



⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑲ Anmeldenummer : **91810388.8**

⑤① Int. Cl.<sup>5</sup> : **D06M 13/432, D06M 13/342**

⑳ Anmeldetag : **22.05.91**

③① Priorität : **31.05.90 CH 1843/90**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung :  
**04.12.91 Patentblatt 91/49**

⑧④ Benannte Vertragsstaaten :  
**BE CH DE GB IT LI NL**

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

⑦② Erfinder : **Reinert, Gerhard, Dr.**  
**Weiheweg 1/7**  
**CH-4123 Allschwil (CH)**  
Erfinder : **Fuso, Francesco, Dr.**  
**Allschwilerstrasse 17**  
**CH-4142 Münchenstein (CH)**

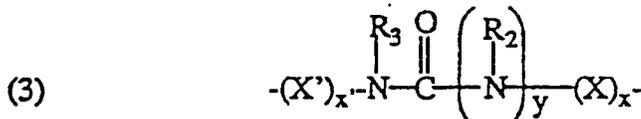
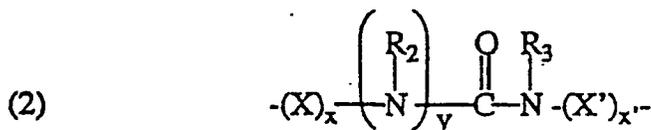
⑤④ **Stabilisierung von Färbungen auf Polyamidfasern.**

⑤⑦ Verfahren zur Verbesserung der thermischen und/oder photochemischen Stabilität von ungefärbten und gefärbten Polyamidfasern durch Behandlung mit einem Mittel aus wässrigem Bad, das (A) eine Verbindung der Formel



in welcher

A den Rest eines sterisch gehinderten Phenols der Benzolreihe,  
Y einen Rest der Formeln (2) oder (3)



worin

X und X' unabhängig voneinander Alkyl-, Oxaalkyl- oder Thiaalkyl-,

R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine gegebenenfalls substituierte Alkylgruppe und

x, x' und y unabhängig voneinander je 0 oder 1 sind,

Z einen aliphatischen oder einen carbocyclischen aromatischen Rest, wobei letzterer höchstens zwei mono- oder bicyclische Kerne enthält,

W die Sulfogruppe und

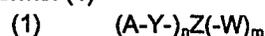
m und n unabhängig voneinander 1 oder 2 bedeuten, und deren wasserlösliche Salze, und (B) einen UV-Absorber enthält.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verbesserung der thermischen und/oder photochemischen Stabilität von ungefärbten und gefärbten Polyamidfasern sowie das damit behandelte Polyamidfaser-

5 Aus US-A-3 665 031 ist bekannt, ungefärbte Polymere, wie z.B. Polyamide gegen den Einfluss von Hitze und/oder Sauerstoff (Luftoxidation) mit Hilfe von wasserlöslichen phenolischen Antioxidantien zu schützen. Dieser Schutz genügt aber den heutigen Anforderungen nicht.

Es wurde nun gefunden, dass ungefärbte und gefärbte Polyamidfasern durch eine Behandlung mit phenolischen wasserlöslichen Antioxidantien und UV-Absorbern besser geschützt werden können.

10 Die Erfindung betrifft daher ein Verfahren zur Verbesserung der thermischen und/oder photochemischen Stabilität von ungefärbten und gefärbten Polyamidfasern, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man die Fasern mit einem Mittel aus wässrigem Bad behandelt, welches (A) eine wasserlösliche Verbindung der Formel (1)



in welcher

15 A den Rest eines sterisch gehinderten Phenols der Benzolreihe,  
Y einen Rest der Formeln (2) oder (3)



30 worin

X und X' unabhängig voneinander Alkyl-, Oxaalkyl- oder Thiaalkyl-,

R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine gegebenenfalls substituierte Alkylgruppe und x, x' und y unabhängig voneinander je 0 oder 1 sind,

35 Z einen aliphatischen oder einen carbocyclischen aromatischen Rest, wobei letzterer höchstens zwei mono- oder bicyclische Kerne enthält,

W die Sulfogruppe und

m und n unabhängig voneinander 1 oder 2 bedeuten, und deren wasserlösliche Salze, und

(B) einen UV-Absorber enthält.

40 A in Formel (1) bedeutet beispielsweise einen Monohydroxyphenyl-Rest, in dem mindestens eine o-Stellung zur Hydroxylgruppe durch eine Alkyl-, Cycloalkyl- oder Aralkylgruppe substituiert ist und der gegebenenfalls noch weitere Substituenten trägt.

45 Alkylgruppen in o-Stellung zur Hydroxylgruppe von A können gerade oder verzweigt sein und 1-12, vorzugsweise 4-8 C-Atome enthalten. Bevorzugt sind dabei α-verzweigte Alkylgruppen. Es handelt sich dabei beispielsweise um die Methyl-, Aethyl-, iso-Propyl-, tert. Butyl-, iso-Amyl-, Octyl-, tert. Octyl- und Dodecylgruppe. Besonders bevorzugt ist dabei die tert. Butylgruppe.

Cycloalkylgruppen in o-Stellung zur Hydroxylgruppe von A enthalten 6-10, vorzugsweise 6-8 C-Atome. Beispiele dafür sind die Cyclohexyl-, Methylcyclohexyl- und Cyclooctylgruppe.

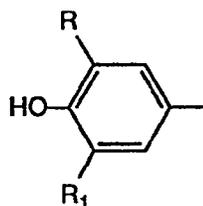
Aralkylgruppen in o-Stellung zur Hydroxylgruppe von A enthalten 7-10, vorzugsweise 8-9 C-Atome. Beispiele dafür sind die α-Methyl- und α,α-Dimethylbenzylgruppe.

50 Der Rest A kann daneben noch durch weitere, vorstehend definierte Alkyl-, Cycloalkyl- oder Aralkylgruppen substituiert sein, wobei diese bevorzugt in o'- oder p-Stellung zur Hydroxylgruppe stehen, soweit diese Stellungen nicht durch die Bindung an Y besetzt sind. Vorteilhaft ist weiterhin mindestens eine m-Stellung zur Hydroxylgruppe unsubstituiert, während die andere durch niedere Alkylgruppen, wie die Methylgruppe, substituiert sein kann.

55 Aus Gründen der leichten Zugänglichkeit und ihrer günstigen Stabilisierungswirkung sind Verbindungen der Formel (1) besonders bevorzugt, in denen A einen Rest der Formel (4)

5

(4)



10

in der

R und R<sub>1</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl oder tert. Butyl darstellen und die Summe der Kohlenstoffatome von R und R<sub>1</sub> mindestens 2 beträgt, bedeutet.

15

X und X' in Formeln (2) und (3) können geradkettig oder verzweigt sein und 1 bis 8, vorzugsweise 1 bis 5 C-Atome enthalten. Beispiele dafür sind der Methylen-, Äthylen-, Trimethylen-, Propylen-, 2-Thia-trimethylen- oder der 2-Oxapentamethylenrest.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen, bei denen in den Resten X und X' nicht zwei Heteroatome an das gleiche gesättigte, d.h. tetraedrische Kohlenstoffatom gebunden sind.

20

R<sub>2</sub> oder R<sub>3</sub> in Formeln (2) und (3) können als Alkylgruppe geradkettig oder verzweigt sein und 1 bis 18, vorzugsweise 1 bis 8 C-Atome enthalten. Beispiele dafür sind die Methyl-, Äthyl-, iso-Propyl-, Pentyl-, Octyl-, Dodecyl- und Octadecylgruppe.

Als substituierte Alkylgruppe bedeuten R<sub>2</sub> oder R<sub>3</sub> beispielsweise eine Hydroxyalkyl-, Alkoxyalkyl-, Aminoalkyl-, Alkylaminoalkyl- oder eine Dialkylaminoalkylgruppe mit insgesamt 2 bis 10, vorzugsweise 2 bis 5 C-Atomen. Beispiele dafür sind die β-Hydroxyäthyl-, β-Methoxyäthyl-, β-Aminoäthyl-, β,β'-Diäthylaminoäthyl- oder die β-Butylaminoäthylgruppe.

25

R<sub>2</sub> oder R<sub>3</sub> können auch eine Arylgruppe, bevorzugt die Phenylgruppe darstellen.

Dabei zeigen Verbindungen, in denen y in Formeln (2) und (3) Null bedeutet, im allgemeinen eine wesentlich bessere Stabilisierungswirkung als solche Verbindungen, in denen y Eins bedeutet.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (1), in denen Y einen Rest der Formel (5)

30

(5)



35

worin

R<sub>4</sub> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl und

X'' C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylen bedeuten, darstellt.

40

Z in Formel (1) bedeutet beispielsweise den Rest eines unsubstituierten oder durch Carboxylgruppen substituierten niederen Alkans mit mindestens zwei C-Atomen, den Rest eines unsubstituierten oder durch Chlor oder Brom, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-carbonylamino, Hydroxy, Carboxy, Phenyläthyl, Styryl, Phenyl, Phenoxy, Phenylthio, Phenylsulfonyl oder Acylamino substituierten Benzolkerns, wobei die Gruppe W direkt an diesen Benzolkern oder an einen monocyclischen Arylrest eines seiner Substituenten gebunden sein kann, oder es bedeutet den Naphthalin- oder Tetralinrest.

45

Als Rest eines niederen Alkans kann Z geradkettig oder verzweigt sein und 2 bis 5, vorzugsweise 2 C-Atome enthalten. Es handelt sich also beispielsweise um den Äthylen-, Propylen-, Trimethylen- oder Pentamethylenrest. Dieser Rest kann gegebenenfalls noch durch Carboxylgruppen substituiert sein. Ein Beispiel dafür ist der Carboxyäthylenrest.

50

Als Benzolrest kann Z in Formel (1) noch weiter substituiert sein. Es kann beispielsweise geradkettige oder verzweigte C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylreste aufweisen, z.B. durch die Methyl-, Äthyl- oder iso-Propylgruppe substituiert sein; dabei ist die Methylgruppe bevorzugt. C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxygruppen als Substituenten eines Benzolrestes Z sind beispielsweise die Methoxy-, Äthoxy- oder Butoxygruppe. Ist Z als Benzolrest durch eine Acylaminogruppe substituiert, so leitet sich dessen Acylrest insbesondere von einer C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-aliphatischen oder einer monocarbocyclischen aromatischen Carbonsäure ab. Beispiele sind der Rest der Essig-, Propion-, β-Methoxypropion-, Benzoe-, Aminobenzoe- oder Methylbenzoesäure. Beispiele für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-carbonylamino-gruppen als Substituenten eines Benzolrestes Z sind der Methoxy-, Äthoxy- oder Butoxy-carbonylamino-rest.

55

Enthält die Gruppe Z als Substituenten Phenyläthyl-, Styryl-, Phenyl-, Phenoxy-, Phenylthio- oder Phenylsulfonylgruppen, so können diese gegebenenfalls durch Chlor oder Brom, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppen, wie die Methyl- oder Äthylgruppe, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxygruppen, wie die Methoxygruppe, Acylaminogruppen, wie die Acetyl- oder Ben-

zoylaminogruppe oder Alkoxy-carbonylaminogruppen, wie die Methoxy- oder Aethoxycarbonylaminogruppe substituiert sein.

Gegebenenfalls können auch mehrere, gleiche oder verschiedene der oben genannten Substituenten des Benzolrestes Z oder seiner arylgruppenhaltigen Substituenten gleichzeitig vorhanden sein.

