

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 1 602 779 A1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
**07.12.2005 Patentblatt 2005/49**

(21) Anmeldenummer: **04013229.2**

(22) Anmeldetag: **04.06.2004**

(51) Int Cl.7: **D06P 3/24**, D06P 1/62,  
D06P 1/64, D06P 1/667,  
D06P 5/02, D06M 13/50,  
D06M 13/10

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR  
HU IE IT LI LU MC NL PL PT RO SE SI SK TR**  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
**AL HR LT LV MK**

(71) Anmelder: **CLARIANT INTERNATIONAL LTD.**  
**4132 Muttenz 1 (CH)**

(72) Erfinder: **Die Erfindernennung liegt noch nicht  
vor**

(54) **Kupferkomplexe als Lichtstabilisatoren für Textilien**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft organische Kupferkomplexe auf Basis von Bisazomethinen, die bei der Färbung von Textilien, insbesondere von ungefärbtem Polyamid, als Lichtstabilisatoren dem Färbebad zu-

gesetzt werden und dabei viel weniger Kupfer im Färbabwasser verursachen als bisher verwendete Substanzen.

**EP 1 602 779 A1**

## Beschreibung

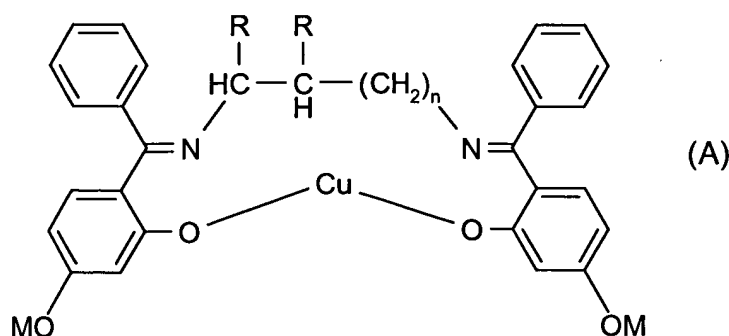
**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft organische Kupferkomplexe auf Basis von Bisazomethinen, die bei der Färbung von Textilien, insbesondere von ungefärbtem Polyamid, als Lichtstabilisatoren dem Färbebad zugesetzt werden und dabei viel weniger Kupfer im Färbeabwasser zurücklassen als bisher verwendete Substanzen.

**[0002]** Die Verwendung von Kupfersalzen zur Verbesserung der Lichtecheit von Textilien ist seit langem bekannt. So wird beispielsweise in EP 0 245 204 A1 ein Verfahren zur fotochemischen Stabilisierung von ungefärbtem und gefärbtem Polyamidfasermaterial oder dessen Mischungen mit anderen Fasermaterialien offenbart, wobei das Fasermaterial mit einer Mischung aus einem organischen Kupferkomplex, einem Lichtschutzmittel und gegebenenfalls einem Antioxidans behandelt wird.

**[0003]** Die bisher bekannten und auch in EP 0 245 204 A1 verwendeten organischen Kupferkomplexe weisen jedoch den gravierenden technischen Nachteil auf, dass in den Färbebädern zuviel Kupfer verbleibt und somit das Abwasser belastet wird. Folglich besteht immer noch ein Bedarf an umweltverträglicheren Lichtstabilisatoren für Textilien.

**[0004]** Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass gewisse, zu den oben erwähnten Verbindungen strukturähnliche Kupferkomplexe, die beim Färben von Textilien als Lichtstabilisatoren zugesetzt werden, eine deutlich geringere Menge an Kupfer im Färbebad hinterlassen und somit vom ökologischen Gesichtspunkt her viel umweltträglicher sind.

**[0005]** Gegenstand der vorliegenden Anmeldung sind somit Verbindungen der Formel (A)



worin

n 0, 1, 2, 3 oder 4 bedeutet,

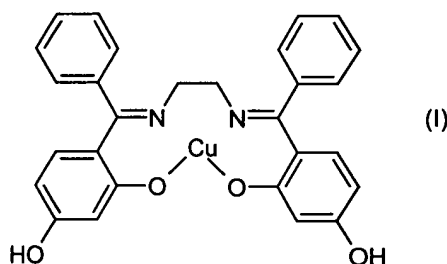
M H oder C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl ist, und

R H bedeutet oder worin beide R's zusammen mit den C-Atomen, an die sie gebunden sind, einen aromatischen oder aliphatischen Ring mit 6 C-Atomen bilden.

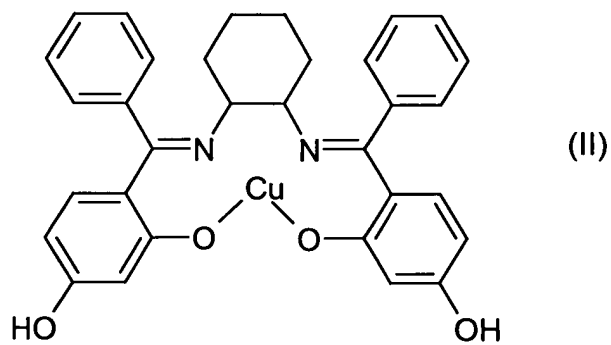
**[0006]** Geeignet sind auch Verbindungen, worin n 0 oder 1, vorzugsweise 0 ist, und M H oder Methyl ist.

**[0007]** Besonders gut verwendbar sind Verbindungen worin n 0, M H oder Methyl, und R H bedeutet oder worin beide R's zusammen mit den C-Atomen, an die sie gebunden sind, einen aliphatischen Ring mit 6 C-Atomen bilden.

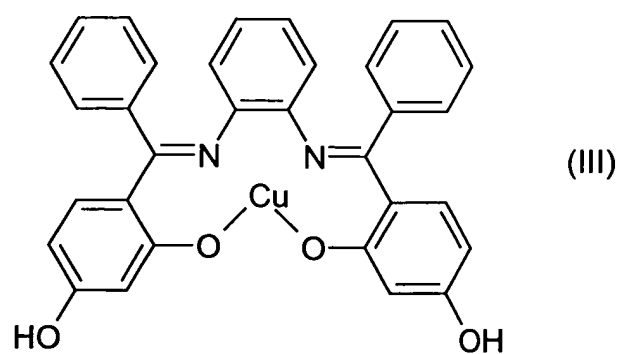
**[0008]** Ganz besonders gut ist die Verbindung der Formel (I)



