

12

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: **88810631.7**

51 Int. Cl.<sup>4</sup>: **D 06 P 3/10**  
**D 06 P 1/613**

22 Anmeldetag: **15.09.88**

30 Priorität: **14.10.87 CH 4024/87**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**19.04.89 Patentblatt 89/16**

84 Benannte Vertragsstaaten:  
**BE CH DE ES FR GB IT LI**

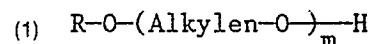
71 Anmelder: **CIBA-GEIGY AG**  
**Klybeckstrasse 141**  
**CH-4002 Basel (CH)**

72 Erfinder: **Mosimann, Walter, Dr.**  
**Pappelstrasse 26**  
**CH-4106 Therwil (CH)**

**Mäusezahl, Dieter, Dr.**  
**Langgartenstrasse 19**  
**CH-4105 Biel-Benken (CH)**

54 **Verfahren zum Färben von natürlichen Polyamidfasern mit Reaktivfarbstoffen.**

57 Natürliche Polyamidfasern, besonders Wolle werden mit Reaktivfarbstoffen nach der Ausziehmethode und in Gegenwart eines Färbereihilfsmittels bestehend aus einer Kombination von (a) quaternierten Ammoniumverbindungen von Polyglykolverbindungen und (b) von mindestens zweibasischen Sauerstoffsäuren abgeleiteten sauren Estern oder deren Salzen von Polyglykolverbindungen, wobei sowohl die quaternären Ammoniumverbindungen als auch die sauren Ester sich von einem aliphatischen Amin ableiten, das im aliphatischen Rest 12 bis 24 Kohlenstoffatome aufweist, gefärbt. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass die Färbung zusätzlich in Gegenwart (c) eines Fettalkohol-Polyalkylenglykoethers der Formel

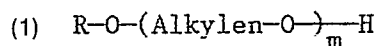


worin R einen aliphatischen Rest mit mindestens 8 Kohlenstoffatomen bedeutet, "Alkylen" für den Ethylenrest oder Propylenrest steht und m 3 bis 25 ist, durchgeführt wird.

### Beschreibung

## Verfahren zum Färben von natürlichen Polyamidfasern mit Reaktivfarbstoffen

5 Gegenstand vorliegender Erfindung ist ein Verfahren zum Färben von natürlichen Polyamidfasern, besonders Wolle mit Reaktivfarbstoffen nach der Ausziehmethode und in Gegenwart eines Färbereihilfsmittels bestehend aus einer Kombination von (a) quaternierten Ammoniumverbindungen von Polyglykolverbindungen und (b) von mindestens zweibasischen Sauerstoffsäuren abgeleiteten sauren Estern oder deren Salzen von Polyglykolverbindungen, wobei sowohl die quaternären Ammoniumverbindungen als auch die sauren Ester sich von einem aliphatischen Amin ableiten, das im aliphatischen Rest 12 bis 24 Kohlenstoffatome aufweist, dadurch gekennzeichnet, dass die Färbung zusätzlich in Gegenwart (c) eines 10 Fettalkohol-Polyalkylenglykolethers der Formel



15 worin R einen aliphatischen Rest mit mindestens 8 Kohlenstoffatomen bedeutet, "Alkylen" für den Ethylenrest oder Propylenrest steht und m 3 bis 25 ist, durchgeführt wird.

Sowohl die Komponenten (a) und (b) als auch der Polyglykoether (c) können als Einzelverbindungen oder als Gemische untereinander vorhanden sein. Das Mengenverhältnis von der Kombination von Komponenten (a) und (b) zu der Komponente (c) liegt vorteilhafterweise zwischen 2:1 und 1:1, vorzugsweise 1,6:1 und 1,2:1.

Der Substituent R stellt vorteilhafterweise den Kohlenwasserstoff eines ungesättigten oder gesättigten aliphatischen Monoalkohols mit 8 bis 24 Kohlenstoffatomen dar. Der Kohlenwasserstoff kann geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise bedeutet R einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen.

Als aliphatische gesättigte Monoalkohole können natürliche Alkohole, wie z.B. Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Stearylalkohol, Arachidylalkohol oder Behenylalkohol, sowie synthetische Alkohole, z.B. Oxo-Alkohole wie insbesondere 5-Methylheptan-3-ol, 2-Ethyl-hexanol, Octan-2-ol, Trimethyl-nonylalkohol, Decanol, Hexadecylalkohol oder lineare primäre Alkohole (Alfole) mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in Betracht kommen.

Ungesättigte aliphatische Monoalkohole sind beispielsweise Dodecenylalkohol, Hexadecenylalkohol oder vor allem Oleylalkohol.

Die Alkoholreste können einzeln oder in Form von Gemischen von zwei oder mehreren Komponenten vorhanden sein, wie z.B. Mischungen von Alkyl-und/oder Alkenylgruppen, die sich von Soja-Fettsäuren, 30 Palmkernfettsäuren oder Talg-Oelen ableiten.

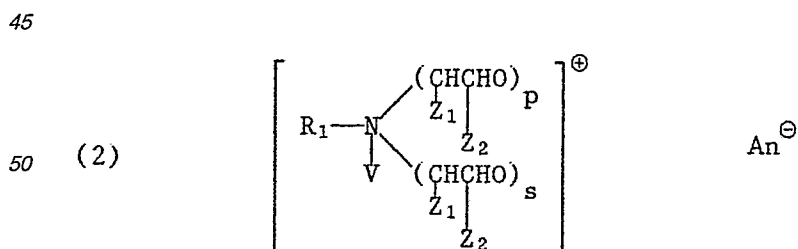
m ist bevorzugt 10 bis 20 oder besonders 12 bis 18.

(Alkylen-O)<sub>m</sub>-Ketten sind bevorzugt vom Ethylenglykol-, Propylenethylenglykol- oder Ethylenpropylenglykol-Typus; besonders bevorzugt ist erstere.

35 Die Einsatzmengen, in denen die Fettalkohol-Polyglykoether (c) in den Färbeflotten vorhanden sind, bewegen sich je nach Farbstoff zweckmässigerweise von 0,3 bis 2,5 Gew.%, vorzugsweise 0,5 bis 2 Gew.%, bezogen auf das Färbequ.

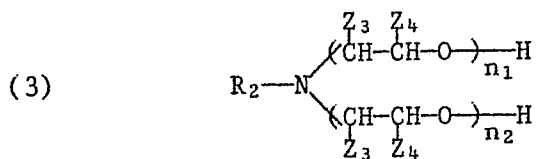
Als quaternäre Ammoniumsalze für die Komponente (a) des Hilfsmittelgemisches können Umsetzungsprodukte von Alkylenoxyd-Anlagerungsprodukten aus aliphatischen oder araliphatischen Mono- und/oder Diaminen, welche tertiäre Aminogruppen und einen aliphatischen Rest mit 12 bis 24 Kohlenstoffatomen enthalten, mit einem Quaternisierungsmittel eingesetzt werden. Derartige Verbindungen sind z.B. in der CH-PS 465 553 beschreiben.