5 Als Naphthalinrest kann die Gruppe Z gegebenenfalls noch durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl- oder Alkoxygruppen, wie die Methyl- oder Methoxygruppe substituiert sein.

Dabei zeigen im allgemeinen Verbindungen der Formel (1), in denen der Rest Z Hydroxyl-, Amino-, Acylamino-, Alkoxy-carbonylamino- oder Styrylsubstituenten enthält, eine stärkere Verfärbung beim Belichten als Verbindungen, in denen Z frei von Substituenten oder andersartig substituiert ist.

10 Aus ökonomischen Gründen sind Verbindungen besonders bevorzugt, in denen Z den Aethylenrest, einen Phenyl-, Toluylen-, Chlorphenyl- oder Naphthylrest oder einen zweiwertigen Rest des Diphenyläthers, eines Methyl- oder eines Chlordiphenyläthers, beziehungsweise in bestimmten Applikationen Verbindungen, in denen Z einen dreiwertigen Rest des Benzols oder Naphthalins bedeutet. Dabei zeigen Verbindungen, in denen Z einen Phenyl- bzw. Diphenylätherrest bedeutet, besonders gute Lichtechtheit, während Verbindungen, in denen Z einen Naphthyl- bzw. Phenyläthylphenylrest bedeutet, ausgezeichnete Waschechtheiten aufweisen.

Die Sulfogruppe W in Formel (1) ist frei, kann aber auch vorzugsweise in Form ihrer Alkalisalze, Erdalkalisalze, des Ammoniumsalzes oder der Salze organischer Stickstoffbasen vorliegen. Wegen der Schwerlöslichkeit gewisser Calcium-, Strontium- und Bariumsalze in wasserhaltigen Medien sowie aus ökonomischen Gründen sind dabei Verbindungen der Formel (1) bevorzugt, in denen die Gruppe W in Form ihres Lithium-, Natrium-, Kalium-, Magnesium- oder Ammoniumsalzes oder als Ammoniumsalz einer organischen Stickstoffbase vorliegt, dessen Kation der Formel (6)

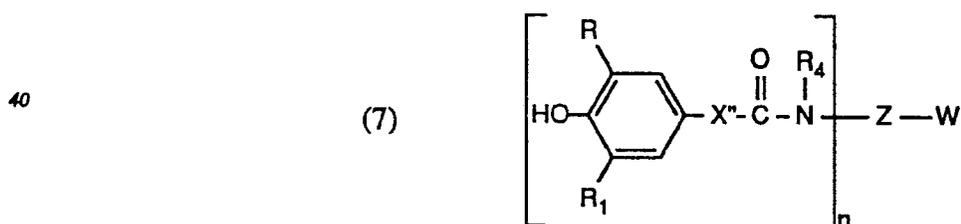


entspricht, worin

30 R', R'', R''', R'''' unabhängig voneinander Wasserstoff, einen C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl- oder β-Hydroxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylrest oder einen Cyclohexylrest bedeuten, wobei mindestens zwei dieser Reste miteinander ein carbo- oder heterocyclisches Ringsystem bilden können.

Beispiele für organische Stickstoffbasen, die mit der Gruppe W solche Ammoniumsalze bilden können, sind: Trimethylamin, Triäthylamin, Tryäthanolamin, Diäthanolamin, Aethanolamin, Cyclohexylamin, Dicyclohexylamin, Hexamethylenimin oder Morpholin.

35 Besonders günstig in ihrer Stabilisierungswirkung sind Verbindungen der Formel (7)



45 In dieser Formel bedeuten

R und R<sub>1</sub> unabhängig voneinander Methyl oder tert. Butyl,

R<sub>4</sub> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl,

X'' C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylen,

50 Z den Aethylenrest, einen zwei- oder dreiwertigen Rest des Benzols oder Naphthalins oder einen zweiwertigen Rest des Diphenyläthers,

W die Sulfogruppe und

n 1 oder 2.

Die Gruppe W kann in diesen Verbindungen frei oder auch in Form ihrer vorstehend definierten Salze vorliegen.

55 Unter den Verbindungen der Formel (7) sind diejenigen mit R = R<sub>1</sub> = Methyl ökonomisch besonders vorteilhaft, während diejenigen mit R = Methyl und R<sub>1</sub> = tert. Butyl und besonders diejenigen mit R = R<sub>1</sub> = tert. Butyl eine ausgezeichnete Alkalibeständigkeit besitzen.

Als Komponente (B) können beispielsweise alle jene UV-Absorber genannt werden, die z.B. in den US-A-2 777 828; 2 853 521; 3 259 627; 3 293 247; 3 382183; 3 403183; 3 423 360; 4127 586; 4 230 867; 4 511 596 und 4 698 064 beschrieben sind.

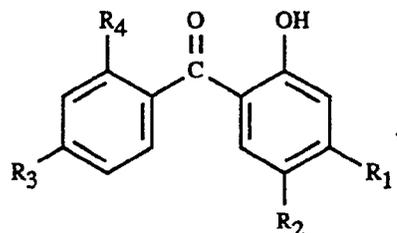
Bevorzugt eignen sich jedoch wasserlöslich gemachte UV-Absorber. Solche sind z.B. in den US-A-4 141 903, 4 230 867, 4 698 064 und 4 770 667 beschrieben.

Es können z.B. folgende Verbindungen eingesetzt werden:

a) 2-Hydroxybenzophenone der Formel (8)

10

(8)



15

worin

R<sub>1</sub> Wasserstoff, Hydroxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy oder Phenoxy,

20

R<sub>2</sub> Wasserstoff, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder Sulfo,

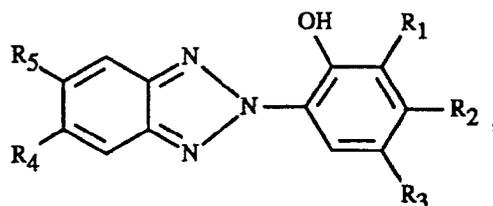
R<sub>3</sub> Wasserstoff, Hydroxy oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy und

R<sub>4</sub> Wasserstoff, Hydroxy oder Carboxy bedeuten,

b) 2-(2'-Hydroxyphenyl)-benzotriazole der Formel (9)

25

(9)



30

worin

R<sub>1</sub> Wasserstoff, Chlor, Sulfo, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl)-phenyl,

35

C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>-Phenylalkyl oder sulfoniertes C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>-Phenylalkyl,

R<sub>2</sub> Wasserstoff, Chlor, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Hydroxy oder Sulfo,

R<sub>3</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, Chlor, Sulfo, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Phenyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl)-phenyl,

C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>9</sub>-Akoxycarbonyl, Carboxyethyl, C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>-Phenylalkyl oder sulfoniertes C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>-Phenylalkyl,

R<sub>4</sub> Wasserstoff, Chlor, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>2</sub>-C<sub>9</sub>-Akoxycarbonyl, Carboxy oder

40

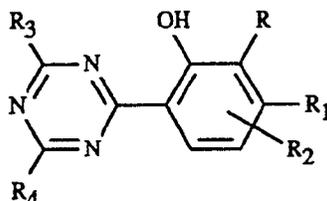
Sulfo und

R<sub>5</sub> Wasserstoff oder Chlor bedeuten,

c) 2-(2'-Hydroxyphenyl)-s-triazine der Formel (10)

45

(10)



50

worin R Wasserstoff, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>Alkyl oder Sulfo,

R<sub>1</sub> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy oder Hydroxy,

55

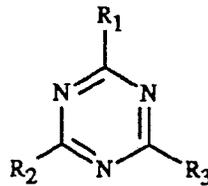
R<sub>2</sub> Wasserstoff oder Sulfo und R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> unabhängig voneinander C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl,

Phenyl oder durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl und/oder Hydroxy substituiertes Phenyl bedeuten, und

d) s-Triazinverbindungen der Formel (11)

5

(11)

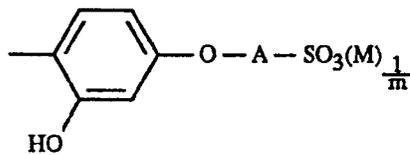


10

worin mindestens einer der Substituenten R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> ein Rest der Formel

15

(12)



20

ist, worin A C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylen oder 2-Hydroxytrimethylen und M Natrium, Kalium, Calcium, Magnesium, Ammonium oder Tetra-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylammonium und m 1 oder 2 bedeuten, und der übrige Substituent bzw. die übrigen Substituenten unabhängig voneinander C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, Phenyl, durch Sauerstoff, Schwefel, Imino oder C<sub>1</sub>-C<sub>11</sub>-Alkylimino an den Triazinylrest gebundenes C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, Phenyl oder einen Rest der Formel (12) sind, wie z.B. das Kaliumsalz der Verbindung der Formel (11), worin

25

R<sub>1</sub> Phenyl und

R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> je den Rest der Formel (12) bedeuten oder das Natriumsalz der Verbindung der Formel (11), worin R<sub>1</sub> p-Chlorphenyl und R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> je den Rest der Formel (12) bedeuten.

In den Formel (8) bis (12) bedeuten:

30

C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl z.B. Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl oder tert.-Butyl;

C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy z.B. Methoxy, Ethoxy, Propoxy oder n-Butoxy;

C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>-Alkoxy z.B. Methoxy, Ethoxy, Propoxy, n-Butoxy, Octyloxy, Dodecyloxy oder Tetradecyloxy;

C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl z.B. Ethyl, Amyl, tert-Octyl, n-Dodecyl und vorzugsweise Methyl, sec.-Butyl oder tert.-Butyl;

C<sub>2</sub>-C<sub>9</sub>-Alkoxy-carbonyl z.B. Ethoxy-carbonyl, n-Octoxy-carbonyl oder vorzugsweise Methoxy-carbonyl;

C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl z.B. Cyclopentyl oder Cyclohexyl;

35

(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl)-phenyl z.B. Methylphenyl, tert-Butylphenyl, tert-Amylphenyl oder tert-Octylphenyl;

C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>-Phenylalkyl z.B. Benzyl, α-Methylbenzyl oder vorzugsweise α,α-Dimethylbenzyl, und

C<sub>1</sub>-C<sub>11</sub> Alkylimino z.B. Methyl-, Ethyl-, Butyl-, Hexyl-, Octyl-, Decyl- oder Undecylimino.

Die Carboxy und Sulfogruppen können in freier Form oder in Salzform vorliegen, z.B. als Alkalimetall-, Erdalkalimetall-, Ammonium- oder Aminalsalze.

40

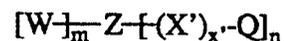
Die wasserlöslichen Verbindungen der Formel (1) sind bekannt, z.B. aus US-A-3 665 031 und können nach an sich bekannten Methoden hergestellt werden, z.B. durch Umsetzung von n Mol einer Verbindung der Formel (13)



mit einem Mol einer Verbindung der Formel (14)

45

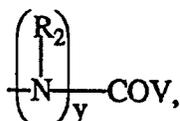
(14)



in welchen Formeln eines von

P und Q die Gruppe -NH-R<sub>3</sub>, das andere die Gruppe

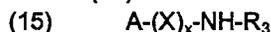
50



55

V im Falle von y = 1 die Gruppe -OAr, im Falle von y = 0 ein Chlor oder Bromatom oder eine reaktive Aminogruppe, wobei Ar ein aromatischer Rest der Benzol- oder Naphthalinreihe ist, unter Abspaltung von HV.