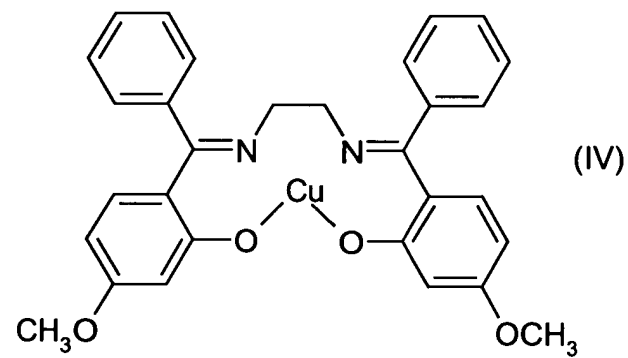
**[0009]** Ebenfalls sehr gute Eigenschaften zeigen die Verbindungen der Formel (II)



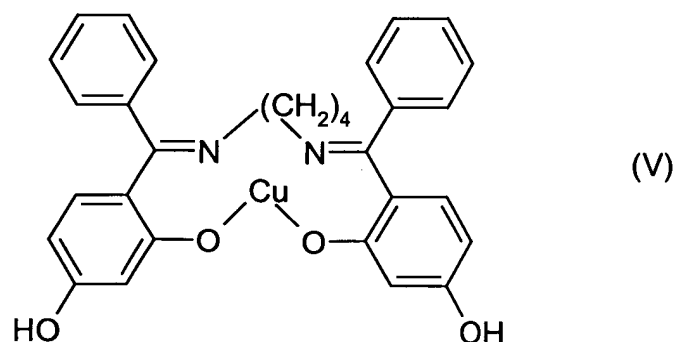
oder der Formel (III)



oder der Formel (IV)



oder der Formel (V)



**[0010]** In den obigen Formeln können auch die Wasserstoffatome in den beiden -OH-Gruppen durch Methyl ersetzt sein, wie beispielsweise in Formel (IV).

**[0011]** Die vorliegenden Verbindungen lassen sich dadurch herstellen dass 2,4-Dihydroxybenzophenon oder 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon mit einem C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyldiamin, 1,2-Diaminocyclohexan oder mit o-Phenylendiamin umgesetzt werden und anschliessend mit einem Kupfersalz weiterreagiert werden.

**[0012]** Vorzugsweise werden 2,4-Dihydroxybenzophenon und Ethylendiamin als Ausgangssubstanzen eingesetzt.

**[0013]** Die erfindungsgemässen Kupferverbindungen werden geeigneterweise in Form von wässrigen Dispersionen eingesetzt, wobei die Konzentration an Wirksubstanz im Bereich von 2 bis 30, vorzugsweise von 5 bis 15 Gew.% liegt. Die Dispersionen werden durch Mahlen in Gegenwart üblicher Dispergiermittel erhalten.

**[0014]** Die genannten Verbindungen oder die erwähnten Dispersionen eignen sich hervorragend als lichtstabilisierender Zusatz zu den Textilfärbebädern, insbesondere für Fasern oder Gewebe aus ungefärbtem Polyamid, wobei das Abwasser viel weniger stark mit Kupfer belastet wird als mit anderen handelsüblichen Lichtstabilisatoren für Polyamid, was angesichts der Umweltproblematik einen wichtigen technischen Vorteil darstellt.

**[0015]** Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit die Verwendung der beschriebenen Verbindungen oder von Dispersionen enthaltend diese Verbindungen als lichtstabilisierender Zusatz zu den Färbebädern für Textilien. Besonders für ungefärbtes Polyamid bringt diese Anwendung deutliche Verbesserungen zum Stand der Technik.

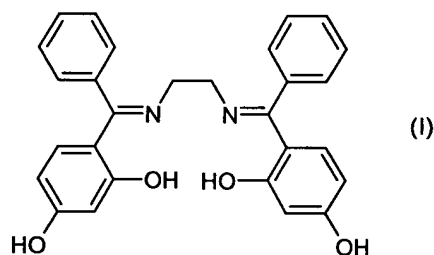
**[0016]** Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung in nichteinschränkender Art und Weise erläutern.

### Beispiele

#### Herstellung:

##### Beispiel 1:

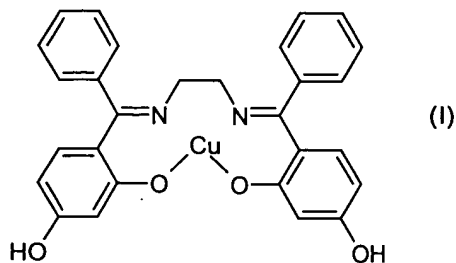
**[0017]** In einem 750 ml Sulfierkolben werden 67.55 g 2,4-Dihydroxybenzophenon und 6.1 g Kaliumcarbonat in 80 ml Diethylenglycol gemischt. Diese Suspension wird auf 80°C aufgeheizt, wobei sich das 2,4-Dihydroxybenzophenon vollständig löst. Bei 80°C werden innerhalb von ca. 10 Minuten 9.03 g Ethylendiamin zugegossen. Nach ca. 30 Minuten beginnt die Schiffsche Base auszufallen. Nach 2 Stunden bei 80 °C werden 150 ml Wasser zugegeben, das Medium wird auf Raumtemperatur abgekühlt, der gelbe Niederschlag abgenutscht und mit 200 ml Wasser gewaschen. Der Presskuchen wird bei 60°C im Vakuum getrocknet. Erhalten werden 52 g eines gelben Pulvers mit folgender Struktur:



**[0018]** Dieses Produkt wird bei 100°C in 450 ml Dimethylformamid gelöst. Zu dieser Lösung gibt man innerhalb von

# EP 1 602 779 A1

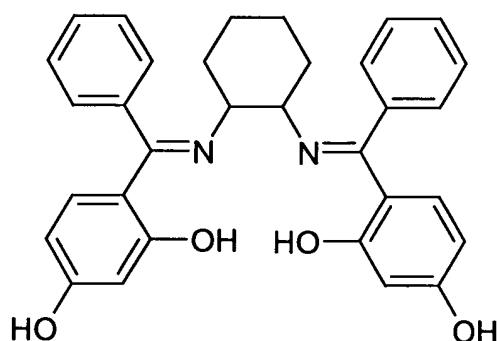
10 Minuten eine Lösung, bestehend aus 28.60 g Kupfersulfat Pentahydrat, 64 ml Ammoniaklösung (25%) und 125 ml Wasser. Nach ca. 10 Minuten fällt ein rosafarbener Feststoff aus. Nach 2 Stunden unter Rückfluss wird auf Raumtemperatur abgekühlt, der Niederschlag filtriert, und mit 200 ml Wasser nachgewaschen. Der Presskuchen wird bei 60°C im Vakuum getrocknet. Erhalten werden 47 g eines rosa-violetten Pulvers der Formel (I):