Vorzugsweise besteht die Komponente (a) aus einer quaternären Ammoniumverbindung der Formel



55 in der R<sub>1</sub> einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest, vorzugsweise einen Alkyl- oder Alkenylrest, mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen, V einen gegebenenfalls substituierten Alkylrest, von Z<sub>1</sub> und Z<sub>2</sub> eines Wasserstoff, Methyl oder Phenyl und das andere Wasserstoff, An<sup>⊖</sup> ein Anion einer anorganischen oder organischen Säure und p und s je 1 bis 100 bedeuten, wobei die Summe von p und s 2 bis 100 ist.

Als Komponente (b) eignen sich vorteilhafterweise saure Ester oder deren Salze von Verbindungen der Formel



oder ein quaterniertes Produkt des sauren Esters oder dessen Salze, worin R<sub>2</sub> einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen, insbesondere 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, von Z<sub>3</sub> und Z<sub>4</sub> eines Wasserstoff, Methyl oder Phenyl und das andere Wasserstoff und n<sub>1</sub> und n<sub>2</sub> ganze Zahlen bedeuten, wobei die Summe n<sub>1</sub> + n<sub>2</sub> 2 bis 100 ist.

Die sauren Ester können in Form von Mono- oder Diester und als freie Säuren oder vorzugsweise als Salze z.B. Alkalimetallsalze oder Ammoniumsalze vorliegen. Als Alkalimetallsalze seien insbesondere die Natrium- und Kaliumsalze und als Ammoniumsalze die Ammonium-, Trimethylammonium-, Monoethanolammonium-, Diethanolammonium- und Triethanolammoniumsalze genannt. Vorzugsweise werden die sauren Ester als Ammoniumsalze eingesetzt.

Die als Komponente (b) in Betracht kommenden sauren Ester und die entsprechenden Ausgangsstoffe sind aus der CH-PS 465 553, der EP-A-197005, EP-A-235 088 oder der DE-OS 2 834 686 bekannt und können nach den dort beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

Die zur Herstellung der quaternären Ammoniumverbindungen der Formel (1) und der sauren Ester benötigten Amin-Polyglykolverbindungen werden hergestellt, indem man Ethylenoxid, Propylenoxid, Styroloxid oder deren Kombinationen an aliphatische Amine, die einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest von 12 bis 24 Kohlenstoffatomen aufweisen anlagert.

Durch Quaternierung der erhaltenen Anlagerungsprodukte gelangt man zu den quaternären Ammoniumverbindungen der Formel (1) (Komponente (a)). Sowohl die Alkylenoxidanlagerungen als auch die Quaternisierung können nach an sich bekannten Methoden durchgeführt werden. Die Herstellung der Komponente (b) erfolgt zweckmässig durch Veresterung der Anlagerungsprodukte oder deren quaternären Ammoniumsalze mit mindestens zweibasischen Sauerstoffsäuren unter solchen Bedingungen, dass eine oder zwei Estergruppen, vorzugsweise in Form der genannten Salze gebildet werden.

Als mehrbasische Sauerstoffsäuren für die Bildung der sauren Ester können gegebenenfalls sulfonierte, organische, vorzugsweise aliphatische Dicarbonsäuren von 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie z.B. Maleinsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure oder Sulfobernsteinsäure, oder insbesondere mehrbasische anorganische Sauerstoffsäuren, wie z.B. Schwefelsäure oder Orthophosphorsäure dienen. Anstelle der Säuren können deren funktionelle Derivate wie Säureanhydride, Säurehalogenide, Säureester oder Säureamide verwendet werden. Als Beispiele dieser funktionellen Derivate seien Maleinsäureanhydrid, Chlorsulfonsäure und insbesondere Sulfaminsäure genannt.

Die Veresterung wird in der Regel durch einfaches Vermischen der Reaktionspartner unter Erwärmen, zweckmässig auf eine Temperatur zwischen 50° und 100° C, durchgeführt. Die zunächst entstehenden, freien Säuren können anschliessend in die entsprechenden Alkalimetall- oder Ammoniumsalze übergeführt werden. Die Ueberführung in die Salze erfolgt auf übliche Weise durch Zugabe von Basen, wie z.B. Ammoniak, Monoethanolamin, Triethanolamin oder Alkalimetallhydroxyde, z.B. Natrium- oder Kaliumhydroxyd. Gemäss einer besonders bevorzugten Ausführungsart werden saure Schwefelsäureester in Form ihrer Ammoniumsalze direkt hergestellt, indem man die Alkylenoxydanlagerungsprodukte, zweckmässig in Gegenwart von Harnstoff, mit Sulfaminsäure erwärmt.

Geeignete Ester enthalten entweder eine saure Maleinsäureestergruppe oder insbesondere eine oder zwei saure Schwefelsäureestergruppen, die vorzugsweise in Form ihrer Alkalimetallsalze oder Ammoniumsalze vorliegen.

In den Formeln (2) und (3) bedeuten R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> vorzugsweise einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen. Z<sub>1</sub>, Z<sub>2</sub>, Z<sub>3</sub> und Z<sub>4</sub> sind vorzugsweise Wasserstoff. Die Summe von p + s und n<sub>1</sub> + n<sub>2</sub> ist jeweils vorteilhafterweise 5 bis 40. In Formel (2) ist V vorzugsweise Methyl, Ethyl, Benzyl, -CH<sub>2</sub>CONH<sub>2</sub> oder -CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>2</sub>Cl.

Bedeutet R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> Alkyl, so handelt es sich um Reste, wie z.B., Lauryl, Myristyl, Cetyl, Palmityl, Stearyl, Arachidyl oder Behenyl. Als Alkenylreste für R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> kommen z.B. Dodecenyl, Hexadecenyl, Oleyl oder Octadecenyl in Betracht. Die Reste R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> können sich von chemisch einheitlichen Aminen oder von Amingemischen ableiten. Als Amine seien im einzelnen Dodecylamin (Laurylamin), Myristylamin, Cetylamin, Palmitylamin, Stearylamin, Arachidylamin, Behenylamin, Lignocerylamin, Oleylamin und Erucylamin genannt.

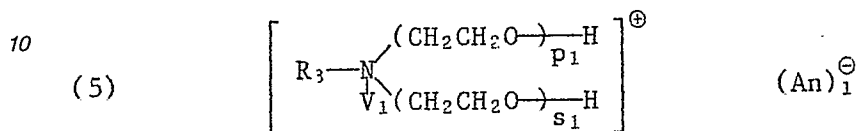
Als Amingemische werden vorzugsweise solche herangezogen, wie sie bei der Ueberführung von natürlichen Fetten oder Ölen, wie z.B. Palmkernfett, Talgfett, Soja- oder Kokosöl in die entsprechenden Amine entstehen. Bevorzugt ist Talgfettamin. Dieses ist ein Gemisch aus 30 % Hexadecylamin, 25 % Octadecylamin und 45 % Octadecenylamin.

Die Komponenten (a) und (b) werden in der Regel in einem Gewichtsverhältnis von 3:1 bis 1:3, vorzugsweise 1,5:1 bis 1:1,5, eingesetzt.

Die Einsatzmengen, in denen das aus Komponenten (a) und (b) bestehende Hilfsmittelgemisch den Färbebädern zugesetzt wird, bewegen sich von 0,05 bis 5 Gew.%, vorzugsweise 0,5 bis 2,5 Gew.% bezogen auf das zu färbende Fasermaterial.