Beispiele für unter Formel (13) fallende, zur Herstellung der erfindungsgemässen wasserlöslichen Verbindungen geeignete Ausgangsprodukte der Formel (15)



worin

5 A, X, x und R<sub>3</sub> die vorstehend angegebene Bedeutung haben, sind:

4-Hydroxy-3,5-di-tert.butyl-anilin, 4-Hydroxy-3,5-di-tert.butyl-benzylamin,  $\gamma$ -(4-Hydroxy-3,5-di-tert.butyl-phenyl)-propylamin, 4-Hydroxy-3-tert.butyl-5-methyl-anilin, 4-Hydroxy-3,5-di-cyclohexyl-anilin, 4-Hydroxy-3,5-di-tert.amyl-anilin, 4-Hydroxy-3,5-di-cyclohexyl-benzylamin, 4-Hydroxy-3-methylcyclohexyl-5-methyl-anilin, 2-Hydroxy-3- $\alpha,\alpha$ -dimethylbenzyl-5-methyl-benzylamin, 4-Hydroxy-3,5-dibenzyl-anilin,  $\gamma$ -(4-Hydroxy-3,5-diben-  
10 zyl-phenyl)-propylamin, 2-Hydroxy-3-tert.butyl-5-dodecyl-anilin, 4-Hydroxy-3-tert.octyl-5-methyl-benzylamin, 4-Hydroxy-3,5-di-isopropyl-benzylamin, 4-Hydroxy-3-tert.butyl-6-methyl-benzylamin, 4-Hydroxy-3,5-di-tert.amyl-benzylamin, 2-Hydroxy-3,5-dimethyl-anilin und 2-Hydroxy-3-tert.butyl-5-methyl-benzylamin.

Beispiele für unter Formel (13) fallende Ausgangsprodukte der Formel (16)

15



20

worin

A, X, x, R<sub>2</sub>, y und V die vorstehend angegebene Bedeutung haben, sind:

$\beta$ -(4-Hydroxy-3,5-di-tert.butyl-phenyl)-propionsäurechlorid, 4-Hydroxy-3,5-di-tert.butyl-phenyl-acetylchlorid, 4-Hydroxy-3,5-di-tert.butyl-benzoylchlorid, 4-Hydroxy-3-tert.butyl-5-methyl-phenyl-acetylchlorid, 2-Hydroxy-  
25 3,5-dimethyl-benzoylchlorid, 2-Hydroxy-3-tert.butyl-5-methyl-benzoylchlorid, S-(4-Hydroxy-3-tert.butyl-5-methyl-benzyl)-thioglykolsäurechlorid, 4-Hydroxy-5-tert.butylphenyl-acetylchlorid,  $\beta$ -(4-Hydroxy-3,5-di-cyclohexyl-phenyl)-propionsäurebromid, (4-Hydroxy-3,5-di-cyclohexyl-phenyl)-acetylchlorid,  $\beta$ -(4-Hydroxy-3-benzyl-5-methyl-phenyl)-propionsäurechlorid, (4-Hydroxy-3-benzyl-5-methyl-phenyl)-acetylchlorid, 4-Hydroxy-3,5-di-isopropyl-phenyl-acetylchlorid, S-(4-Hydroxy-3,5-di-isopropyl-benzyl)-thioglykolsäurechlorid,  $\beta$ -[ $\omega$ (4-Hydroxy-3,5-di-  
30 tert.butyl-phenyl)-propyloxy]-propionsäurechlorid, [ $\omega$ (4-Hydroxy-3,5-di-tert.butyl-phenyl)-propyloxy]-acetylchlorid,  $\beta$ -Methyl- $\beta$ -(4-hydroxy-3,5-di-tert.butyl-phenyl)-propionsäurechlorid, 4-Hydroxy-3,5-di-tert.amyl-benzyloxy-acetylchlorid, und 4-Hydroxy-5-tert.butyl-3-äthyl-benzyloxy-acetylchlorid.

Beispiele für unter Formel (14) fallende Ausgangsprodukte der Formel (17)

35



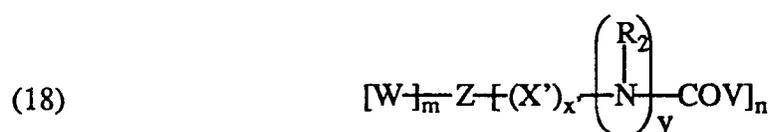
worin

40 W, m, Z, X', x', R<sub>3</sub> und n die vorstehend angegebene Bedeutung haben, sind:

2-Amino-benzolsulfonsäure, 3-Amino-benzolsulfonsäure, 4-Amino-benzolsulfonsäure, 5-Chlor-2-amino-benzolsulfonsäure, 5-Methyl-4-chlor-2-amino-benzolsulfonsäure, 2-Chlor-5-amino-benzolsulfonsäure, 4-Chlor-3-amino-benzolsulfonsäure, 5-Chlor-3-methyl-3-amino-benzolsulfonsäure, 2,5-Dichlor-4-amino-benzolsulfonsäure, 3-Brom-6-amino-benzolsulfonsäure, 3,4-Dichlor-6-amino-benzolsulfonsäure, 1-Amino-tetralin-4-sulfonsäure, 1-Aminobenzol-2,5-disulfonsäure, 1-Amino-benzol-2,4-disulfonsäure, 1,3-Diaminobenzol-4-sulfonsäure, 1,4-Diaminobenzol-2-sulfonsäure, 2-Amino-5-methyl-benzolsulfonsäure, 5-Amino-2,4-dimethyl-benzolsulfonsäure, 4-Amino-2-methyl-benzol-sulfonsäure, 3-Amino-5-isopropyl-2-methyl-benzolsulfonsäure, 2-Amino-4,5-dimethyl-benzolsulfonsäure, 2-Amino-4,5-dimethoxy-benzolsulfonsäure, 5-Amino-2-methyl-benzolsulfonsäure, 2-Amino-5-ethyl-benzolsulfonsäure, 1-Amino-naphthalin-3-sulfonsäure, 1-Amino-naphthalin-4-sulfonsäure, 1-Amino-naphthalin-5-sulfonsäure, 1-Amino-naphthalin-6-sulfonsäure, 1-Amino-naphthalin-7-sulfonsäure, 1-Amino-naphthalin-8-sulfonsäure, 2-Amino-naphthalin-1-sulfonsäure, 2-Amino-naphthalin-5-sulfonsäure, 2-Amino-naphthalin-6-sulfonsäure, 1-Amino-naphthalin-3,6-disulfonsäure, 1-Amino-naphthalin-3,8-disulfonsäure, 2-Amino-naphthalin-4,8-disulfonsäure, 1,4-Diamino-naphthalin-6-sulfonsäure, 3-Amino-4-methoxy-benzolsulfonsäure, 1-Amino-2-methoxy-naphthalin-6-sulfonsäure, 3-Amino-4-hydroxy-benzolsulfonsäure, 3-Amino-6-hydroxy-benzol-1,5-disulfonsäure, 2-Amino-5-hydroxy-naphthalin-7-sulfonsäure, 2-Acetamido-5-amino-benzolsulfonsäure, 2-Amino-5-(p-amino-benzoylamino)-benzolsulfonsäure, 2-Amino-naphthalin-5,7-disulfonsäure, 2-Amino-naphthalin-6,8-disulfonsäure, 2-Amino-5-benzamido-benzolsulfonsäure, 4,4'-Diamino-thiodiphenylether-2,2'-disulfonsäure, 2-Amino-4-carboxy-5-chlor-benzolsulfonsäure, 4-Amino-3-carboxy-benzolsulfon-

säure, 5-Amino-3-sulfo-salicylsäure, 2-(β-Phenylethyl)-5-amino-benzolsulfonsäure, 1,2-Bis-[4-Amino-2-sulfo-phenyl]-ethan, 4,4'-Diamino-stilben-2,2'-disulfonsäure, 4-Amino-stilben-2-sulfonsäure, 4,4'-Diamino-2'-methoxy-stilben-2-sulfonsäure, 4-Amino-diphenylether-3-sulfonsäure, 2-Amino-diphenylether-4-sulfonsäure, 2-Amino-2'-methyl-diphenylether-4-sulfonsäure, 2-Amino-4-chlor-4'-amyl-diphenylether-5-sulfonsäure, 2-Amino-4,4'-di-chlor-diphenylether-2'-sulfonsäure, 2-Amino-4'-methyl-diphenylsulfon-4-sulfosäure, 2,5-Diamino-2'-methyl-diphenylether-4-sulfonsäure, Benzidin-2,2'-disulfonsäure, 3,3'-Dimethyl-benzidin-6-sulfonsäure, Benzidin-2-sulfonsäure, 2'-Amino-diphenylsulfon-3-sulfonsäure, 5'-Amino-2'-methyl-diphenylsulfon-3-sulfonsäure, 2',5'-Diamino-4-methyldiphenylsulfon-3-sulfonsäure, 3'-Amino-4'-hydroxy-diphenylsulfon-3-sulfonsäure, 3,3'-Diamino-diphenylsulfon-4,4'-disulfonsäure, N-Ethyl-anilin-4-sulfonsäure, N-Methyl-2-naphthylamin-7-sulfonsäure, 2-Aminoethansulfonsäure, N-Methyl-, -Ethyl-, -Propyl-, -iso-Propyl-, -Amyl-, -Hexyl-, -Cyclohexyl-, -Octyl-, -Phenyl-, -Dodecyl- oder -Stearyl-2-amino-ethansulfonsäure, 2-Methyl-2-amino-ethansulfonsäure, ω-Amino-propan-sulfonsäure, ω-Amino-butansulfonsäure, ω-Amino-pentansulfonsäure, N-Methyl-γ-amino-propansulfonsäure, 1,2-Diamino-ethansulfonsäure, 2-Methylamino-propansulfonsäure und 2-Amino-2-carboxy-ethansulfonsäure.

Beispiele für unter Formel (14) fallende Ausgangsprodukte der Formel (18)



worin

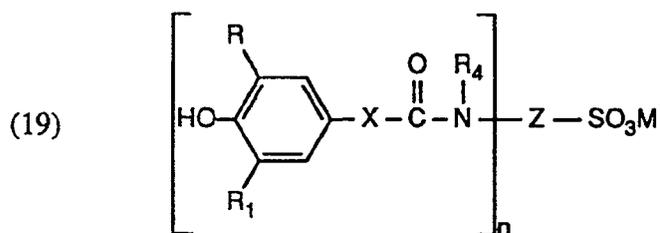
W, m, Z, X', x', R<sub>2</sub>, y, V und n die vorstehend angegebene Bedeutung haben, sind:

2-Sulfo-benzoylchlorid, 3-Sulfo-benzoylchlorid, 4-Sulfo-benzoylchlorid, 3,5-Disulfobenzoylchlorid, 3-Sulfo-phthaloylchlorid, 3,4-Disulfo-phthaloylchlorid, 4-Sulfo-phenyl-acetylchlorid, β-(4-Sulfo-phenyl)-propionsäurechlorid, 3-Sulfo-6-methyl-benzoylchlorid.

Die oben genannten Ausgangsprodukte sind zum Teil bekannt und können nach an sich bekannten Methoden hergestellt werden.

Die Herstellung der erfindungsgemäss verwendbaren Verbindungen der Formel (1) ist in der US-A-3 665 031 näher beschrieben.