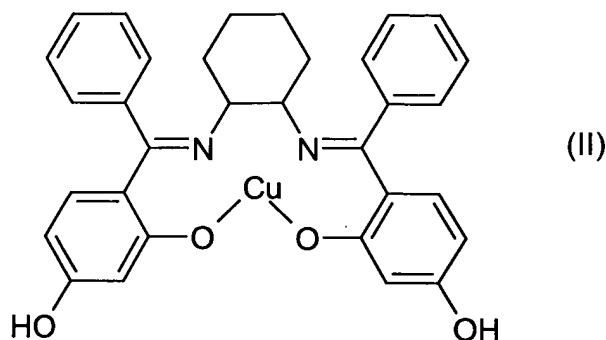
| Mikroanalyse: |       |       |
|---------------|-------|-------|
|               | Soll  | Ist   |
| C             | 65.5% | 65.3% |
| H             | 4.3%  | 4.4%  |
| N             | 5.4%  | 5.3%  |
| O             | 12.5% | 12.6% |
| Cu            | 12.3% | 12.4% |

## Beispiel 2:

**[0019]** In einem 750 ml Sulfierkolben werden 67.55 g 2,4-Dihydroxybenzophenon und 6.1 g Kaliumcarbonat in 80 ml Diethylenglycol gemischt. Diese Suspension wird auf 80°C aufgeheizt, wobei sich das 2,4-Dihydroxybenzophenon vollständig löst. Bei 80°C werden innerhalb von ca. 10 Minuten 17.0 g 1,2-Diaminocyclohexan zugetropft. Nach ca. 30 Minuten beginnt die Schiffsche Base auszufallen. Nach 2 weiteren Stunden bei 80 °C werden 150 ml Wasser zugegeben, das Medium wird auf Raumtemperatur abgekühlt, der gelbe Niederschlag abgenutscht und mit 200 ml Wasser gewaschen. Der Presskuchen wird bei 60°C im Vakuum getrocknet. Erhalten werden 52 g eines gelben Pulvers folgender Struktur:



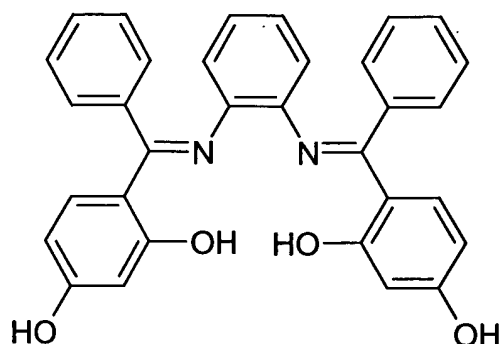
**[0020]** Dieses Produkt wird bei 100°C in 500 ml Dimethylformamid gelöst. Zu dieser Lösung gibt man innerhalb von 10 Minuten eine Lösung, bestehend aus 25.60 g Kupfersulfat Pentahydrat, 60 ml Ammoniaklösung (25%) und 125 Wasser. Nach ca. 10 Minuten beginnt ein dunkelgrüner Feststoff auszufallen. Nach 2 Stunden Erhitzen unter Rückfluss wird auf Raumtemperatur abgekühlt, der Niederschlag filtriert, und mit 200 ml Wasser nachgewaschen. Der Presskuchen wird bei 60°C im Vakuum getrocknet. Erhalten werden 49 g eines dunkelgrünen Pulvers der Formel (II):



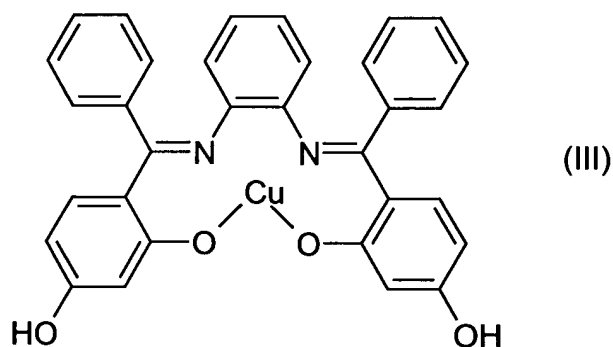
| Mikroanalyse: |       |        |
|---------------|-------|--------|
|               | Soll  | Ist    |
| C             | 67.7% | 67.3 % |
| H             | 4.9%  | 5.1%   |
| N             | 4.9%  | 5.0%   |
| O             | 11.3% | 11.4%  |
| Cu            | 11.1% | 11.2%  |

### Beispiel 3:

**[0021]** In einem 750 ml Sulfierkolben werden 67.55 g 2,4-Dihydroxybenzophenon und 6.1 g Kaliumcarbonat in 80 ml Diethylenglycol gemischt. Diese Suspension wird auf 80°C aufgeheizt, wobei sich das 2,4-Dihydroxybenzophenon vollständig löst. Bei 80°C werden innerhalb von ca. 10 Minuten eine Lösung, bestehend aus 16.2 g o-Phenylendiamin in 100 ml Diäthylenglycol zugegeben. Nach ca. 15 Minuten beginnt die Schiffsche Base auszufallen. Nach 2 weiteren Stunden bei 80 °C werden 250 ml Wasser zugegeben, das Medium wird auf Raumtemperatur abgekühlt, der gelbe Niederschlag abgenutscht und mit 400 ml Wasser gewaschen. Der Presskuchen wird bei 60°C im Vakuum getrocknet. Erhalten werden 61 g eines gelben Pulvers mit folgender Struktur:



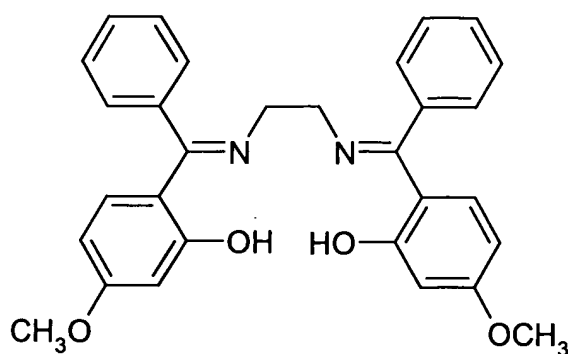
**[0022]** Dieses Produkt wird bei 100°C in 500 ml Dimethylformamid gelöst. Zu dieser Lösung gibt man innerhalb von 10 Minuten eine Lösung, bestehend aus 30.4 g Kupfersulfat Pentahydrat, 66 ml Ammoniaklösung (25%) und 125 ml Wasser. Nach ca. 10 Minuten beginnt ein dunkelgrüner Feststoff auszufallen. Nach 2 weiteren Stunden unter Rückfluss wird auf Raumtemperatur abgekühlt, der Niederschlag filtriert, und mit 200 ml Wasser nachgewaschen. Der Presskuchen wird bei 60°C im Vakuum getrocknet. Erhalten werden 59 g eines dunkelgrünen Pulvers der Formel (III):



| Mikroanalyse: |       |       |
|---------------|-------|-------|
|               | Soll  | Ist   |
| C             | 68.5% | 68.3% |
| H             | 3.9%  | 4.0%  |
| N             | 5.0%  | 5.1%  |
| O             | 11.4% | 11.3% |
| Cu            | 11.2% | 11.3% |