Bevorzugte erfindungsgemäss verwendbare Hilfsmittelgemische enthalten als Komponenten (a) und (b) folgende Komponenten:

(Aa) ein quaternäres Ammoniumsalz der Formel

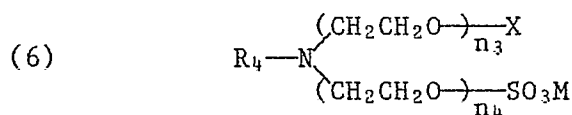


15

und

(Bb) einen sauren Ester oder dessen Salz einer Verbindung der Formel

20



25

In Formeln (5) und (6) bedeuten X Wasserstoff oder  $SO_3M$ , M Wasserstoff, Alkalimetall oder  $-NH_4$ ,  $R_3$  und  $R_4$ , unabhängig voneinander, je Alkyl oder Alkenyl mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen,  $V_1$  Methyl, Ethyl, Benzyl,  $-CH_2CO-NH_2$  oder  $-CH_2-\underset{OH}{CH}-CH_2Cl$ ,

30

$(An)_1^{\ominus}$  das Chlorid- oder Methosulfation,  $s_1$ ,  $p_1$ ,  $n_3$  und  $n_4$  ganze Zahlen, wobei die Summe von  $(p_1 + s_1)$  und  $(n_3 + n_4)$  jeweils von 5 bis 15 ist. Das Mischungsverhältnis ist bevorzugt 1:1,5 bis 1,5:1. In Formel (5) ist  $V_1$  vorzugsweise Methyl oder  $-CH_2CONH_2$  und in Formel (6) ist X vorzugsweise Wasserstoff.

35

Die im erfindungsgemässen Verfahren eingesetzten Hilfsmittel eignen sich insbesondere zur Verbesserung der Faseregalität und ermöglichen zudem ein vollständiges Erschöpfen der Färbebäder. Der Zusatz der nichtionogenen Komponente (c) dient insbesondere zur Verhinderung von aus Farbstoff und Hilfsmittelgemisch sich bildenden Additionsprodukten oder Fällungen, die sich dann im noch vorhandenen Wollfett lösen und am Färbeapparat ansetzen.

40

Als Fasermaterial aus natürlichen Polyamiden, das erfindungsgemäss gefärbt werden kann, sind vor allem Wolle, aber auch Mischungen aus Wolle/Polyamid, Wolle/Polyester oder Wolle/Polyacrylnitril sowie Seide zu erwähnen. Das Fasermaterial kann dabei in den verschiedensten Aufmachungsformen vorliegen. Beispielsweise kommen in Betracht: Flocke, Kammzug, Garn, Gewebe, Maschenwaren oder Teppiche. Die Wolle kann normal oder filzfri ausgerüstet sein.

45

Für das Färben des natürlichen Polyamidfasermaterials, insbesondere von normaler Wolle bzw. von filzfri ausgerüsteter Wolle oder des Wollanteils von Fasermischungen nach dem vorliegenden Verfahren kommen als Reaktivfarbstoffe die unter diesem Begriff bekannten organischen Farbstoffe - unabhängig von der Art ihrer reaktiven Gruppe - in Betracht.

50

Diese Farbstoffklasse wird im Colour Index 3 Auflage 1971 als "Reaktive Dyes" bezeichnet. Es handelt sich dabei vorwiegend um solche Farbstoffe, die mindestens eine mit Polyhydroxyfasern (Cellulosefasern) oder Polyamidfasern besonders Wolle reaktionsfähige Gruppe, eine Vorstufe hierfür oder einen mit Polyhydroxyfasern oder Polyamidfasern reaktionsfähigen Substituenten enthalten.

55

Als Grundkörper der Reaktivfarbstoffe eignen sich besonders solche aus der Reihe der Mono-, Dis- oder Polyazofarbstoffe einschliesslich der Formazanfarbstoffe sowie der Anthrachinon-, Xanthen-, Nitro-, Triphenylmethan-, Naphthochinonimin- und Phthalocyaninfarbstoffe, wobei die Azo- und Phthalocyaninfarbstoffe sowohl metallfrei als auch metallhaltig sein können.

60

Als reaktionsfähige Gruppen und Vorstufen, die solche reaktionsfähige Gruppen bilden, seien beispielsweise Epoxygruppen, die Ethylenimidgruppe, die Vinylgruppierung in Vinylsulfon- oder im Acrylsäurerest sowie die  $\beta$ -Sulfatoethylsulfongruppe, die  $\beta$ -Chlorethylsulfongruppe oder die  $\beta$ -Dialkylaminoethylsulfongruppe genannt.

Als reaktionsfähige Substituenten in Reaktivfarbstoffen dienen solche die leicht abgespalten sind und einen elektrophilen Rest hinterlassen.

65

Als solche Substituenten kommen beispielsweise 1 oder 2 Halogenatome in einem aliphatischen Acylrest z.B. in  $\beta$ -Stellung oder  $\alpha$ - und  $\beta$ -Stellung eines Propionylrestes oder in  $\alpha$ - und/oder  $\beta$ -Stellung eines Acrylsäurerestes, oder 1 bis 3 Halogenatome an folgendem Ringsystem in Betracht: Pyridazin, Pyrimidin,

Pyridazon, Triazin, Chinoxalin oder Phthalazin.

Es können auch Farbstoffe mit zwei oder mehreren gleich- oder verschiedenartigen Reaktivgruppen verwendet werden.

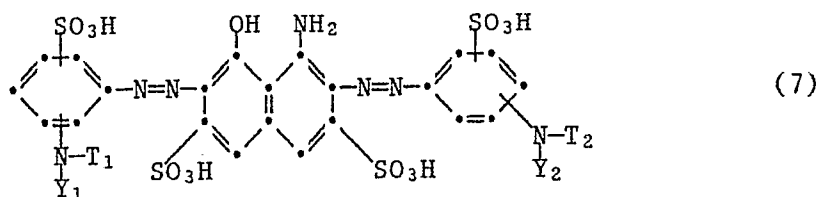
Bevorzugte Reaktivfarbstoffe enthalten als reaktionsfähige Substituenten Chloracetyl,  $\alpha$ -Bromacryloyl,  $\alpha,\beta$ -Dibrompropionyl, 2,4-Difluor-5-chlorpyrimidin-6-yl, 2,4-Dichlor-1,3,5-triazinyl oder 2,4,5-Trichlorpyrimidin-6-yl.

Die Reaktivfarbstoffe können saure, salzbildende Substituenten, wie z.B. Carbonsäuregruppen, Schwefelsäure- und Phosphonsäureestergruppen, Phosphonsäuregruppen oder vorzugsweise Sulfonsäuregruppen enthalten.

Bevorzugt sind Reaktivfarbstoffe mit mindestens zwei Sulfonsäuregruppen, insbesondere Reaktivfarbstoffe mit einem metallfreien Azogrundkörper, welcher vorzugsweise zwei bis vier Sulfonsäuregruppen aufweist.

Es können auch Mischungen von Reaktivfarbstoffen oder Mischungen eines Reaktivfarbstoffes und üblichen anionischen Wollfarbstoffen eingesetzt werden, wobei Bichromie- oder Trichromiefärbungen erzeugt werden können.

Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens besteht darin, dass man Reaktivfarbstoffe der Formel



in der

$T_1$  und  $T_2$ , unabhängig voneinander, je Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl und

$Y_1$  und  $Y_2$  unabhängig voneinander, je Chloracetyl,  $\alpha$ -Bromacryloyl,  $\alpha,\beta$ -Dibrompropionyl, 2,4-Dichlor-s-triazinyl, 2,4-Difluor-5-chlorpyrimidin-(6)-yl oder 2,4,5-Trichlorpyrimidin-6-yl bedeuten, verwendet.

Besonders bevorzugte Farbstoffe sind dabei diejenigen, in denen  $-NT_1Y_1$  und  $-NT_2Y_2$  identisch und  $T_1$  und  $T_2$  Wasserstoff sind.  $Y_1$  und  $Y_2$  sind vorzugsweise  $\alpha$ -Bromacryloyl oder  $\alpha,\beta$ -Dibrompropionyl.

Die Färbung erfolgt nach dem Ausziehverfahren. Die Menge der der Färbeflotte zugesetzten Farbstoffe richtet sich nach der gewünschten Farbstärke, im allgemeinen haben sich Mengen von 0,01 bis 10 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gewichtsprozent bezogen auf das eingesetzte Fasermaterial bewährt.

Das Flottenverhältnis kann innerhalb eines weiten Bereiches gewählt werden z.B. 1:3 bis 1:100, vorzugsweise 1:6 bis 1:30.

Die Färbebäder können Mineralsäuren, wie z.B. Schwefelsäure oder Phosphorsäure, organische Säuren zweckmässig aliphatische Carbonsäuren wie Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure oder Zitronensäure und/oder Salze wie Ammoniumacetat, Ammoniumsulfat oder Natriumacetat enthalten. Die Säuren dienen vor allem der Einstellung des pH-Wertes der erfindungsgemäss verwendeten Flotten, der in der Regel 4 bis 7, vorzugsweise 4,3 bis 6 beträgt.

Die Färbeflotten können auch weitere Zusätze, wie z.B. Wollschutz-, Dispergier- und Netzmittel sowie auch Entschäumer enthalten.

Besondere Vorrichtungen sind beim erfindungsgemässen Verfahren nicht erforderlich. Es können die üblichen Färbeapparaturen, wie beispielsweise offene Bäder, Kammzug-, Stranggarn- oder Packapparate, Jigger-, Paddelapparate, Baumfärbeapparate, Zirkulations- oder Düsenfärbeapparate oder Haspelkufen verwendet werden.

Das Färben erfolgt mit Vorteil bei einer Temperatur im Bereich von 60 bis 120°C, vorzugsweise 70°C bis Kochtemperatur (100-102°C). Die Färbedauer hält sich in üblichen Rahmen und beträgt in der Regel 20 bis 120 Minuten.

Nach dem Aufziehen des Farbstoffes werden den Färbeflotten in der Regel Fixieralkalien, wie z.B. wässriges Ammoniak, Alkalimetallhydroxide, Alkalimetallcarbonate oder -hydrogencarbonate zugegeben. Der pH-Wert der Alkali enthaltenden Färbebäder beträgt zweckmässigerweise 7,5 bis 9, vorzugsweise 8 bis 8,5.

Das Färben des Fasermaterials wird zweckmässig so durchgeführt, dass man das Färbegut mit einer wässrigen Flotte, die Säure, das Hilfsmittelgemisch aus den Komponenten (a) und (b) und den nichtionogenen Zusatz(c) enthält und eine Temperatur von 40 bis 60°C aufweist, kurz behandelt und dem gleichen Bade den Reaktivfarbstoff zusetzt. Hierauf steigert man die Temperatur langsam, um in einem Bereich von 80 bis 100°C und während 20 bis 90 Minuten, vorzugsweise 30 bis 60 Minuten zu färben. Anschliessend wird das Färbegut nach Zusatz von Fixieralkalien, vorzugsweise wässrigem Ammoniak, noch 10 bis 20 Minuten alkalisch bei 70 bis 90°C behandelt. Am Schluss wird das gefärbte Material herausgezogen

und wie üblich gespült, abgesäuert und getrocknet.

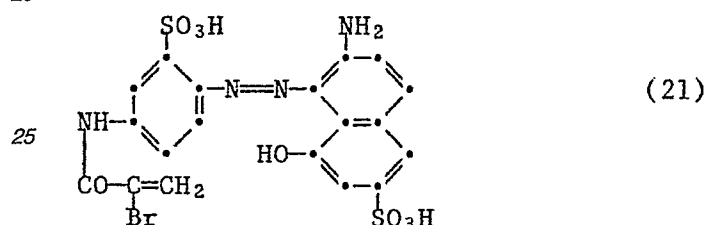
Man erhält nach dem erfindungsgemässen Färbeverfahren gleichmässige und farbkraftige Färbungen, die sich auch durch gute Reibechtheiten und Farbausbeuten auszeichnen. Zudem werden die anderen Echtheiten der Färbungen, wie z.B. Lichtechtheit und Nassechtheiten durch den Zusatz der nichtionogenen Komponente (c) nicht negativ beeinflusst. Insbesondere wird mit dem erfindungsgemässen Verfahren eine vollständige Erschöpfung des Färbebades ohne Farbstoffausfällungen und -ansetzungen im Färbebad erreicht.

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

#### Beispiel 1

- 10 10 g Wollkammgarn werden bei 50°C in einem Färbebad, welches  
200 ml Wasser  
0,3 g Essigsäure (80 %)  
0,1 g eines Anlagerungsproduktes von 18 Mol Ethylenoxyd an 1 Mol C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkoholgemisch und  
0,2 g des Hilfsmittelgemisches A<sub>1</sub> bestehend aus (1) dem mit Chloracetamid quaternierten Anlagerungspro-  
15 dukt von 7 Mol Ethylenoxyd an 1 Mol Talgfettamin und (2) dem Ammoniumsalz des sauren Schwefelsäuremo-  
noesters des Anlagerungsproduktes von 7 Mol Ethylenoxyd an 1 Mol Talgfettamin (Mischungsverhältnis 1:1)  
enthält, während 15 Minuten vorbehandelt, wobei der Materialträger mit dem Wollgarn, bei stehender Flotte, in  
ständiger Bewegung gehalten wird. Hierauf werden 0,24 g eines Farbstoffes der Formel

20

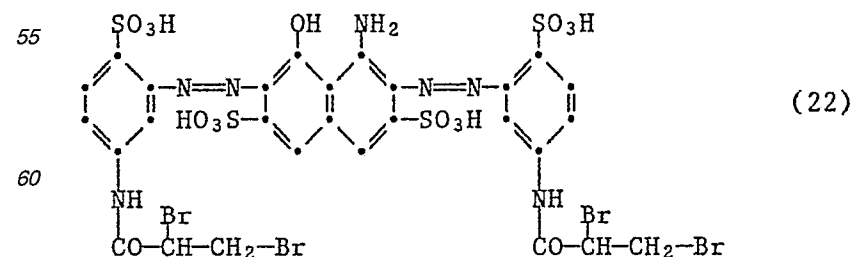


30

- zugesezt. Der pH-Wert des Färbebades beträgt 4,5-5. Die Badetemperatur wird mit 0,5-1°C pro Minute auf  
60-70°C erhöht und 15 Minuten bei 60-70°C gehalten. Alsdann wird die Temperatur mit 0,5-1°C pro Minute auf  
Siedetemperatur gesteigert und 60-90 Minuten bei 98-100°C gehalten. Danach wird das Färbebad auf 80°C  
35 abgekühlt und mit wässrigem Ammoniak (25 %) auf einen pH-Wert von 8,5 eingestellt. Man setzt 0,2 g eines  
sulfonierten Naphthalin/Formaldehyd-Kondensationsproduktes zu, worauf das Färbegut 10-15 Minuten bei  
85°C und pH 8,5 gehalten wird. Anschliessend wird das Färbegut wie üblich gespült, in 200 ml Wasser,  
enthaltend 0,2 g Ameisensäure 85 %, abgesäuert und getrocknet. Man erhält ein rotgefärbtes Kammgarn mit  
guten Gebrauchsechtheiten. Während des ganzen Färbeprozesses sind keine Ausfällungen eingetreten. Das  
40 Färbeglas und der Materialträger weisen keinerlei Anschmutzungen auf.