Als erfindungsgemäss verwendbare Verbindungen der Formel (1) kommen z.B. Verbindungen der Formel



in Betracht, worin R, R<sub>1</sub>, R<sub>4</sub>, X und Z-SO<sub>3</sub>M die nachstehenden Bedeutungen annehmen.

5

10

15

20

25

30

35

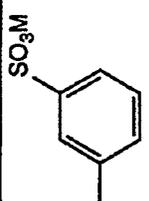
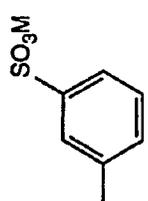
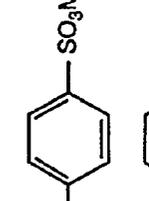
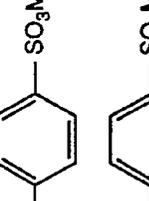
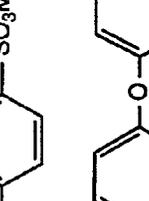
40

45

50

55

Tabelle 1:

Verbin- dung Nr.	R	R <sub>1</sub>	X	R <sub>4</sub>	Z-SO <sub>3</sub> M	M	m/n	Fp °C	λ <sub>max</sub> nm
1	tertC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	tertC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	H		H	1/1	>200	242
2	tertC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	tertC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	H		Na	1/1		242
3	tertC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	tertC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	H		H	1/1	190	254
4	tertC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	tertC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	H		Na	1/1		254
5	CH <sub>3</sub>	tertC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	H		H	1/1		254
6	tertC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	tertC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	H		H	1/1	>220	250

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle 1: (Fortsetzung)

Verbindung Nr.	R	R <sub>1</sub>	X	R <sub>4</sub>	Z-SO <sub>3</sub> M	M	m/n	Fp °C	λ <sub>max</sub> nm
7	tertC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	tertC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	H		Na	1/1		
8	tertC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	tertC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	H		H	1/1		
9	tertC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	tertC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	H		Na	1/1		
10	tertC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	tertC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	H		H	1/1	198	282
11	tertC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	tertC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	H		Na	1/1		
12	tertC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	tertC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	H		H	1/1	100	251

5

10

15

20

25

30

35

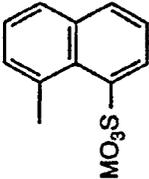
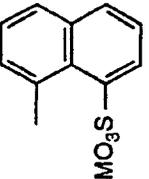
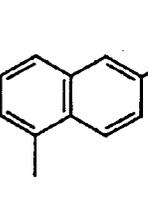
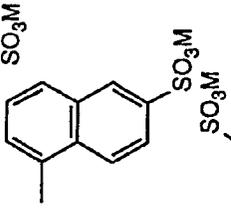
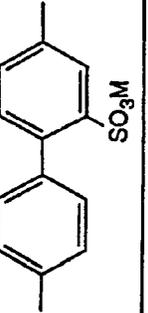
40

45

50

55

Tabelle 1: (Fortsetzung)

Verbin- dung Nr.	R	R <sub>1</sub>	X	R <sub>4</sub>	Z-SO <sub>3</sub> M	M	m/n	Fp °C	$\lambda_{\text{max}}$ nm
13	tertC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	tertC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	H		H	1/1	>200	298
14	tertC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	tertC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	H		Na	1/1		
15	tertC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	tertC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	H		H	1/1		280
16	tertC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	tertC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	H		Na	1/1		
17	(tertC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub>	(tertC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub>	(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	(H) <sub>2</sub>		H	2/2		260

5

10

15

20

25

30

35

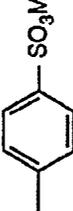
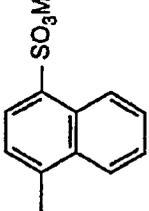
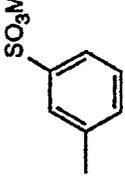
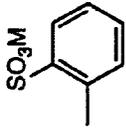
40

45

50

55

Tabelle 1: (Fortsetzung)

Verbin- dung Nr.	R	R <sub>1</sub>	X	R <sub>4</sub>	Z-SO <sub>3</sub> M	M	m/n	Fp °C	λ <sub>max</sub> nm
18	tertC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	tertC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -SO <sub>3</sub> M	H	1/1	224	276
19	tertC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	tertC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -SO <sub>3</sub> M	Na	1/1		
20	tertC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	tertC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	H		H	1/1		273
21	tertC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	tertC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	.	H		H	1/1		280
22	tertC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	tertC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	NH	H		Na	1/1		
23	tertC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	tertC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>2</sub>	H		H	1/1	>210- 220	
24	tertC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	tertC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>2</sub>	H		H	1/1	>250	
25	tertC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	tertC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	H		H	1/1	>180	

5

10

15

20

25

30

35

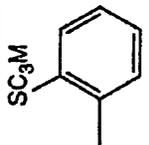
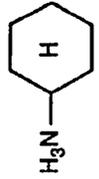
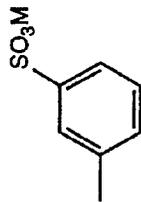
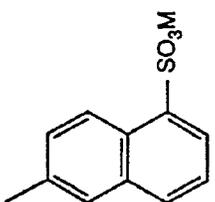
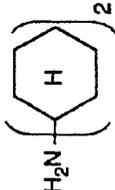
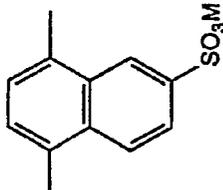
40

45

50

55

Tabelle 1: (Fortsetzung)

Verbin- dung Nr.	R	R <sub>1</sub>	X	R <sub>4</sub>	Z-SO <sub>3</sub> M	M	m/n	Fp °C	λ <sub>max</sub> nm
26	tertC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	tertC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	H			1/1	210	
27	tertC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	tertC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	NH	H		H	1/1		
28	tertC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	tertC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	NH	H			1/1		
29	tertC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	tertC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	H	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -SO <sub>3</sub> M	H	1/1	240	
30	(tertC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub>	(tertC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub>	(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	(H) <sub>2</sub>		H	1/2	192	

5

10

15

20

25

30

35

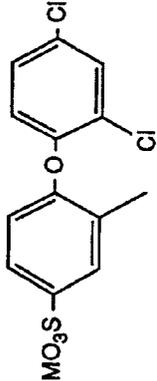
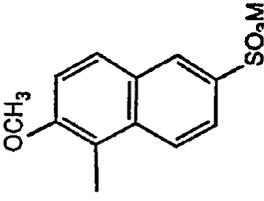
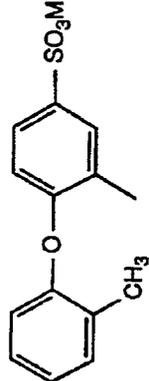
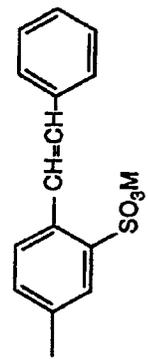
40

45

50

55

Tabelle 1: (Fortsetzung)

Verbin- dung Nr.	R	R <sub>1</sub>	X	R <sub>4</sub>	Z-SO <sub>3</sub> M	M	m/n	Fp °C	λ <sub>max</sub> nm
31	tertC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	tertC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	H		H	1/1	142	
32	tertC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	tertC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	H		H	1/1	185	
33	tertC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	tertC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	H		H	1/1		
34	tertC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	tertC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	H		H	1/1	>300	

5

10

15

20

25

30

35

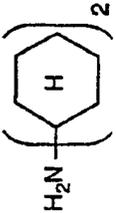
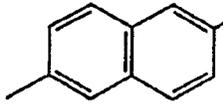
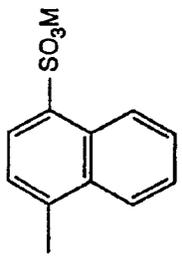
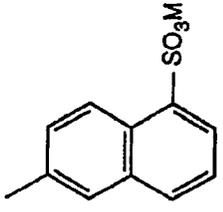
40

45

50

55

Tabelle 1: (Fortsetzung)

Verbin- dung Nr.	R	R <sub>1</sub>	X	R <sub>4</sub>	Z-SO <sub>3</sub> M	M	m/n	Fp °C	λ <sub>max</sub> nm
35	tertC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	tertC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	NH	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -SO <sub>3</sub> M	H	1/1		
36	tertC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	tertC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	NH	H	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -SO <sub>3</sub> M		1/1	153-155	
37	tertC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	tertC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	H		H	1/1	>250	
38	tertC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	tertC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	H		H	1/1	208	
39	tertC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	tertC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>2</sub>	H		H	1/1	>210	

5

10

15

20

25

30

35

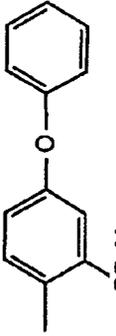
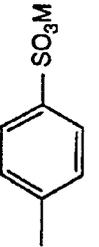
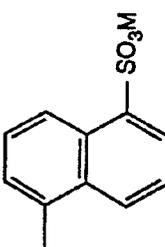
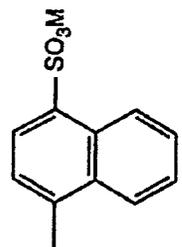
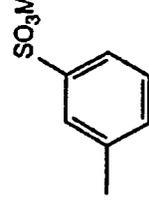
40

45

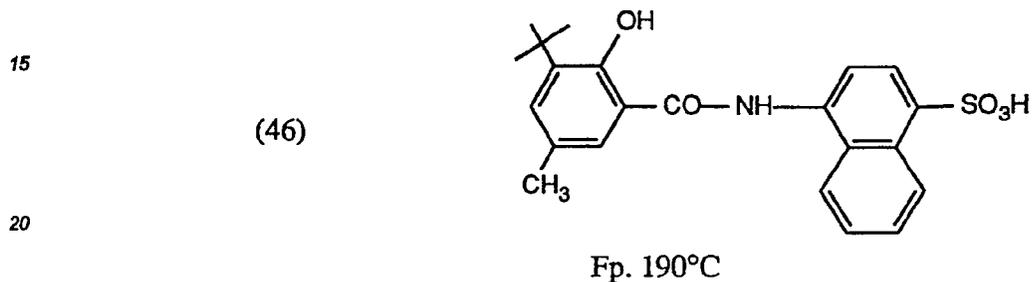
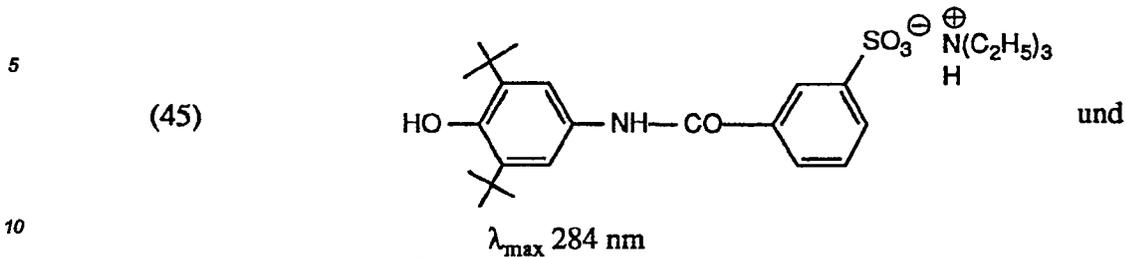
50

55

Tabelle 1: (Fortsetzung)

Verbin- dung Nr.	R	R <sub>1</sub>	X	R <sub>4</sub>	Z-SO <sub>3</sub> M	M	m/n	Fp °C	λ <sub>max</sub> nm
40	tertC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	tertC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	H		H	1/1	>200	
41	tertC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	tertC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		H	1/1	180	
42	tertC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	tertC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	H		H	1/1	204	
43	isoC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	isoC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	H		H	1/1	210	
44	tertC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	tertC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	-	H		Na	1/1		

sowie die Verbindungen der Formeln



25 Die Verbindungen der Formel (8) und (9) können nach an sich bekannten Verfahren, wie sie z.B. in der US-A-3 403 183 bzw. US-A-4127 586 beschrieben sind, hergestellt werden.