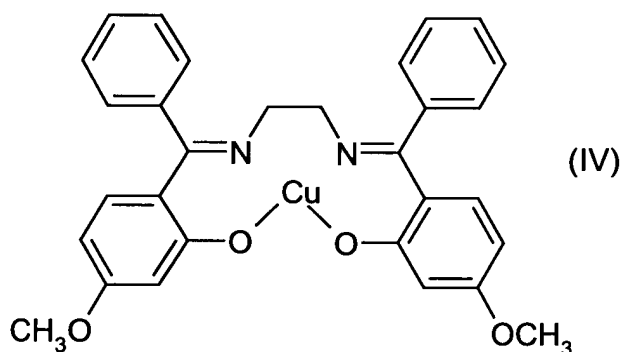
#### Beispiel 4:

**[0023]** In einem 750 ml Sulfierkolben werden 71.96 g 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon und 6.1 g Kaliumcarbonat in 80 ml Diethylenglycol gemischt. Diese Suspension wird auf 80°C aufgeheizt, wobei sich das 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon vollständig löst. Bei 80°C werden innerhalb von ca. 10 Minuten 9.03 g Ethylendiamin zugegossen. Nach ca. 30 Minuten beginnt die Schiffsche Base auszufallen. Nach 2 weiteren Stunden bei 80 °C werden 150 ml Wasser zugegeben, das Medium wird auf Raumtemperatur abgekühlt, der gelbe Niederschlag abgenutscht und mit 200 ml Wasser gewaschen. Der Presskuchen wird bei 60°C im Vakuum getrocknet. Erhalten werden 54 g eines gelben Pulvers mit folgender Struktur:



**[0024]** Dieses Produkt wird bei 100°C in 450 ml Dimethylformamid gelöst. Zu dieser Lösung gibt man innerhalb von 10 Minuten eine Lösung, bestehend aus 28.60 g Kupfersulfat Pentahydrat, 64 ml Ammoniaklösung (25%) und 125 ml Wasser. Nach ca. 10 Minuten beginnt ein rosafarbener Feststoff auszufallen. Nach 2 weiteren Stunden unter Rückfluss wird auf Raumtemperatur abgekühlt, der Niederschlag filtriert, und mit 200 ml Wasser nachgewaschen. Der Presskuchen wird bei 60°C im Vakuum getrocknet.

Erhalten werden 59 g eines Pulvers der Formel (IV):



| Mikroanalyse: |       |       |
|---------------|-------|-------|
|               | Soll  | Ist   |
| C             | 66.5% | 66.2% |
| H             | 4.8%  | 5.0%  |
| N             | 5.2%  | 5.1%  |
| O             | 11.8% | 12.0% |
| Cu            | 11.6% | 11.7% |

#### Dispersionsbeispiel A:

##### Beispiel 1:

**[0025]** 20 Teile Kupferkomplex aus dem Beispiel 1, 20 Teile eines sulfonierten Ditolylder-Formaldehydkondensats, 10 Teile eines Triblock-Copolymers A-B-A (A: Polyethylenglycol MW 4700, B: Polypropylenglycol MW 2400), 1.2 Teile Tridecylalkoholäthoxylat (9 Einheiten EO), 5 Teile Polyvinylalkohol (MW ca. 67000), 143.8 Teile entmineralisiertes Wasser werden mit 200 Teilen Glasperlen in einem Dispergierapparat 5 Stunden lang gemahlen bis die mittlere Teilchengröße der dispergierten Teilchen unter 2 Micrometer liegt. Dann werden die Glasperlen mit Hilfe eines Siebes von der Dispersion getrennt. Die erhaltene Dispersion enthält 10 % Aktivstoff.

#### Applikationsbeispiel A:

**[0026]** 100 Teile eines Polyamid 66-Teppiches von DLW (Deutsche Linoleum Werke, Dietigheim) werden in 2000 Teile einer wässrigen Flotte gegeben, die

|              |                      |
|--------------|----------------------|
| 0.0837 Teile | C.I. Acid Orange 80  |
| 0.0330 Teile | C.I. Acid Black 132  |
| 0.0700 Teile | C.I. Acid Yellow 235 |
| 0.0093 Teile | C.I. Acid Violet 90  |
| 0.0038 Teile | C.I. Acid Red 315    |
| 0.0011 Teile | C.I. Acid Brown 282  |

und x Teile der, gemäß Dispersionsbeispiel A hergestellten, wässrigen Dispersion enthält, wobei x = 0, 1, 2, 3 oder 4 bedeutet. Der pH-Wert des Färbebades wird in der Färbeapparatur auf 6 eingestellt, das Färbebad wird im Verlauf von 30 Minuten auf 98°C erhitzt, und es wird 1 Stunde lang bei dieser Temperatur weitergefärbt. Danach wird abgekühlt und die erhaltene, beige Färbung gründlich kalt gespült und bei Raumtemperatur getrocknet. Gewünschtenfalls kann der Flotte 1 Teil eines handelsüblichen Egalisierungsmittels (z.B. Sandogen® NH flüssig der Firma Clariant) zugegeben werden. Mit einer ähnlichen Rezeptur wurde auch Polyamid Nylsuisse und Autovelours (Dura) von BMW (Bayrische Motorenwerke, München, Deutschland) eingesetzt.

Die Lichtechtheit nach ISO-Norm 105-B06 (2, 4 und 6 FAKRA) wird gemessen und der Gehalt an Restkupfer in den

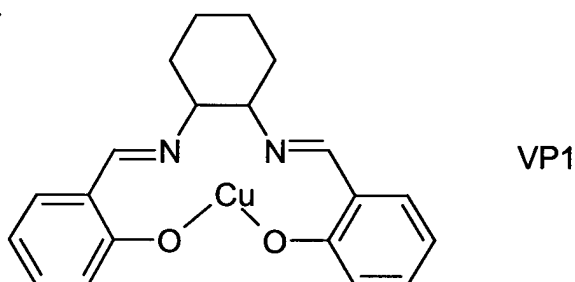
Färbebädern bestimmt.

