D : in en Kategorie L : au	teres Patentdokume ich dem Anmeldede der Anmeldung ang is andern Gründen s	eführtes Dokument	•



## **EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT**

EP 85 81 0011

	EINSCHLÄG		Seite 2		
Kategorie		nts mit Angabe, soweit erforderlich, geblichen Teile	Betri Anspri		KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
A	DE-A-2 156 639 FABRIK TÜBINGEN) * Beispiel *	•	1,2	,4-	•
А	8, 22. August 19 Nr. 55028q, Colu & SU - A - 1 008	mbus, Ohio, US; 3 311 (LATVIAN ARCH INSTITUTE OF 30.03.1983	1		
A	CH-B- 378 848 * Seite 2, Zeil 5 *	 (BAYER) Len 8-43; Beispie	1 1		
A	EP-A-0 019 862	(HOECHST)		s	RECHERCHIERTE ACHGEBIETE (Int. Cl.4)
A	DE-A-2 334 014	(SANDOZ)			
A	GB-A-2 020 318	(ACNA)			
De	r vorliegende Recherchenbericht wur	de für alle Patentansprüche erstellt.			
<del></del>	Recherchenort DEN HAAG	Abschlußdatum der Recherch 26-04-1985	ne DI	EKEIRE	Prüfer L. M.J.
X:vo Y:vo au	ATEGORIE DER GENANNTEN Den besonderer Bedeutung allein ton besonderer Bedeutung in Vertnderen Veröffentlichung derselbeichnologischer Hintergrund ichtschriftliche Offenbarung	petrachtet na	ch dem Anme	eldedatum v	as jedoch erst am ode eröffentlicht worden is irtes Dokument ' führtes Dokument