Die Verbindungen der Formel (10) können nach an sich bekannter Weise hergestellt werden, z.B. nach den in den US-A-3 259 627, 3 293 247, 3 423 360 und 4 698 064 beschriebenen Verfahren.

Die Verbindungen der Formel (11) können nach an sich bekannten Verfahren, wie sie z.B. in US-A-3 444 164 oder EP-A-165 608 beschrieben sind, hergestellt werden.

30 Die im erfindungsgemässen Verfahren zur Anwendung gelangenden Mittel enthalten die Komponenten (A) und (B) in einer Menge von 0,01 bis 10, vorzugsweise 0,2 bis 2 Gew.-% in einem Gewichtsverhältnis (A):(B) von 95:5 bis 5:95, vorzugsweise 60:40 bis 40:60, stets auf das zu färbende Material berechnet.

Die Applikation kann vor, während oder nach dem Färben, nach einem Auszieh- oder Kontinuierverfahren erfolgen. Die Applikation während dem Färben ist bevorzugt.

35 Beim Ausziehverfahren kann das Flottenverhältnis innerhalb eines weiten Bereiches gewählt werden, z.B. 1:3 bis 1:200, vorzugsweise 1:10 bis 1:40. Man arbeitet zweckmässig bei einer Temperatur von 20 bis 120°C, vorzugsweise 40 bis 100°C.

40 Beim Kontinuierverfahren beträgt der Flottenauftrag zweckmässig 40-700, vorzugsweise 40-500 Gew.-%. Das Fasermaterial wird dann einem Hitzebehandlungsprozess unterworfen, um die applizierten Farbstoffe und die Antioxidantien zu fixieren. Dieses Fixieren kann auch nach der Kalt-Verweil-Methode erfolgen.

Die Hitzebehandlung erfolgt vorzugsweise durch ein Dämpfverfahren unter Behandlung in einem Dämpfer mit gegebenenfalls überhitztem Dampf bei einer Temperatur von 98 bis 105°C während z.B. 1-7, vorzugsweise 1-5 Minuten. Die Fixierung der Farbstoffe gemäss dem Kaltverweilverfahren kann durch Lagerung der imprägnierten und vorzugsweise aufgerollten Ware bei Raumtemperatur (15 bis 30°C) z.B. während 3 bis 24 Stunden erfolgen, wobei die Kaltverweilzeit bekanntlich vom Farbstoff abhängig ist.

45 Nach Beendigung des Färbeprozesses bzw. der Fixierung werden die hergestellten Färbungen auf übliche Weise gewaschen und getrocknet.

Man erhält nach der vorliegenden Erfindung ungefärbte und gefärbte Fasermaterialien mit guter thermischer und/oder photochemischer Stabilität.

50 Als die erfindungsgemäss zu stabilisierenden Färbungen kommen solche in Betracht, die durch Dispersions-, Säure- oder Metallkomplexfarbstoffe, besonders Azo-, 1:2-Metall-komplexfarbstoffe, z.B. 1:2-Chrom-, 1:2-Kobaltkomplexfarbstoffe oder Cu-Komplexfarbstoffe erzeugt werden.

Beispiele für solche Farbstoffe sind in Colour Index, 3. Auflage, 1971, Band 4, beschrieben

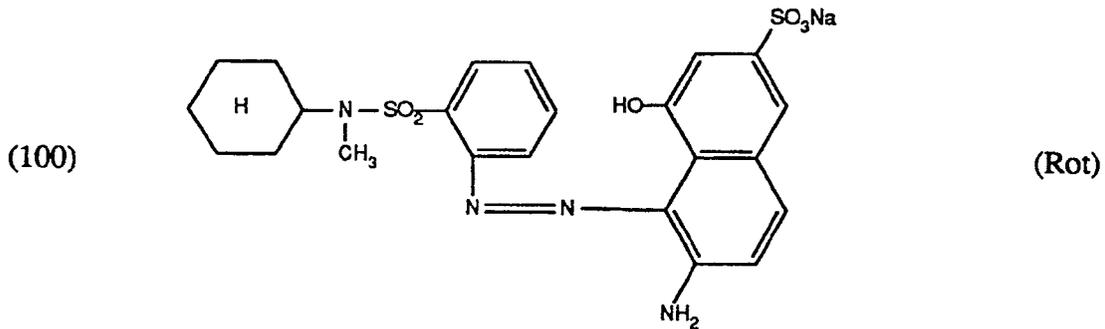
55 Unter Polyamidmaterial wird synthetisches Polyamid, wie z.B. Polyamid-6, Polyamid-6,6 oder Polyamid-12, sowie modifiziertes Polyamid, z.B. basisch anfärbbares Polyamid verstanden. Neben den reinen Polyamidfasern kommen vor allem auch Fasermischungen aus Polyurethan und Polyamid in Betracht, so z.B. Trikotmaterial aus Polyamid/Polyurethan im Mischungsverhältnis 70:30. Grundsätzlich kann das reine oder gemischte Polyamidmaterial in den verschiedensten Verarbeitungsformen vorliegen, wie z.B. als Faser, Garn,

Gewebe, Gewirke, Vlies oder Flomaterial.

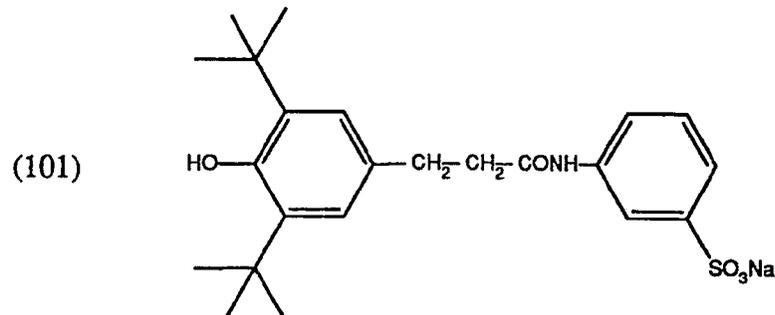
Vor allem Färbungen auf Polyamidmaterial, das Licht und/oder Witze ausgesetzt wird und z.B. als Teppiche oder Autopolsterstoff vorliegt, eignet sich besonders gut dazu, nach dem vorliegenden Verfahren behandelt zu werden.

Die folgenden Beispiele veranschaulichen die Erfindung. Teile bedeuten Gewichtsteile und Prozente Gewichtsprozente.

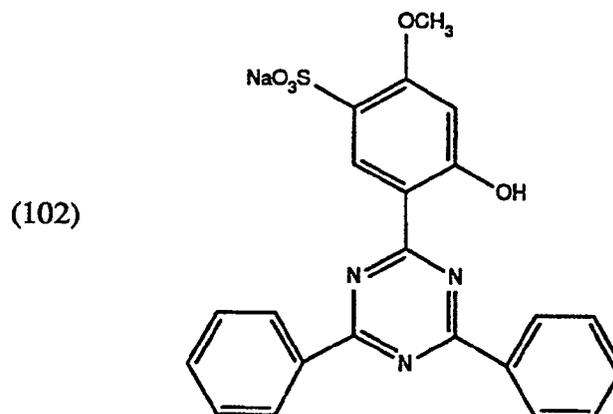
Beispiel 1: Es werden 3 Muster von je 10 g einer PA-6-Maschenware z.B. in einem Zeltex-Vistracolor Färbeapparat bei einem Flottenverhältnis von 1:30 gefärbt. Dazu werden 3 Flotten bereitet, die 0,5 g/l Mononatriumphosphat und 1,5 g/l Dinatrium-phosphat (= pH 7) und 0,2 % des Farbstoffes der Formel



gelöst enthalten. Die Flotte (1) erhält keinen weiteren Zusatz, die Flotte (2) dagegen 1 % der Verbindung der Formel



und die Flotte (3) 1 % der Verbindung (101) und zusätzlich 1% der Verbindung der Formel (102), stets auf das zu färbende Material berechnet.



Man beginnt bei 40°C mit dem Färben, verweilt 10 Minuten bei dieser Temperatur und erhitzt in 30 Minuten auf 95°C. Nach einer Färbezeit von 20 Minuten bei 95°C gibt man in jeder Flotte 2 % Essigsäure (80 %) hinzu

und färbt noch 30 Minuten. Sodann kühlt man auf 70°C ab, spült, zentrifugiert und trocknet die Muster bei 80°C.

Die Färbungen werden auf ihre Lichtechtheiten nach SN-ISO 105-BO2 (Xenon) und DIN 75202 (Fakra) geprüft. Zur Untersuchung der photochemischen Stabilität des Fasermaterials werden Muster 216 Stunden lang nach DIN 75202 belichtet und nach SN 198.461 auf ihre Reißfestigkeit und Dehnung geprüft.

5

**Ergebnisse:**

10

Färbung	Lichteinheit		*Reißfestigkeit/Dehnung nach 216 h FAKRA
	XENON	FAKRA 72 h	
1	6-7	1-2	13,4/38,4 %
2	6-7	3-4	65,6/63,3 %
3	7	3-4	74,8/83,8 %

15

\*unbelichtete Färbungen als Standard

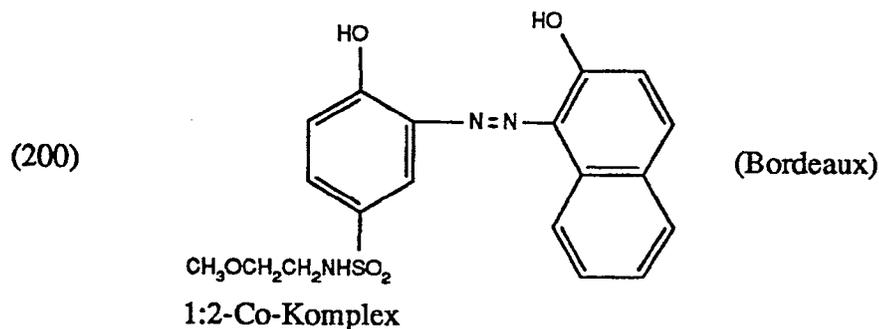
20

Aus diesen Ergebnissen ist ersichtlich, dass die Verbindungen (101) und (102) der Färbung sowohl einen fotochemischen als auch thermischen Schutz verleiht.

Beispiel 2: Es werden drei Färbungen (4), (5) und (6) wie im Beispiel 1 beschrieben angefertigt mit dem Unterschied, dass folgender 1:2 Metallkomplexfarbstoff der Formel (200)

25

30



35

verwendet wird.

40

Die Prüfung erbrachte folgendes Ergebnis:

45

Färbung	Lichteinheit		*Reißfestigkeit/Dehnung nach 216 h FAKRA
	XENON	FAKRA 72 h	
4	7	2	15,8/39,6 %
5	7	3-4	56,8/72,8 %
6	7	4	75,7/83,8 %

50

\*unbelichtete Färbungen als Standard

Es ist ersichtlich, dass die Verwendung der Verbindungen (101) und (102) eine Verbesserung der fotochemischen Stabilität erbringt.