Vergleichsbeispiel A:

- 5 **[0027]** 100 Teile eines Polyamid 66-Teppiches von DLW (Deutsche Linoleum Werke, Dietigheim) werden in 2000 Teile einer wässrigen Flotte gegeben, die

|              |                      |
|--------------|----------------------|
| 0.0837 Teile | C.I. Acid Orange 80  |
| 0.0330 Teile | C.I. Acid Black 132  |
| 0.0700 Teile | C.I. Acid Yellow 235 |
| 0.0093 Teile | C.I. Acid Violet 90  |
| 0.0038 Teile | C.I. Acid Red 315    |
| 0.0011 Teile | C.I. Acid Brown 282  |

15 und x Teile einer 10 %igen wässrigen Dispersion von folgendem Produkt VP 1:



30 enthält, wobei x = 0, 1, 2 oder 3 bedeutet. Der pH-Wert des Färbebades wird in der Färbeapparatur auf 6 eingestellt, das Färbebad wird im Verlauf von 30 Minuten auf 98°C erhitzt, und es wird 1 Stunde lang bei dieser Temperatur weitergefärbt. Dann wird abgekühlt und die erhaltene, beige Färbung gründlich kalt gespült und bei Raumtemperatur getrocknet. Gewünschtenfalls kann der Flotte 1 Teil eines handelsüblichen Egalisierungsmittels (z.B. Sandogen® NH flüssig der Firma Clariant) zugegeben werden. Mit einer ähnlichen Rezeptur wurde auch Polyamid Nylsuisse und Autovelours

35 (Dura) von BMW (Bayrische Motorenwerke, München, Deutschland) eingesetzt. Die Lichtechtheit nach ISO-Norm 105-B06 (2, 4 und 6 FAKRA) wird gemessen und der Gehalt an Restkupfer in den Färbebädern bestimmt.

Ergebnisse A:

|                             | Eingesetzte Menge Kupfer (ppm im Bad) | Polyamid Nylsuisse | Teppich DLW | Autovelours BMW |
|-----------------------------|---------------------------------------|--------------------|-------------|-----------------|
|                             | Restkupfergehalt im Färbebad in ppm   |                    |             |                 |
| Applikations-<br>beispiel A | 6.2                                   | <1.0               | <1.0        | <1.0            |
|                             | 12.4                                  | <1.0               | <1.0        | <1.0            |
|                             | 18.6                                  | <1.0               | <1.0        | <1.0            |
|                             | 24.8                                  | <1.0               | <1.0        | <1.0            |
| Vergleichs-<br>beispiel A   | 8.4                                   | <1.0               | <1.0        | <1.0            |
|                             | 17.7                                  | 4.0                | 3.0         | 4.0             |
|                             | 26.0                                  | 9.0                | 8.0         | 9.0             |

|                             | Eingesetzte Menge Kupfer (ppm im Bad) | Eingesetzte Menge Dispersion (bezogen auf Polyamid) | Polyamid Nylsuisse |       |       | Teppich DLW |       |       | Autovelours BMW |       |       |
|-----------------------------|---------------------------------------|-----------------------------------------------------|--------------------|-------|-------|-------------|-------|-------|-----------------|-------|-------|
|                             |                                       |                                                     | 2 X                | 4 X   | 6 X   | 2 X         | 4 X   | 6 X   | 2 X             | 4 X   | 6 X   |
|                             |                                       |                                                     | FAKRA              | FAKRA | FAKRA | FAKRA       | FAKRA | FAKRA | FAKRA           | FAKRA | FAKRA |
| Applikations-<br>beispiel A | 0                                     | 0.0%                                                | 1.6                | 1.0   | 1.0   | 1.9         | 1.0   | 1.0   | 1.5             | 1.0   | 1.0   |
|                             | 6.2                                   | 1.0%                                                | 4.2                | 2.7   | 2.4   | 3.7         | 3.6   | 3.0   | 4.4             | 2.0   | 1.9   |
|                             | 12.4                                  | 2.0%                                                | 4.3                | 3.0   | 2.5   | 4.0         | 4.1   | 3.1   | 4.6             | 3.5   | 3.0   |
|                             | 18.6                                  | 3.0%                                                | 4.5                | 3.4   | 2.8   | 4.5         | 4.5   | 4.1   | 4.7             | 3.9   | 3.8   |
|                             | 24.8                                  | 4.0%                                                | 4.8                | 3.8   | 3.2   | 4.6         | 4.6   | 4.6   | 4.8             | 4.7   | 4.6   |
| Vergleichs-<br>beispiel A   | 8.4                                   | 1.0%                                                | 4.3                | 3.1   | 2.7   | 4.0         | 3.3   | 3.0   | 4.6             | 2.7   | 2.7   |
|                             | 17.7                                  | 2.0%                                                | 4.4                | 3.5   | 3.1   | 4.6         | 4.3   | 4.2   | 4.5             | 3.3   | 3.3   |
|                             | 26.0                                  | 3.0%                                                | 4.3                | 3.8   | 3.4   | 4.6         | 4.5   | 4.4   | 4.5             | 3.9   | 3.4   |

Applikationsbeispiel B:

**[0028]** 100 Teile eines Polyamid 66-Teppiches von DLW (Deutsche Linoleum Werke, Dietigheim) werden in 2000 Teile einer wässrigen Flotte gegeben, die

|              |                    |
|--------------|--------------------|
| 0.1190 Teile | C.I. Acid Blue 280 |
| 0.1913 Teile | C.I. Acid Blue 194 |
| 0.0291 Teile | C.I. Acid Blue 225 |

## EP 1 602 779 A1

(fortgesetzt)

|              |                     |
|--------------|---------------------|
| 0.0130 Teile | C.I. Acid Blue 193  |
| 0.0088 Teile | C.I. Acid Blue 296  |
| 0.3872 Teile | C.I. Acid Black 58  |
| 0.1912 Teile | C.I. Acid Black 194 |

und x Teile der gemäss Dispersionsbeispiel A hergestellten, wässrigen Dispersion enthält, wobei x = 0, 1, 2, 3 oder 4 bedeutet. Der pH-Wert des Färbekbades wird in der Färbeapparatur auf 6 eingestellt, das Färbekbad wird im Verlauf von 30 Minuten auf 98°C erhitzt, und es wird 1 Stunde lang bei dieser Temperatur weitergefärbt. Dann wird abgekühlt und die erhaltene, dunkelblaue Färbung gründlich kalt gespült und bei Raumtemperatur getrocknet.

Gewünschtenfalls kann der Flotte 1 Teil eines handelsüblichen Egalisierungsmittels (z.B. Sandogen® NH flüssig der Firma Clariant) zugegeben werden. Mit einer ähnlichen Rezeptur wurde auch Polyamid Nylsuisse und Autovelours (Dura) von BMW (Bayrische Motorenwerke, München, Deutschland) eingesetzt. Die Lichtechtheit nach ISO-Norm 105-B06 (2, 4 und 6 FAKRA) wird gemessen und der Gehalt an Restkupfer in den Färbekbädern bestimmt.