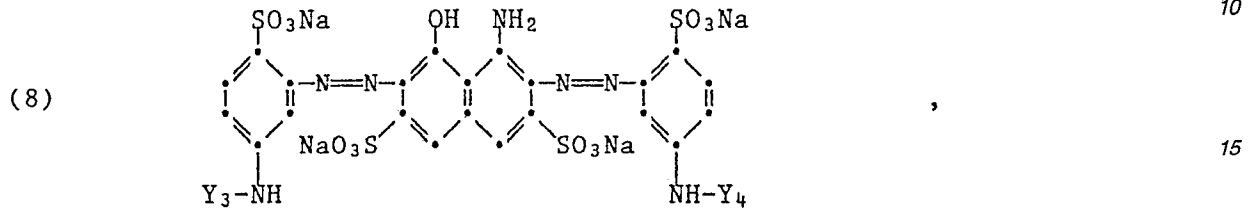
#### Beispiel 2

- 10 g Wollkammgarn werden bei 50°C in einem Färbebad, welches  
300 ml Wasser  
45 0,3 g Essigsäure (80 %)  
0,15 g eines Anlagerungsproduktes von 18 Mol Ethylenoxyd an 1 Mol C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkoholgemisch und  
0,2 g des Hilfsmittelgemisches A<sub>1</sub> bestehend aus (1) dem mit Chloracetamid quaternierten Anlagerungspro-  
dukt von 7 Mol Ethylenoxyd an 1 Mol Talgfettamin und (2) dem Ammoniumsalz des sauren Schwefelsäuremo-  
noesters des Anlagerungsproduktes von 7 Mol Ethylenoxyd an 1 Mol Talgfettamin (Mischungsverhältnis 1:1)  
50 enthält, während 15 Minuten vorbehandelt, wobei die Flotte in ständiger Bewegung gehalten wird. Hierauf  
werden 0,4 g eines Farbstoffes der Formel



zugemischt. Der pH-Wert des Färbekochbades beträgt 4,5-5. Die Badetemperatur wird mit 0,5-1°C pro Minute auf Siedetemperatur gesteigert und 60-90 Minuten bei 98-100°C gehalten. Danach wird das Färbekochbad auf 85°C abgekühlt und mit wässrigem Ammoniak (25 %) auf einen pH-Wert von 8,5 eingestellt. Alsdann wird das Färbegut 10-15 Minuten bei 85°C und pH 8,5 gehalten. Anschließend wird das Färbegut wie üblich gespült, in 300 ml Wasser, enthaltend 0,3 g 85%ige Ameisensäure, abgesäuert und getrocknet. Man erhält ein blauschwarzes Kammgarn mit guten Gebrauchseigenschaften. Während des ganzen Färbeprozesses sind keine Ausfällungen eingetreten. Das Färbegut und der Materialträger weisen keinerlei Ansetzungen auf.

Wenn man anstelle des Farbstoffes der Formel (22) eine äquimolare Menge eines Farbstoffes der Formel



worin Y<sub>3</sub> und Y<sub>4</sub> die in der folgenden Tabelle in Spalten 2 und 3 angegebenen Bedeutungen haben, verwendet, so erhält man ebenfalls blauschwarze Färbungen mit gleich guten Echtheiten.

| Beispiel | Y <sub>3</sub>                              | Y <sub>4</sub>                              |
|----------|---|---|
| 3        | -CO-<br>CBr=CH <sub>2</sub>                 | -CO-<br>CBr=CH <sub>2</sub>                 |
| 4        | -CO-<br>CBr=CH <sub>2</sub>                 | -CO-CHBr-<br>CH <sub>2</sub> Br             |
| 5        | -CO-CHBr-<br>CH <sub>2</sub> Br             | -CO-<br>CBr=CH <sub>2</sub>                 |
| 6        | -CO-CHBr-<br>CH <sub>2</sub> Br             | 2,4-Difluor-<br>5-chlorpyrimi-<br>din-6-yl  |
| 7        | 2,4-Difluor-<br>5-chlor-pyrimi-<br>din-6-yl | -CO-CHBr-<br>CH <sub>2</sub> Br             |
| 8        | 2,4-Difluor-<br>5-chlor-pyrimi-<br>din-6-yl | -CO-<br>CBr=CH <sub>2</sub>                 |
| 9        | 2,4-Difluor-<br>5-chlor-pyrimi-<br>din-6-yl | 2,4-Difluor-<br>5-chlor-pyrimi-<br>din-6-yl |
| 10       | -CO-<br>CBr=CH <sub>2</sub>                 | 2,4-Difluor-<br>5-chlor-pyrimi-<br>din-6-yl |
| 11       | -CO-CHBr-<br>CH <sub>2</sub> -Br            | 2,4-Difluor-<br>5-chlor-pyrimi-<br>din-6-yl |
| 12       | 2,4,5-Trichlor-<br>pyrimidin-6-yl           | 2,4,5-Trichlor-<br>pyrimidin-6-yl           |
| 13       | -CO-CHBr-<br>CH <sub>2</sub> Br             | 2,4,5-Trichlor-<br>pyrimidin-6-yl           |
| 14       | 2,4,5-Trichlor-<br>pyrimidin-6-yl           | -CO-<br>CBr=CH <sub>2</sub>                 |

#### Beispiel 15

100 kg Wollgewebe werden in einem Färbekochbad, welches auf

1000 kg Wasser von 40°C,

2 kg 80%ige Essigsäure,

1,5 kg des Hilfsmittelgemisches A<sub>1</sub> bestehend aus (1) dem mit Chloracetamid quaternierten Anlagerungsprodukt von 7 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Talgfettamin und (2) dem Ammoniumsalz des sauren Schwefelsäuremonoesters des Anlagerungsproduktes von 7 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Talgfettamin (Mischungsverhältnis 1:1)

und

1 kg eines Anlagerungsproduktes von 18 Mol Ethylenoxid an 1 Mol C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkoholgemisch enthält, während 10 Minuten bei 40°C vorbehandelt. Der pH-Wert beträgt 4,5.

Nach Zugabe einer Lösung enthaltend 5 kg eines Disazofarbstoffes der Formel (22) wird die Färbeflotte noch 10 Minuten bei 40°C gehalten und anschliessend mit einer Aufheizrate von 1°C/min auf 70°C erwärmt. Nach einer Haltezeit von 15 Minuten bei 70°C wird auf 98°C erwärmt. Nach 90 Minuten Färbezeit bei 98°C wird auf 85°C abgekühlt, mit Ammoniak auf pH 8,5 gestellt und 15 Minuten bei 85°C behandelt. Nach dem Abkühlen auf 60°C wird die Flotte abgelassen.