55

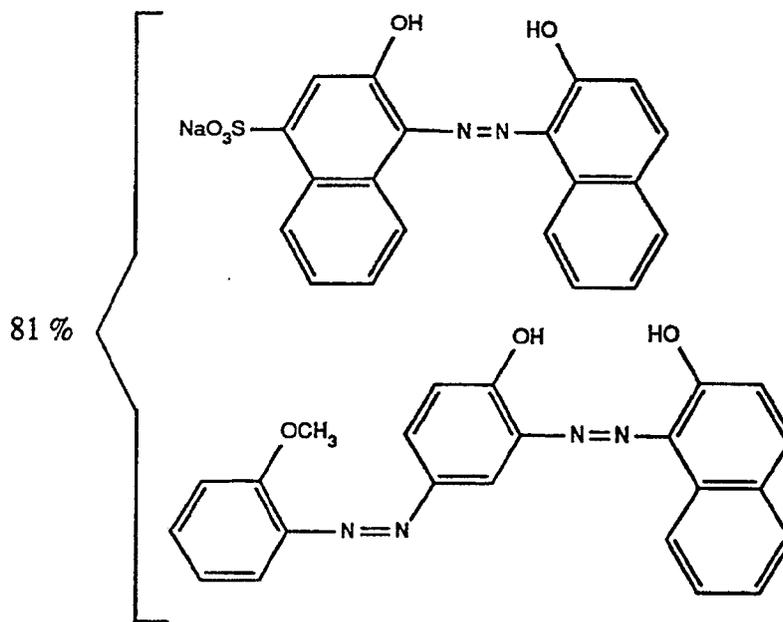
Beispiel 3: Es werden 2 Muster von je 10 g einer PA-Maschenware z.B. in einem @Zeltex-Vistracolor Färbeparat bei einem Flottenverhältnis von 1:30 gefärbt. Dazu werden 2 Färbeflotten, die 0,5 g/l Mononatriumphosphat und 1,5 g/l Dinatriumphosphat (= pH 7) und 0,04 % des Farbstoffes aus

5

10

15

20

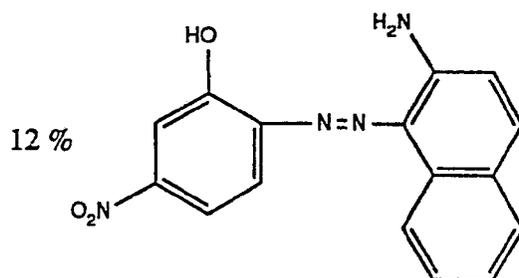


81 %

1:2 Cr-Komplex

25

30



12 %

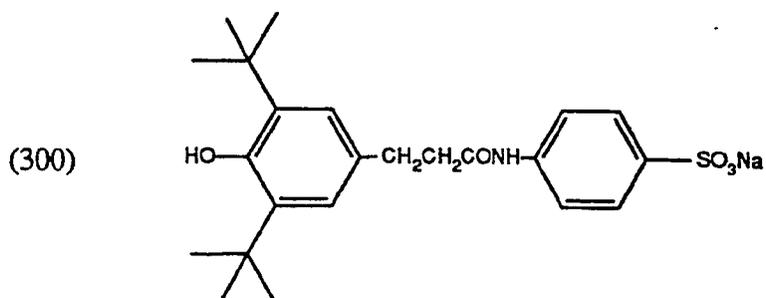
35

1:2 Co-Komplex und  
7 % tensidische Substanzen,  
0,002 % des Farbstoffes der Formel (200)  
sowie 1 % der Verbindung

40

45

50



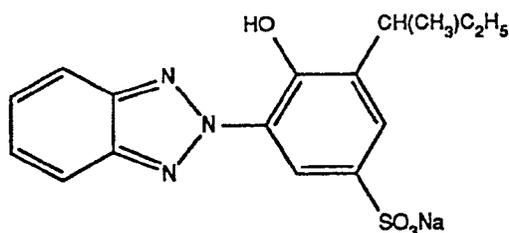
enthalten, verwendet.

Die Färbeflotte 2 enthält zusätzlich noch 1 % der Verbindung der Formel

55

5

(301)



10

Es wird wie in Beispiel 1 beschrieben, gefärbt und getestet. Die Ergebnisse können der folgenden Tabelle entnommen werden.

15

Färbung	Lichteinheit		*Reissfestigkeit/Dehnung nach 216 h FAKRA
	XENON	FAKRA 72 h	
1	7-8	3+	56,3/70,5 %
2	7-8	4	70,9/82,7 %

20

\*unbehandelte Muster sind Standard

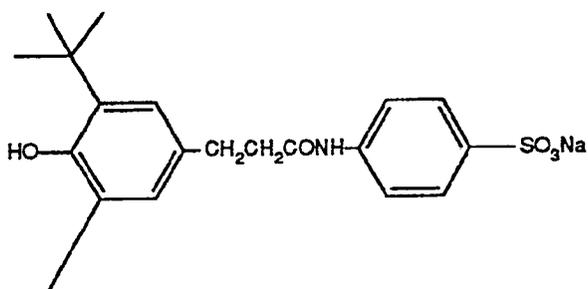
25

Beispiel 4: Drei 20 g Muster eines PA66-Autoteppichs (ca. 850 g/qm; Flor-/Gesamtdicke = 5,5/7 mm) werden in einem Bomben-Färbeapparat z.B. einem Labomat® (Firma Mathis), bei einem Flottenverhältnis von 1:20 (wie in Beispiel 3 beschrieben) gefärbt.

Die Flotte 1 enthält keinen weiteren Zusatz. Flotte 2 enthält 1 % der Verbindung der Formel

30

(400)



35

40

während zu Flotte 31 % der Verbindung (400) und 0,75 % der Verbindung (102) gegeben werden. Alle Verbindungen werden auf das Gewicht des Teppichmusters berechnet und in gelöster Form der Färbeflotte zugegeben.

Der Färbeprozess wird wie im Beispiel 1 beschrieben vorgenommen.

45

Die fertigen Färbungen werden einerseits zur Bestimmung ihrer Lichteinheit nach DIN 75.202 (= Fakra) belichtet, andererseits in Mustern von 4,5x12 cm 360 h nach DM 75.202 für die Scheuerprüfung nach Martindale (SN 198.529) belichtet.

Die erhaltenen Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengefasst:

50

Färbung	LICHTTECHTHEIT		SCHEUERTEST nach MARTINDALE	
	FAKRA 144 h	FAKRA 288 h	Gewichtsverlust	Dickenverlust
1.	1	1	24 %	45 %
2.	2-3	1-2	8,4 %	24 %
3.	3	2-3	5,3 %	17 %

55

Die Ergebnisse zeigen, dass die Teppichfärbung mit der Verbindung (400) deutlich stabilisiert wird, und durch Kombination mit dem UV-Absorber aber nochmals verbessert werden kann.

**Beispiel 5:** Drei 10 g Muster eines Polyamid 66/Lycra®-Trikot (80:20) werden mit 0,2 % Farbstoff (100) wie in Beispiel 1 vermerkt, gefärbt. Der Flotte 1 wird kein weiterer Zusatz gegeben. Die Flotte 2 wird mit 1 % der Verbindung (300) in gelöster Form versetzt, die Flotte 3 mit 1 % der Verbindung (300) und 0,75 % der Verbindung (102).

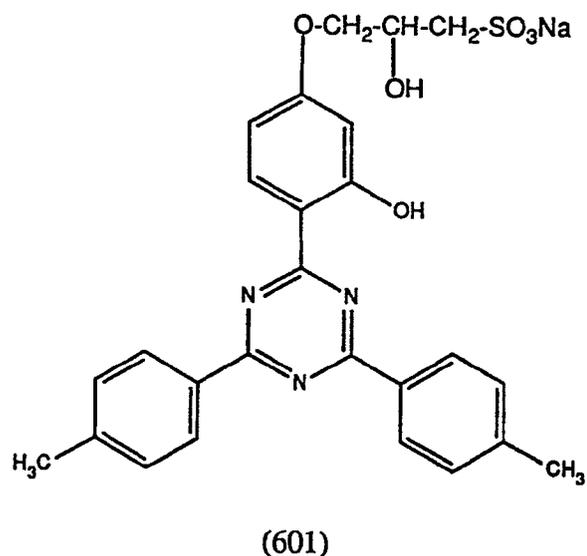
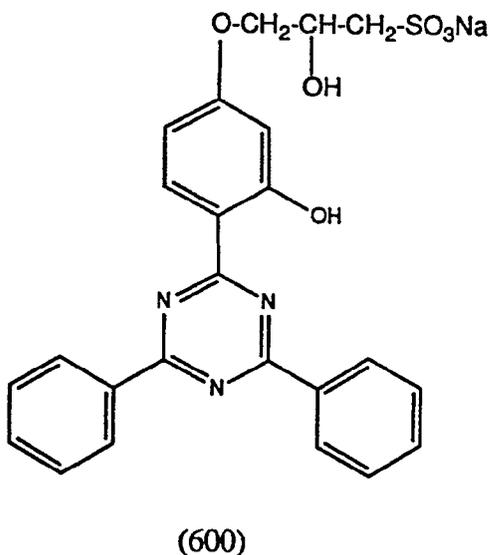
Die Lichtechtheit und photochemische Stabilität der Färbungen wird ebenfalls, wie im Beispiel 1 beschrieben, bestimmt. Es wurden folgende Ergebnisse erhalten:

FÄRBUNG	LICHTECHTHEIT	REISSFESTIGKEIT / DEHNUNG
	FAKRA 72 h	nach Belichtung nach Fakra 144 h
1.	1-2	5,6 / 29,2 %
2.	2	46,0 / 59,4 %
3.	3	60,9 / 75,8 %

Diesen Resultaten kann entnommen werden, dass die Verwendung der Verbindungen (300) eine Verbesserung der fotochemischen Stabilität bewirkt, die durch Kombination mit Verbindung (102) nochmals verbessert wird.

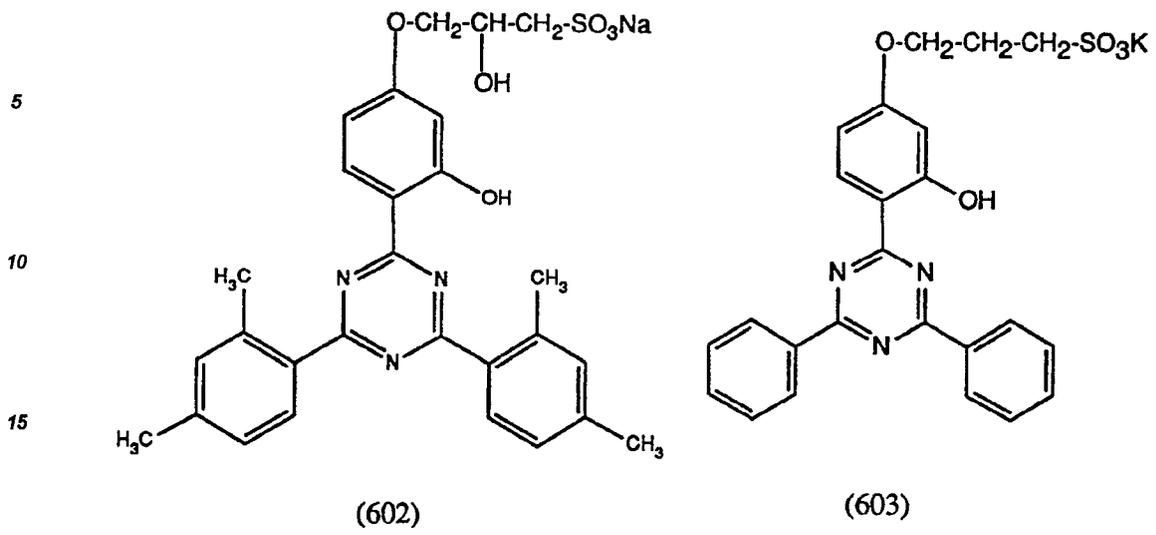
**Beispiele 6-10:** Es werden 6 Muster à 10 g eines PA 6-Trikots gemäss Beispiel 3 gefärbt und nach den im Beispiel 1 vermerkten Verfahren, aber unter Zusatz nachfolgender UV-Absorber gefärbt, fertiggestellt und nach SN-ISO 105-BO2 (Xenon) und DIN 75.202 (Fakra) auf Lichtechtheiten untersucht.