### Vergleichsbeispiel B:

**[0029]** 100 Teile eines Polyamid 66-Teppiches von DLW (Deutsche Linoleum Werke, Dietigheim) werden in 2000 Teile einer wässrigen Flotte gegeben, die

|              |                     |
|--------------|---------------------|
| 0.1190 Teile | C.I. Acid Blue 280  |
| 0.1913 Teile | C.I. Acid Blue 194  |
| 0.0291 Teile | C.I. Acid Blue 225  |
| 0.0130 Teile | C.I. Acid Blue 193  |
| 0.0088 Teile | C.I. Acid Blue 296  |
| 0.3872 Teile | C.I. Acid Black 58  |
| 0.1912 Teile | C.I. Acid Black 194 |

und x Teile einer 10 %igen wässrigen Dispersion des Produktes VP 1 aus Vergleichsbeispiel A enthält. Der pH-Wert des Färbekbades wird in der Färbeapparatur auf 6 eingestellt, das Färbekbad wird im Verlauf von 30 Minuten auf 98°C erhitzt und es wird 1 Stunde lang bei dieser Temperatur weitergefärbt. Dann wird abgekühlt und die erhaltene, dunkelblaue Färbung gründlich kalt gespült und bei Raumtemperatur getrocknet.

Gewünschtenfalls kann der Flotte 1 Teil eines handelsüblichen Egalisierungsmittels (z.B. Sandogen® NH flüssig der Firma Clariant) zugegeben werden. Mit einer ähnlicher Rezeptur wurde auch Polyamid Nylsuisse und Autovelours (Dura) von BMW (Bayrische Motorenwerke, München, Deutschland) eingesetzt.

Die Lichtechtheit nach ISO-Norm 105-B06 (2, 4 und 6 FAKRA) wird gemessen und der Gehalt an Restkupfer in den Färbekbädern bestimmt.

Ergebnisse B:

|                              | Eingesetzte Menge Kupfer (ppm im Bad) | Polyamid Nylsuisse | Teppich DLW | Autovelours BMW |
|------------------------------|---------------------------------------|--------------------|-------------|-----------------|
|                              | Restkupfergehalt im Färbebad in ppm   |                    |             |                 |
| Appli-kations-<br>beispiel B | 6.2                                   | <1.0               | <1.0        | <1.0            |
|                              | 12.4                                  | <1.0               | <1.0        | <1.0            |
|                              | 18.6                                  | <1.0               | <1.0        | <1.0            |
|                              | 24.8                                  | <1.0               | <1.0        | <1.0            |
| Vergleichs-<br>beispiel B    | 8.4                                   | <1.0               | <1.0        | <1.0            |
|                              | 17.7                                  | 3.0                | 3.0         | 3.0             |
|                              | 26.0                                  | 8.0                | 8.0         | 8.0             |

|                             | Eingesetzte Menge Kupfer (ppm im Bad) | Eingesetzte Menge Dispersion (bezogen auf Polyamid) | Polyamid Nylsuisse |           |           | Teppich DLW |           |             | Autovelours BMW |           |           |
|-----------------------------|---------------------------------------|-----------------------------------------------------|--------------------|-----------|-----------|-------------|-----------|-------------|-----------------|-----------|-----------|
|                             |                                       |                                                     | 2 X FAKRA          | 4 X FAKRA | 6 X FAKRA | 2 X FAKRA   | 4 X FAKRA | 6 X 9 FAKRA | 2 X FAKRA       | 4 X FAKRA | 6 X FAKRA |
| Applikations-<br>beispiel B | 0                                     | 0.0%                                                | 2.2                | 1.0       | 1.0       | 3.1         | 2.5       | 1.4         | 3.8             | 2.3       | 1.5       |
|                             | 6.2                                   | 1.0%                                                | 3.8                | 1.9       | 1.3       | 3.7         | 3.7       | 3.5         | 4.8             | 3.4       | 3.0       |
|                             | 12.4                                  | 2.0%                                                | 4.2                | 2.5       | 1.8       | 4.3         | 4.3       | 3.7         | 4.8             | 4.0       | 4.2       |
|                             | 18.6                                  | 3.0%                                                | 4.2                | 2.7       | 2.1       | 4.5         | 4.4       | 3.9         | 4.7             | 4.7       | 4.5       |
|                             | 24.8                                  | 4.0%                                                | 4.2                | 3.0       | 2.5       | 4.8         | 4.4       | 4.0         | 4.8             | 4.7       | 4.1       |
| Vergleichs-<br>beispiel B   | 8.4                                   | 1.0%                                                | 3.8                | 2.1       | 1.6       | 4.2         | 3.5       | 2.5         | 3.8             | 3.7       | 3.6       |
|                             | 17.7                                  | 2.0%                                                | 3.9                | 2.5       | 2.0       | 4.9         | 3.7       | 3.5         | 3.8             | 4.2       | 4.3       |
|                             | 26.0                                  | 3.0%                                                | 4.1                | 2.7       | 2.2       | 4.9         | 4.4       | 4.1         | 4.1             | 4.2       | 4.2       |

Applikationsbeispiel C:

**[0030]** 100 Teile eines Polyamid 66-Teppiches von DLW (Deutsche Linoleum Werke, Dietigheim) werden in 2000 Teile einer wässrigen Flotte gegeben, die

|              |                      |
|--------------|----------------------|
| 0.0104 Teile | C.I. Acid Orange 80  |
| 0.0031 Teile | C.I. Acid Orange 168 |
| 0.0330 Teile | C.I. Acid Black 132  |

## EP 1 602 779 A1

und x Teile der gemäss Dispersionsbeispiel A hergestellten, wässrigen Dispersion enthält, wobei x = 0, 1, 2, 3 oder 4 bedeutet. Der pH-Wert des Färbekbades wird in der Färbearratur auf 6 eingestellt, das Färbekbad wird im Verlauf von 30 Minuten auf 98°C erhitzt, und es wird 1 Stunde lang bei dieser Temperatur weitergefärbt. Dann wird abgekühlt und die erhaltene, graue Färbung gründlich kalt gespült und bei Raumtemperatur getrocknet.

Gewünschtenfalls kann der Flotte 1 Teil eines handelsüblichen Egalisierungsmittels (z.B. Sandogen® NH flüssig der Firma Clariant) zugegeben werden. Mit einer ähnlicher Rezeptur wurde auch Polyamid Nylsuisse und Autovelours (Dura) von BMW (Bayrische Motorenwerke, München, Deutschland) eingesetzt.

Die Lichtechtheit nach ISO-Norm 105-B06 (2, 4 und 6 FAKRA) wird gemessen und der Gehalt an Restkupfer in den Färbekbädern bestimmt.