Das blauschwarz-gefärbte Gewebe wird wie üblich gespült, mit 1 kg 85%iger Ameisensäure abgesäuert und getrocknet. Die Färbung ist egal und weist gute Echtheitseigenschaften auf. Der Färbeapparat und der Materialträger (perforierter Baum) sind absolut sauber.

#### Beispiel 16

100 kg Wollgarn als Kreuzspulen werden in einem Färbebad, welches auf

1000 kg Wasser von 40°C,

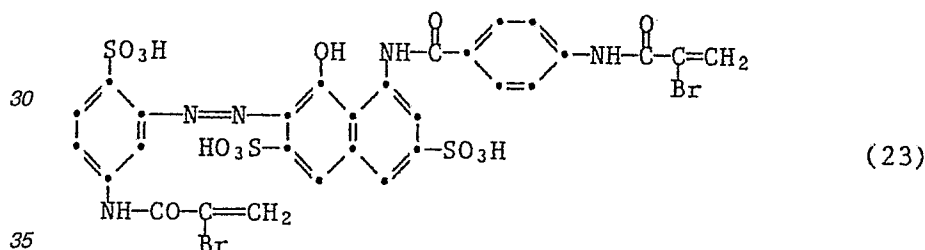
2 kg 80%ige Essigsäure,

1,5 kg des Hilfsmittelgemisches A<sub>1</sub> bestehend aus (1) dem mit Chloracetamid quaternierten Anlagerungsprodukt von 7 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Talgfettamin und (2) dem Ammoniumsalz des sauren Schwefelsäuremonoesters des Anlagerungsproduktes von 7 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Talgfettamin (Mischungsverhältnis 1:1) und

1 kg eines Anlagerungsproduktes von 18 Mol Ethylenoxid an 1 Mol C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkoholgemisch enthält, während 10 Minuten bei 40°C vorbehandelt. Der pH-Wert beträgt 4,5.

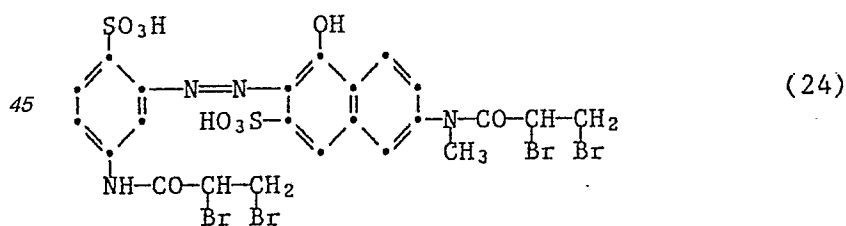
Nach Zugabe einer Lösung enthaltend 5 kg eines Farbstoffes der Formel

25



und 2 kg eines Farbstoffes der Formel

40



wird die Färbeflotte noch 10 Minuten bei 40°C gehalten und anschliessend mit einer Aufheizrate von 1°C/min auf 70°C erwärmt. Nach einer Haltezeit von 15 Minuten bei 70°C wird auf 98°C erwärmt. Nach 90 Minuten Färbezeit bei 98°C wird auf 85°C abgekühlt, mit Ammoniak auf pH 8,5 gestellt und 15 Minuten bei 85°C behandelt. Nach dem Abkühlen auf 60°C wird die Flotte abgelassen.

Das brillantrot-gefärbte Garn wird wie üblich gespült, mit 1 kg 85%iger Ameisensäure abgesäuert und getrocknet. Die Färbung ist egal und weist gute Echtheitseigenschaften auf. Der Färbeapparat und der Materialträger sind absolut sauber.

#### Beispiel 17

100 kg Wollgewebe werden in einem Färbebad, welches auf

1000 kg Wasser von 40°C,

8 kg Natriumsulfat,

2 kg 80%ige Essigsäure,

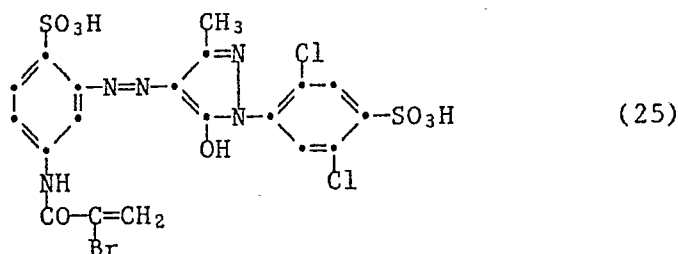
1,5 kg des Hilfsmittelgemisches A<sub>1</sub> bestehend aus (1) dem mit Chloracetamid quaternierten Anlagerungspro-



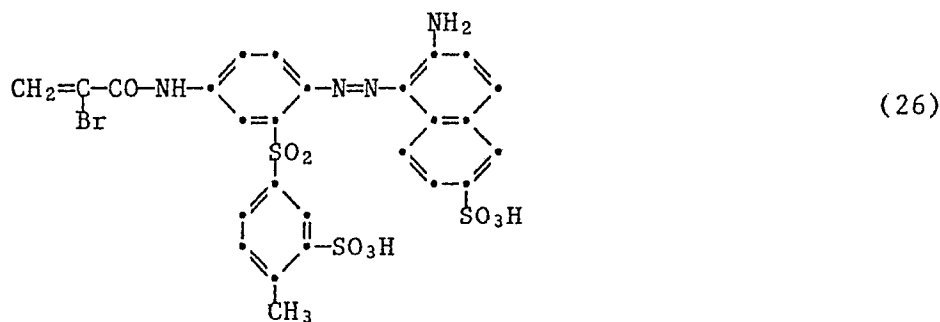
dukt von 7 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Talgfettamin und (2) dem Ammoniumsalz des sauren Schwefelsäuremonoesters des Anlagerungsproduktes von 7 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Talgfettamin (Mischungsverhältnis 1:1) und

1 kg eines Anlagerungsproduktes von 18 Mol Ethylenoxid an 1 Mol C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkoholgemisch enthält, während 10 Minuten bei 40°C vorbehandelt. Der pH-Wert beträgt 4,5.

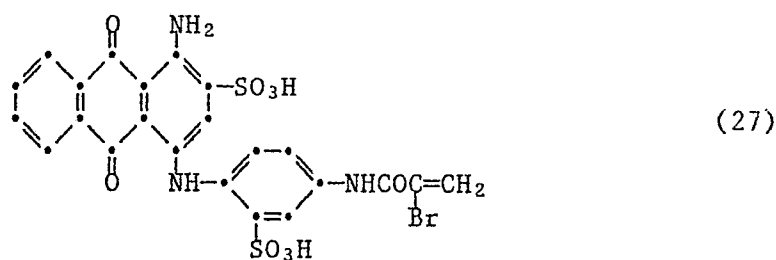
Nach Zugabe einer Lösung enthaltend 2 kg eines Farbstoffes der Formel



3 kg eines Farbstoffes der Formel



und 2 kg eines Farbstoffes der Formel



wird die Färbeflotte noch 10 Minuten bei 40°C gehalten und anschließend mit einer Aufheizrate von 1°C/min auf 70°C erwärmt. Nach einer Haltezeit von 15 Minuten bei 70°C wird auf 98°C erwärmt. Nach 90 Minuten Färbezeit bei 98°C wird auf 85°C abgekühlt, mit Ammoniak auf pH 8,5 gestellt und 15 Minuten bei 85°C behandelt. Nach dem Abkühlen auf 60°C wird die Flotte abgelassen.