Es werden folgende Verbindungen in den in der Tabelle angegebenen Mengen eingesetzt:

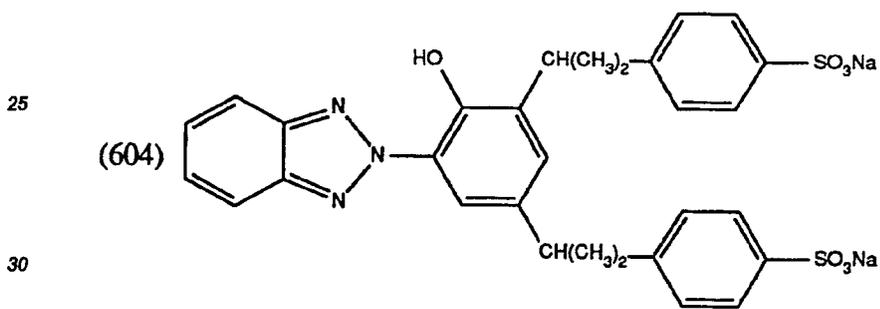


50

55



20



35

Die Ergebnisse der Lichtechtheitsbewertungen können folgender Tabelle entnommen werden.

40

45

50

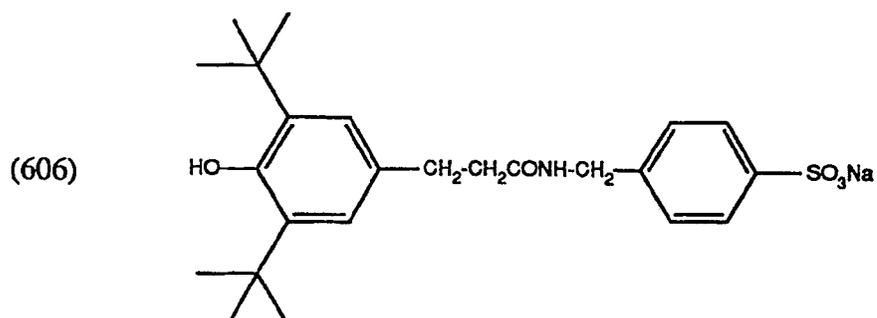
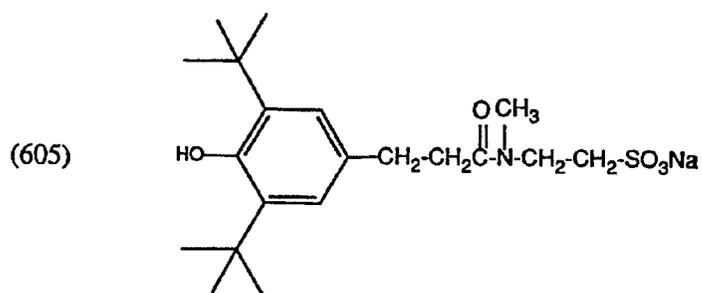
55

60

Muster Nr.	Zusatz zur Färbung	LICHTTECHTHEITEN		
		Xenon	Fakra 144 h	Fakra 216 h
0	kein Zusatz	6-7	1 H	1 H
1	+ 1 % Verbindung (300)	6-7	3-4	2-3
2	+ 1 % Verbindung (300) + 0,75 % Verbindung (600)	7	4-5	4
3	+ 1 % Verbindung (300) + 0,75 % Verbindung (601)	7	4	3-4
4	+ 1 % Verbindung (300) + 0,75 % Verbindung (602)	7	4-5	4
5	+ 1 % Verbindung (300) + 0,75 % Verbindung (603)	7	4-5	4
6	+ 1 % Verbindung (300) + 0,75 % Verbindung (604)	7	4	3

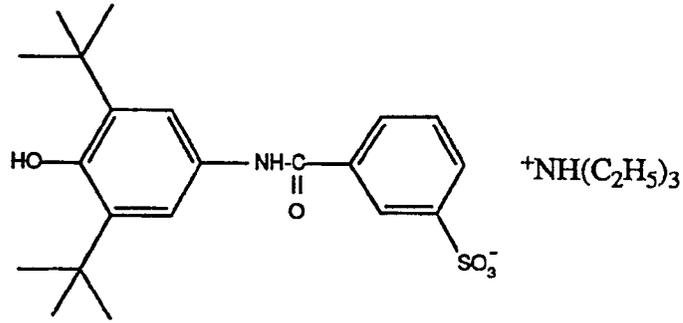
Es ist ersichtlich, dass die zusätzliche Verwendung der Verbindungen der Formeln (600) bis (604) zu einer Verbesserung der Heisslichtechtheiten führt.

Beispiele 11-15: Es werden 12 Muster à 10 g eines PA06-Trikots wie in den Beispielen 6-10 vermerkt, gefärbt und getestet, wobei aber die in der Tabelle angegebenen Verbindungen in den genannten Mengen eingesetzt werden.



5

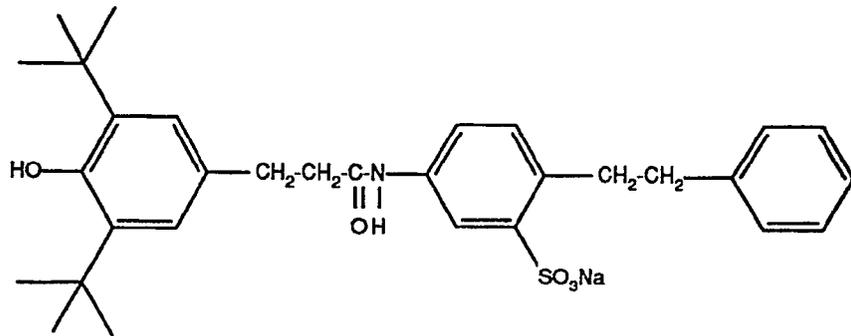
(607)



10

15

(608)



20

25

30

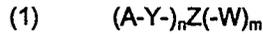
Färbung Nr.	Zusatz zur Färbung	LICHTECHTHEITEN		
		Xenon	Fakra 144 h	Fakra 216 h
1	kein Zusatz	6-7	1 H	1 H
2	+ 0,75 % Verbindung (600)	7	2	1-2
3	+ 1,00 % Verbindung (400)	7	2-3	2
4	+ 1,00 % + 0,75 % Verb. (400)+(600)	7	4	3
5	+ 1,00 % Verbindung (605)	7	2-3	1-2
6	+ 1,00 % + 0,75 % Verb. (605)+(600)	7	3-4	2-3
7	+ 1,00 % Verbindung (606)	7	3-4	3
8	+ 1,00 % + 0,75 % Verb. (606)+(600)	7	4	3-4
9	+ 1,00 % Verbindung (607)	7	4	3-4
10	+ 1,00 % + 0,75 % Verb. (607)+(600)	7	4-5	4
11	+ 1,00 % Verbindung (608)	7	3-4	2-3
12	+ 1,00 % + 0,75 % Verb. (608)+(600)	7	4-5	4

55

Aus diesen Resultaten ist ersichtlich, dass die Kombination der phenolischen Antioxidantien mit UV-Absorb-  
 bern, z.B. der Formel (600), stets zu einer Verbesserung der Heisslichtechtheiten führt.

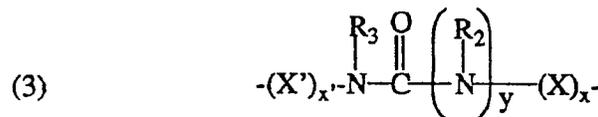
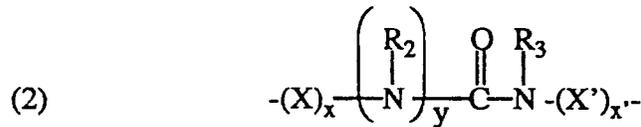
5 **Patentansprüche**

1. Verfahren zur Verbesserung der thermischen und/oder photochemischen Stabilität von ungefärbten und  
 gefärbten Polyamidfasern, dadurch gekennzeichnet, dass man die Fasern mit einem Mittel aus wässrigem  
 Bad behandelt, welches  
 10 (A) eine Verbindung der Formel



in welcher

A den Rest eines sterisch gehinderten Phenols der Benzolreihe,  
 Y einen Rest der Formeln (2) oder (3)



worin

X und X' unabhängig voneinander Alkylen, Oxaalkylen oder Thiaalkylen,

30 R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine gegebenenfalls substituierte Alkylgruppe und  
 x, x' und y unabhängig voneinander je 0 oder 1 sind,

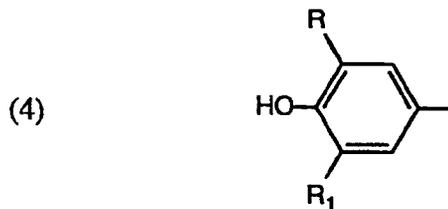
Z einen aliphatischen oder einen carbocyclischen aromatischen Rest, wobei letzterer höchstens zwei  
 mono- oder bicyclische Kerne enthält,

W die Sulfogruppe und

35 m und n unabhängig voneinander 1 oder 2 bedeuten, und deren wasserlösliche Salze, und

(B) einen UV-Absorber enthält.

2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Komponente (A) eine Verbindung  
 der Formel (1) verwendet, worin A einen Monohydroxyphenyl-Rest bedeutet, in dem mindestens eine o-  
 40 Stellung zur Hydroxylgruppe durch Alkyl mit 1-12 C-Atomen, Cycloalkyl mit 6-10 C-Atomen oder Aralkyl  
 mit 7-10 C-Atomen substituiert ist und der gegebenenfalls noch weitere Substituenten trägt.
3. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass man als Komponente (A)  
 eine Verbindung der Formel (1) verwendet, worin A einen Rest der Formel (4)
- 45



55 in der

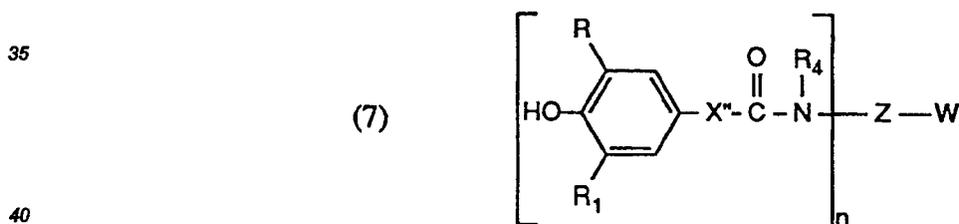
R und R<sub>1</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl oder tert. Butyl darstellen und die Summe der Koh-  
 lenstoffatome von R und R<sub>1</sub> mindestens 2 beträgt, bedeutet.

4. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3, worin in den Verbindungen der Formeln (2) und (3) X und X' geradkettiges oder verzweigtes Alkylen mit 1-8 C-Atomen bedeuten.
5. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4, worin in den Verbindungen der Formeln (2) und (3) R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> geradkettiges oder verzweigtes C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl bedeuten.
6. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 und 4, worin in den Verbindungen der Formeln (2) und (3) R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> Hydroxyalkyl, Alkoxyalkyl, Aminoalkyl, Alkylaminoalkyl oder Dialkylaminoalkyl je mit insgesamt 2-10 C-Atomen oder Phenyl bedeuten.
7. Verfahren gemäss Anspruch 1, worin in Formel (1) Y einen Rest der Formel (5)



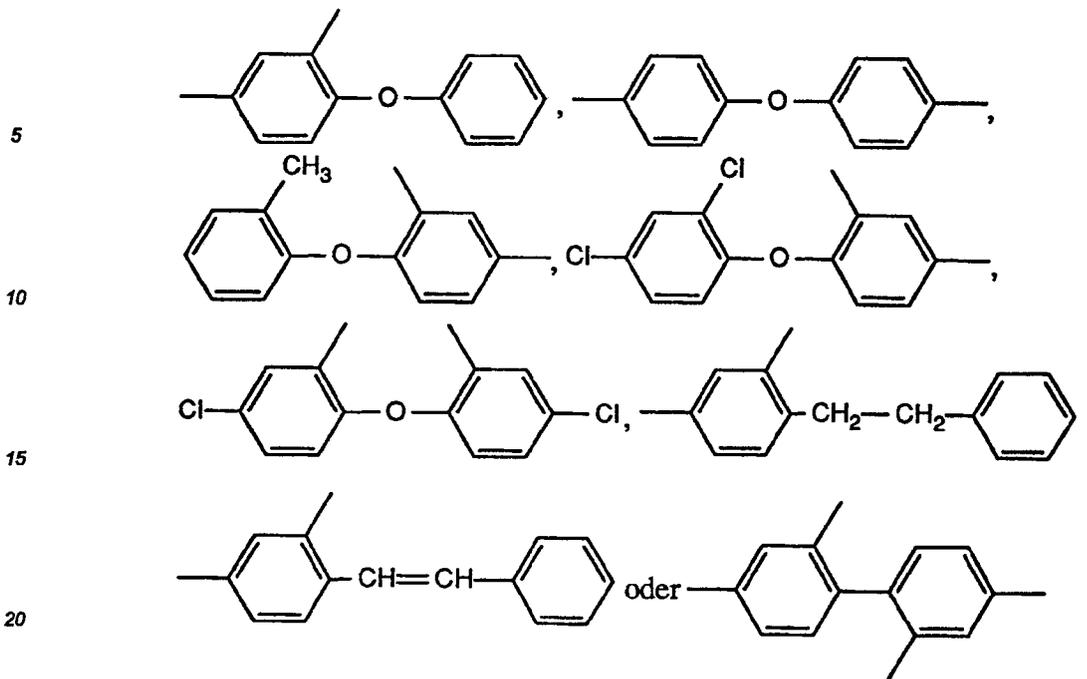
darstellt, worin  
R<sub>4</sub> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl und  
X'' C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylen bedeuten.

8. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass Z in Formel (1) den Rest eines unsubstituierten oder durch Carboxylgruppen substituierten Alkans mit mindestens 2 C-Atomen, den Rest eines unsubstituierten oder durch Chlor oder Brom, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-carbonylamino, Hydroxy, Carboxy, Phenylethyl, Styryl, Phenyl, Phenoxy, Phenylthio, Phenylsulfonyl oder Acylamino substituierten Benzolkernes, wobei die Gruppe W direkt an diesen Benzolkern oder an einen monocyclischen Arylrest eines seiner Substituenten gebunden sein kann, oder es den Naphthalin- oder Tetralinrest bedeutet.
9. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Komponente (A) eine Verbindung der Formel (7)



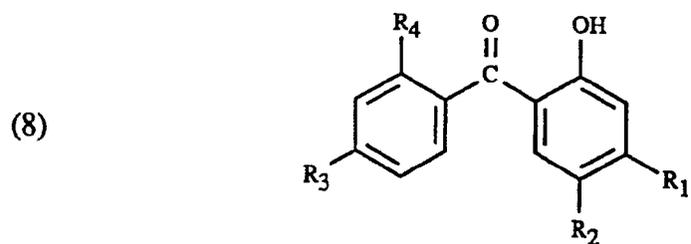
verwendet, worin  
R und R<sub>1</sub> unabhängig voneinander Methyl oder tert. Butyl,  
R<sub>4</sub> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl,  
X'' C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylen,  
Z den Aethylenrest, einen zwei- oder dreiwertigen Rest des Benzols oder Naphthalins oder einen zweiwertigen Rest des Diphenyläthers,  
W die Sulfogruppe und  
n 1 oder 2 bedeuten.

10. Verfahren gemäss Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass man als Komponente (A) eine Verbindung der Formel (7) verwendet, worin R und R<sub>1</sub> tert.-Butyl, X'' Methylen oder Ethylen, R<sub>4</sub> Wasserstoff, Methyl oder Ethyl und Z Ethylen, o-, m- oder p-Phenylen, 1,4-Naphthylen, 1,8-Naphthylen, 2-Methoxy-1,6-Naphthylen, 1,5-Naphthylen, 2,5-Naphthylen, 2,6-Naphthylen, 1,4,6-Naphthalintriyl oder die Reste



worin die Sulfogruppe W in Form ihrer Alkali- oder Ammoniumsalze vorliegt.

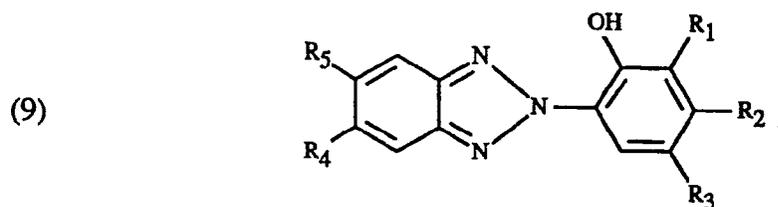
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass man als Komponente (B) ein 2-Hydroxybenzophenon der Formel



verwendet, worin

R<sub>1</sub> Wasserstoff, Hydroxy, C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>-Alkoxy oder Phenoxy,  
 R<sub>2</sub> Wasserstoff, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder Sulfo,  
 R<sub>3</sub> Wasserstoff, Hydroxy oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy und  
 R<sub>4</sub> Wasserstoff, Hydroxy oder Carboxy bedeuten.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass man als Komponente (B) ein 2-(2'-Hydroxyphenyl)-benzotriazol der Formel

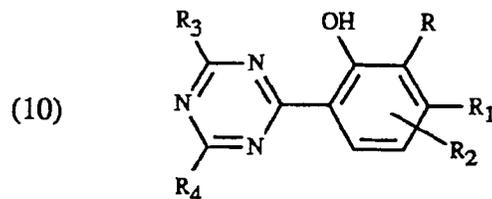


verwendet, worin

R<sub>1</sub> Wasserstoff, Chlor, Sulfo, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl)-phenyl, C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>-Phenylalkyl oder sulfoniertes C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>-Phenylalkyl,

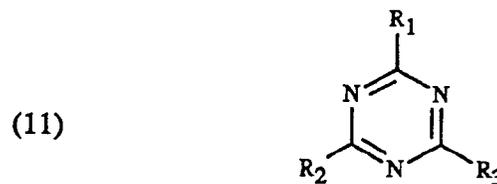
$R_2$  Wasserstoff, Chlor,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy, Hydroxy oder Sulfo,  
 $R_3$   $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl, Chlor, Sulfo,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy, Phenyl, ( $C_1$ - $C_6$ -Alkyl)-phenyl,  $C_5$ - $C_6$ -Cycloalkyl,  $C_2$ - $C_9$ -Alkoxy-  
 carbonyl, Carboxyethyl,  $C_7$ - $C_9$ -Phenylalkyl oder sulfoniertes  $C_7$ - $C_9$ -Phenylalkyl,  
 $R_4$  Wasserstoff, Chlor,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_2$ - $C_9$ -Alkoxy,  $C_2$ - $C_9$ -Alkoxy-carbonyl, Carboxy oder Sulfo und  
 $R_5$  Wasserstoff oder Chlor bedeuten.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass man als Komponente (B) ein 2-(2'-Hydroxyphenyl)-s-Triazin der Formel

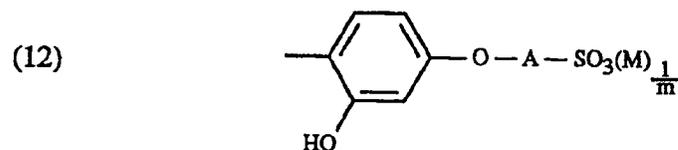


verwendet, worin R Wasserstoff, Halogen,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder Sulfo,  
 $R_1$  Wasserstoff,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy oder Hydroxy,  
 $R_2$  Wasserstoff oder Sulfo und  $R_3$  und  $R_4$  unabhängig voneinander  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy,  $C_5$ - $C_6$ -Cycloalkyl, Phenyl oder durch  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl und/oder Hydroxy substituiertes Phenyl bedeuten.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass man als Komponente (B) eine s-Triazinverbindung der Formel



verwendet, worin mindestens einer der Substituenten  $R_1$ ,  $R_2$  und  $R_3$  ein Rest der Formel



ist, worin A  $C_3$ - $C_4$ -Alkylen oder 2-Hydroxytrimethylen und M Natrium, Kalium, Calcium, Magnesium, Ammonium oder Tetra- $C_1$ - $C_4$ -alkylammonium und m 1 oder 2 ist, und der übrige Substituent bzw. die übrigen Substituenten unabhängig voneinander  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl, Phenyl, durch Sauerstoff, Schwefel, Imino oder  $C_1$ - $C_{11}$ -Alkylimino an den Triazinylrest gebundenes  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl, Phenyl oder einen Rest der Formel (12) sind.

15. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass man das Mittel nach einem Auszieh- oder Kontinuerverfahren auf die Fasern aufzieht.

16. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 15, zur Verbesserung der thermischen und/oder photochemischen Stabilität von mit Dispersions-, Säure- oder Metalkomplex-farbstoffen gefärbten Polyamidfasern.

17. Die gemäss dem Verfahren nach Anspruch 1 behandelten ungefärbten und gefärbten Polyamidfasern.



Europäisches  
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 91 81 0388

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X	CH-A- 13 164 (GEIGY)(1967) * Ganz, insbes. Seite 6, Zeile 28 *	1-11	D 06 M 13/432
Y	---	1	D 06 M 13/342
Y	BE-A- 643 898 (CIBA) * Ganz * US-A-3 259 627 (Kat. D) -----	1	
			RECHERCHIERTER SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			D 06 M C 07 C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 12-08-1991	Prüfer HELLEMANS W. J. R.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument ..... & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P0403)