### Vergleichsbeispiel C:

**[0031]** 100 Teile eines Polyamid 66-Teppiches von DLW (Deutsche Linoleum Werke, Dietigheim) werden in 2000 Teile einer wässrigen Flotte gegeben, die

|              |                      |
|--------------|----------------------|
| 0.0104 Teile | C.I. Acid Orange 80  |
| 0.0031 Teile | C.I. Acid Orange 168 |
| 0.0330 Teile | C.I. Acid Black 132  |

und x Teile einer 10 %igen wässrigen Dispersion des vorstehend verwendeten Produktes VP 1 enthält. Der pH-Wert des Färbekbades wird in der Färbearratur auf 6 eingestellt, das Färbekbad wird im Verlaufe von 30 Minuten auf 98°C erhitzt, und es wird 1 Stunde lang bei dieser Temperatur weitergefärbt. Dann wird abgekühlt und die erhaltene, graue Färbung gründlich kalt gespült und bei Raumtemperatur getrocknet.

**[0032]** Gewünschtenfalls kann der Flotte 1 Teil eines handelsüblichen Egalisierungsmittels (z.B. Sandogen® NH flüssig der Firma Clariant) zugegeben werden. Die Lichtechtheit nach ISO-Norm 105-B06 (2, 4 und 6 FAKRA) wird gemessen und der Gehalt an Restkupfer in den Färbekbädern bestimmt.

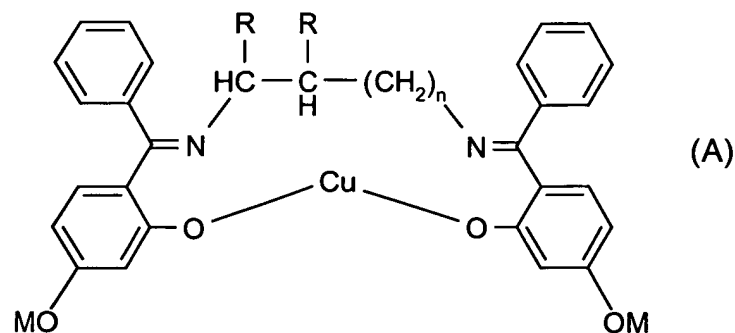
Ergebnisse C:

|                              | Eingesetzte Menge Kupfer (ppm im Bad) | Polyamid Nylsuisse | Teppich DLW | Autovelours BMW |
|------------------------------|---------------------------------------|--------------------|-------------|-----------------|
|                              | Restkupfergehalt im Färbebad in ppm   |                    |             |                 |
| Appli-kations-<br>beispiel C | 6.2                                   | <1.0               | <1.0        | <1.0            |
|                              | 12.4                                  | <1.0               | <1.0        | <1.0            |
|                              | 18.6                                  | <1.0               | <1.0        | <1.0            |
|                              | 24.8                                  | <1.0               | <1.0        | <1.0            |
| Vergleichs-<br>beispiel C    | 8.4                                   | <1.0               | <1.0        | <1.0            |
|                              | 17.7                                  | 3.0                | 4.0         | 4.0             |
|                              | 26.0                                  | 8.0                | 7.0         | 7.0             |

|                             | Eingesetzte Menge Kupfer (ppm im Bad) | Eingesetzte Menge Dispersion (bezogen auf Polyamid) | Polyamid Nylsuisse |           |           | Teppich DLW |           |           | Autovelours BMW |           |           |
|-----------------------------|---------------------------------------|-----------------------------------------------------|--------------------|-----------|-----------|-------------|-----------|-----------|-----------------|-----------|-----------|
|                             |                                       |                                                     | 2 X FAKRA          | 4 X FAKRA | 6 X FAKRA | 2 X FAKRA   | 4 X FAKRA | 6 X FAKRA | 2 X FAKRA       | 4 X FAKRA | 6 X FAKRA |
| Applikations-<br>beispiel C | 0                                     | 0.0%                                                | 1.1                | 1.0       | 1.0       | 1.7         | 1.0       | 1.0       | 1.0             | 1.0       | 1.0       |
|                             | 6.2                                   | 1.0%                                                | 3.8                | 2.4       | 2.2       | 3.8         | 3.2       | 1.7       | 4.1             | 2.0       | 1.4       |
|                             | 12.4                                  | 2.0%                                                | 3.8                | 2.4       | 2.4       | 4.0         | 3.3       | 2.2       | 4.5             | 2.4       | 2.0       |
|                             | 18.6                                  | 3.0%                                                | 3.9                | 2.6       | 2.5       | 4.4         | 3.8       | 3.0       | 4.6             | 4.0       | 2.8       |
|                             | 24.8                                  | 4.0%                                                | 3.8                | 2.9       | 2.6       | 4.8         | 3.8       | 3.5       | 4.6             | 4.0       | 2.8       |
| Vergleichs-<br>beispiel C   | 8.4                                   | 1.0%                                                | 4.0                | 2.7       | 2.4       | 4.6         | 3.0       | 2.1       | 4.1             | 2.0       | 1.5       |
|                             | 17.7                                  | 2.0%                                                | 4.0                | 3.1       | 2.5       | 4.7         | 3.3       | 3.1       | 4.3             | 2.6       | 1.6       |
|                             | 26.0                                  | 3.0%                                                | 4.0                | 3.2       | 2.6       | 4.9         | 3.6       | 3.5       | 4.6             | 3.5       | 2.0       |

**[0033]** Die vorliegenden Beispiele zeigen deutlich, dass die neuen Verbindungen bei gleicher Lichtechtheit eine deutlich reduzierte Kupferrestmenge im Färbebad hinterlassen als bisher üblich, was angesichts der Umweltproblematik einen erheblichen technischen Vorteil darstellt.

**Patentansprüche****1. Verbindungen der Formel (A)**



15 worin

n eine Zahl von 0 bis 4 bedeutet,

M H oder C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl ist, und

R H bedeutet oder worin beide R's zusammen mit den C-Atomen, an die sie gebunden sind, einen aromatischen oder aliphatischen Ring mit 6 C-Atomen bilden.

2. Verbindungen gemäss Anspruch 1, worin

n 0 oder 1, und

M H oder Methyl ist.

3. Verbindungen gemäss Anspruch 1, worin

n 0, und

M H oder Methyl ist.

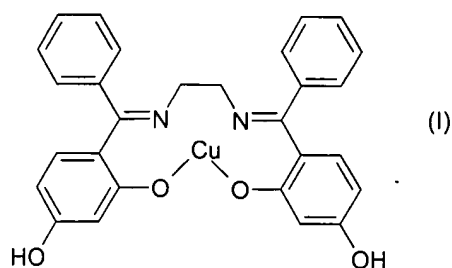
4. Verbindungen gemäss Anspruch 1, worin

n 0,

M H oder Methyl, und

R H bedeutet oder oder worin beide R's zusammen mit den C-Atomen, an die sie gebunden sind, einen aliphatischen Ring mit 6 C-Atomen bilden.