Das dunkelbraun-gefärbte Garn wird wie üblich gespült, mit 1 kg 85%iger Ameisensäure abgesäuert und getrocknet. Die Färbung ist egal und weist gute Echtheitseigenschaften auf. Der Färbeapparat und der Materialträger sind absolut sauber.

#### Beispiel 18

100 kg Wollgewebe werden in einem Färbebad, welches auf

1000 kg Wasser von 50°C,

1,2 kg 85%ige Ameisensäure,

1,5 kg des Hilfsmittelgemisches A<sub>2</sub> bestehend aus (1) dem mit Dimethylsulfat quaternierten Anlagerungsprodukt von 34 Mol Ethylenoxid an 1 Mol C<sub>20</sub>-C<sub>22</sub>-Fettamin und (2) dem Ammoniumsalz des sauren

Dischwefelsäureesters des Anlagerungsproduktes von 8 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Talgfettamin (Mischungsverhältnis 1:1) und

1 kg eines Anlagerungsproduktes von 18 Mol Ethylenoxid an 1 Mol C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkoholgemisch enthält, während 15 Minuten bei 50°C vorbehandelt. Der pH-Wert beträgt 4,3.

Nach Zugabe einer Lösung enthaltend 8 kg eines Disazofarbstoffes der Formel (22) wird die Färbeflotte noch 10 Minuten bei 50°C gehalten und anschliessend mit einer Aufheizrate von 1°C/min auf 70°C erwärmt. Nach einer Haltezeit von 15 Minuten bei 70°C wird auf 98°C erwärmt. Nach 90 Minuten Färbezeit bei 98°C wird auf 85°C abgekühlt, mit Ammoniak auf pH 8,5 gestellt und 15 Minuten bei 85°C behandelt. Nach dem Abkühlen auf 60°C wird die Flotte abgelassen.

Das blauschwarz-gefärbte Gewebe wird wie üblich gespült, mit 1 kg 85%iger Ameisensäure abgesäuert und getrocknet. Die Färbung ist egal und weist gute Echtheitseigenschaften auf. Der Färbeapparat und der Materialträger (perforierter Baum) sind absolut sauber.

#### Beispiel 19

100 kg Wollgewebe werden in einem Färbebad, welches auf 1000 kg Wasser von 50°C,

1,2 kg 85%ige Ameisensäure,

1,5 kg des Hilfsmittelgemisches A<sub>3</sub> bestehend aus (1) dem mit Chloracetamid quaternierten Anlagerungsprodukt von 7 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Talgfettamin und (2) dem Natriumsalz des Maleinsäurehalbesters des Anlagerungsproduktes von 34 Mol Ethylenoxid und 6 Mol Propylenoxid an 1 Mol Behenylamin (Mischungsverhältnis 1:1) und

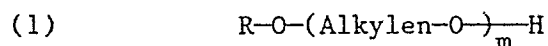
1 kg eines Anlagerungsproduktes von 18 Mol Ethylenoxid an 1 Mol C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkoholgemisch enthält, während 15 Minuten bei 50°C vorbehandelt. Der pH-Wert beträgt 4,3.

Nach Zugabe einer Lösung enthaltend 8 kg eines Disazofarbstoffes der Formel (22) wird die Färbeflotte noch 10 Minuten bei 50°C gehalten und anschliessend mit einer Aufheizrate von 1°C/min auf 70°C erwärmt. Nach einer Haltezeit von 15 Minuten bei 70°C wird auf 98°C erwärmt. Nach 90 Minuten Färbezeit bei 98°C wird auf 85°C abgekühlt, mit Ammoniak auf pH 8,5 gestellt und 15 Minuten bei 85°C behandelt. Nach dem Abkühlen auf 60°C wird die Flotte abgelassen.

Das blauschwarz-gefärbte Gewebe wird wie üblich gespült, mit 1 kg 85%iger Ameisensäure abgesäuert und getrocknet. Die Färbung ist egal und weist gute Echtheitseigenschaften auf. Der Färbeapparat und der Materialträger (perforierter Baum) sind absolut sauber.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zum Färben von natürlichen Polyamidfasern, besonders Wolle mit Reaktivfarbstoffen nach der Ausziehmethode und in Gegenwart eines Färbereihilfsmittels bestehend aus einer Kombination von (a) quaternierten Ammoniumverbindungen von Polyglykolverbindungen und (b) von mindestens zweibasischen Sauerstoffsäuren abgeleiteten sauren Estern oder deren Salzen von Polyglykolverbindungen, wobei sowohl die quaternären Ammoniumverbindungen als auch die sauren Ester sich von einem aliphatischen Amin ableiten, das im aliphatischen Rest 12 bis 24 Kohlenstoffatome aufweist, dadurch gekennzeichnet, dass die Färbung zusätzlich in Gegenwart (c) eines Fettalkohol-Polyalkylenglykolethers der Formel



worin R einen aliphatischen Rest mit mindestens 8 Kohlenstoffatomen bedeutet, "Alkylen" für den Ethylenrest oder Propylenrest steht und m 3 bis 25 ist, durchgeführt wird.

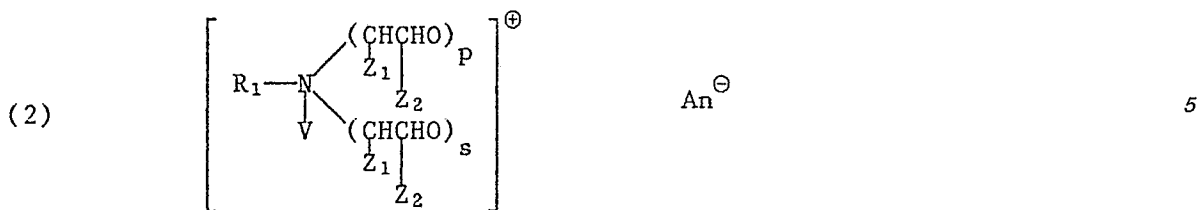
2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen bedeutet.

3. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass "Alkylen" für Ethylen steht.

4. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 und 3, dadurch gekennzeichnet, dass m 10 bis 20 ist.

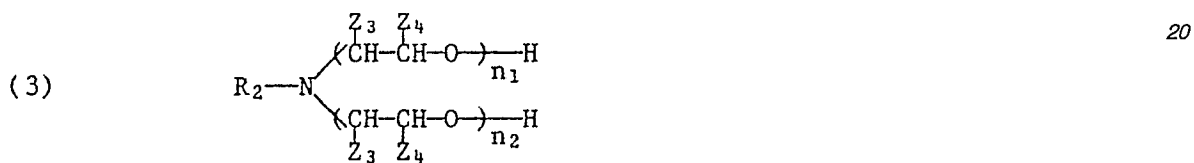
5. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass m 12 bis 18 ist.

6. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass Komponente (a) eine quaternäre Ammoniumverbindung der Formel



ist, in der  $\text{R}_1$  einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen, V einen gegebenenfalls substituierten Alkylrest, von  $\text{Z}_1$  und  $\text{Z}_2$  eines Wasserstoff, Methyl oder Phenyl und das andere Wasserstoff,  $\text{An}^{\ominus}$  ein Anion einer anorganischen oder organischen Säure und p und s je 1 bis 100 bedeuten, wobei die Summe von p und s 2 bis 100 ist.

7. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass Komponente (b) ein saurer Ester oder dessen Salz einer Verbindung der Formel

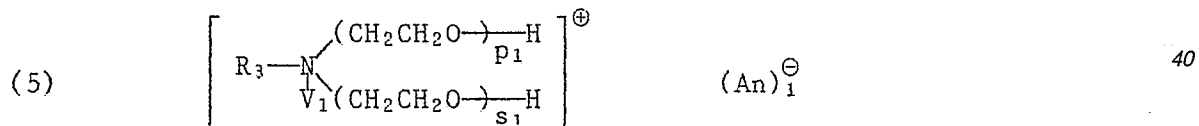


oder ein quaterniertes Produkt des sauren Esters oder dessen Salzes ist, worin  $\text{R}_2$  einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen, von  $\text{Z}_3$  und  $\text{Z}_4$  eines Wasserstoff, Methyl oder Phenyl und das andere Wasserstoff und  $\text{n}_1$  und  $\text{n}_2$  ganze Zahlen bedeuten, wobei die Summe  $\text{n}_1 + \text{n}_2$  2 bis 100 ist.

8. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass Komponenten (a) und (b) in einem Gewichtsverhältnis zueinander von 1:3 bis 3:1 vorliegen.

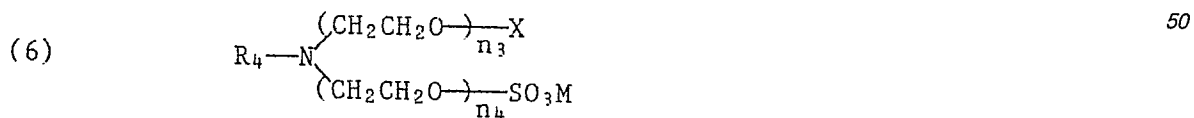
9. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Hilfsmittelgemisch als Komponenten (a) und (b)

(Aa) ein quaternäres Ammoniumsalz der Formel



und

(Bb) einen sauren Ester oder dessen Salz einer Verbindung der Formel



enthält, worin

X Wasserstoff oder  $\text{SO}_3\text{M}$ ,

M Wasserstoff, Alkalimetall oder  $-\text{NH}_4$ ,

$\text{R}_3$  und  $\text{R}_4$ , unabhängig voneinander, je Alkyl oder Alkenyl mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen,

$\text{V}_1$  Methyl, Ethyl, Benzyl,  $-\text{CH}_2\text{CO}-\text{NH}_2$  oder  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{Cl}$ ,

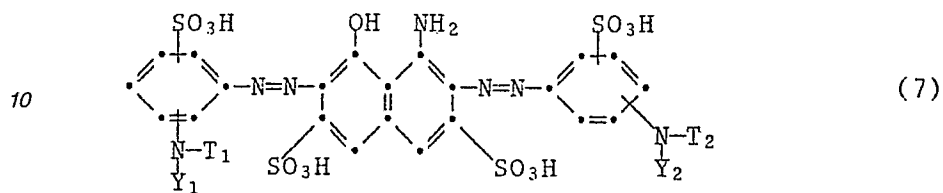
$(\text{An})_1^{\ominus}$  das Chlorid oder Methosulfation,  $\text{s}_1$ ,  $\text{p}_1$ ,  $\text{n}_3$  und  $\text{n}_4$  ganze Zahlen, wobei die Summe von  $(\text{p}_1 + \text{s}_1)$  und  $(\text{n}_3 + \text{n}_4)$  jeweils von 5 bis 15 ist, bedeuten.

10. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis vom Gemisch aus den Komponenten (a) und (b) zu der Komponente (c) von 2:1 bis 1:1 beträgt.

11. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass man Reaktivfarbstoffe, die mindestens zwei Sulfonsäuregruppen enthalten, verwendet.

12. Verfahren gemäss Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktivfarbstoffe der Formel

5



15

entsprechen, worin

T<sub>1</sub> und T<sub>2</sub>, unabhängig voneinander, je Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl und

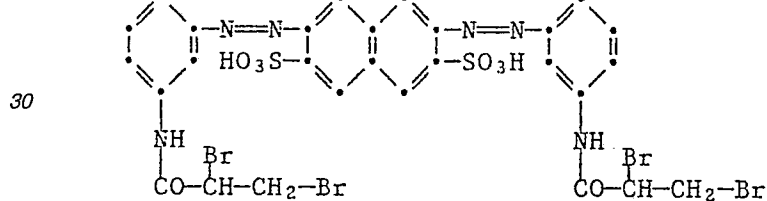
Y<sub>1</sub> und Y<sub>2</sub>, unabhängig voneinander, je Chloracetyl, α-Bromacryloyl, α,β-Dibrompropionyl, 2,4-Dichlor-s-triazinyl, 2,4-Difluor-5-chlorpyrimidin-(6)-yl oder 2,4,5-Trichlorpyrimidin-(6)-yl bedeuten.

20

13. Verfahren gemäss Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass in formel (7) Y<sub>1</sub> und Y<sub>2</sub> α-Bromacryloyl oder α,β-dibrompropionyl bedeuten.

14. Verfahren gemäss Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass der Reaktivfarbstoff der Formel

25



35

entspricht.

40

45

50

55

60

65



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 88 81 0631

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE  |   |   |  |
|---|---|---|--|
| Kategorie   | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile   | Betrifft Anspruch   | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4) |
| X   | CH-B- 17 413 (CIBA-GEIGY (1972))<br>* Spalten 19,20; Ansprüche I,3,4;<br>Spalte 3, Zeilen 38-48; Spalte 5,<br>Zeilen 6-68 *<br>---  | 1-4,6-11  | D 06 P 3/10<br>D 06 P 1/613              |
| X   | DE-A-2 802 304 (CIBA-GEIGY)<br>* Ansprüche 1,2,7,8,12,14,19; Seite 28,<br>Zeilen 1-13; Seite 32, Komponenten<br>B3-B6; Seite 35, Komponente D22; Seite<br>36, Komponente D32; Seite 37,<br>Komponenten D33,D34,D36,D37,E1,E2 *<br>--- | 1-10  |  |
| A   | EP-A-0 112 797 (CIBA-GEIGY)<br>* Seite 16, Zeile 1; Seite 39, Anspruch<br>17; Beispiel 1 *<br>-----   | 1,11-14   |  |
|   |   |   | RECHERCHIERTE<br>SACHGEBIETE (Int. Cl.4) |
|   |   |   | D 06 P                                   |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt   |   |   |  |
| Recherchenort<br>DEN HAAG   |   | Abschlußdatum der Recherche<br>28-10-1988   | Prüfer<br>DEKEIREL M.J.                  |
| KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE   |   |   |  |
| X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet<br>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer<br>anderen Veröffentlichung derselben Kategorie<br>A : technologischer Hintergrund<br>O : nichtschriftliche Offenbarung<br>P : Zwischenliteratur |   | T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze<br>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder<br>nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist<br>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument<br>L : aus andern Gründen angeführtes Dokument<br>.....<br>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes<br>Dokument |  |