5. Verbindung gemäss Anspruch 1 der Formel (I)



6. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (A) gemäss den Ansprüchen 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** 2,4-Dihydroxybenzophenon oder 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon zunächst mit einem C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylendiamin, 1,2-Diaminocyclohexan oder mit o-Phenylendiamin und anschliessend mit einem Kupfersalz umgesetzt werden.

7. Verfahren gemäss Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** 2,4-Dihydroxybenzophenon und Ethylendiamin

als Ausgangssubstanzen eingesetzt werden.

8. Wässrige Dispersion, enthaltend 2 bis 30 Gew.-% von einer oder mehreren der Verbindungen gemäss den Ansprüchen 1 bis 5.

9. Wässrige Dispersion gemäss Anspruch 8 enthaltend 5 bis 15 Gew.-% von einer oder mehreren der Verbindungen gemäss den Ansprüchen 1 bis 5.

10. Verwendung der Verbindungen gemäss den Ansprüchen 1 bis 5 oder von Dispersionen gemäss den Ansprüchen 8 oder 9 als lichtstabilisierender Zusatz zu den Färbepaddern für Textilien.

11. Verwendung gemäss Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei den Textilien um Fasern oder Gewebe aus ungefärbtem Polyamid handelt.



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 04 01 3229

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| Kategorie                                                                                                                                                                                                                                                                         | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | Betrifft Anspruch                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)                                             |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                 | DATABASE CA [Online]<br>CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US;<br>GUO, YING-CHEN: "Synthesis of N,N'-bis(o-hydroxy-p-methoxybenzophenone)ethylenediamine complexes with copper(II), nickel(II) and cobalt(II)"<br>XP002307054<br>gefunden im STN<br>Database accession no. 2002:403532<br>* Zusammenfassung *<br>& YINGYONG HUAXUE , 19(5), 503-505 CODEN: YIHUED; ISSN: 1000-0518, 2002,<br>-----                                                                                              | 1-4,6-9                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | D06P3/24<br>D06P1/62<br>D06P1/64<br>D06P1/667<br>D06P5/02<br>D06M13/50<br>D06M13/10 |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                 | DATABASE CA [Online]<br>CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US;<br>SPIRATOS, MIHAELA ET AL: "Oxygen-carrying polychelates derived from bisphenolic complexes"<br>XP002307055<br>gefunden im STN<br>Database accession no. 1992:165030<br>* Zusammenfassung *<br>& INORG. ORGANOMET. OLIGOMERS POLYM., PROC. IUPAC SYMP. MACROMOL., 33RD , MEETING DATE 1990, 295-300. EDITOR(S): HARROD, JOHN FRANK; LAINE, RICHARD M. PUBLISHER: KLUWER, DORDRECHT, NETH. CODEN: 570AAE, 1991,<br>-----<br>-/-- | 1-9                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)<br>D06P<br>D06M                                |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                     |
| 3<br>Recherchenort<br><b>München</b>                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | Abschlußdatum der Recherche<br><b>24. November 2004</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                  | Prüfer<br><b>Lorenzo Varela, M.J.</b>                                               |
| KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE<br>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet<br>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie<br>A : technologischer Hintergrund<br>O : mündliche Offenbarung<br>P : Zwischenliteratur |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze<br>E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist<br>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument<br>L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument<br>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument |                                                                                     |

EPO FORM 1503 03.82 (P04003)



Europäisches  
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 04 01 3229

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                            |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------|
| Kategorie                                                                                                                                                                                                                                                                                    | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | Betrifft<br>Anspruch                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | KLASSIFIKATION DER<br>ANMELDUNG (Int.Cl.7) |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                            | DATABASE CA [Online]<br>CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS,<br>OHIO, US;<br>SPIRATOS, MIHAELA ET AL: "Coordination<br>polymers. 7. Synthesis and<br>characterization of some polychelates<br>derived from bisphenolic complexes"<br>XP002307056<br>gefunden im STN<br>Database accession no. 1986:207809<br>* Zusammenfassung *<br>& ANGEWANDTE MAKROMOLEKULARE CHEMIE ,<br>138, 159-66 CODEN: ANMCBO; ISSN:<br>0003-3146, 1986,<br>-----                                                                                     | 1-9                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                            |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                            | DATABASE CA [Online]<br>CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS,<br>OHIO, US;<br>JENSEN, H. P.: "Structure of copper(II)<br>complexes with Schiff bases derived from<br>reaction of diamines with<br>dihydroxybenzophenone and<br>dihydroxyacetophenone"<br>XP002307057<br>gefunden im STN<br>Database accession no. 1984:521900<br>* Zusammenfassung *<br>& INDIAN JOURNAL OF CHEMISTRY, SECTION A:<br>INORGANIC, PHYSICAL, THEORETICAL &<br>ANALYTICAL , 23A(6), 475-6 CODEN: IJCADU;<br>ISSN: 0376-4710, 1984,<br>-----<br>-/-- | 1-3,6-9                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | RECHERCHIERTE<br>SACHGEBIETE (Int.Cl.7)    |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                            |
| Recherchenort<br>München                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | Abschlußdatum der Recherche<br>24. November 2004                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | Prüfer<br>Lorenzo Varela, M.J.             |
| KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE<br>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 anderen Gründen angeführtes Dokument<br>.....<br>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes<br>Dokument |                                            |

3  
EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 04 01 3229

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                            |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------|
| Kategorie                                                                                                                                                                                                                                                                                    | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | Betrifft<br>Anspruch                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | KLASSIFIKATION DER<br>ANMELDUNG (Int.Cl.7) |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                            | DATABASE CA [Online]<br>CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS,<br>OHIO, US;<br>DINJUS, U. ET AL: "Schiff bases of<br>substituted o-hydroxybenzophenones and<br>.alpha..omega.-diamines as ligands in<br>3d-element complexes"<br>XP002307058<br>gefunden im STN<br>Database accession no. 1980:487584<br>* Zusammenfassung *<br>& ZEITSCHRIFT FÜR ANORGANISCHE UND<br>ALLGEMEINE CHEMIE , 464, 37-44 CODEN:<br>ZAACAB; ISSN: 0044-2313, 1980,<br>----- | 1-9                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                            |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                            | DATABASE CA [Online]<br>CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS,<br>OHIO, US;<br>ZARZHETSKAYA, L. K. ET AL: "Thermostable<br>molding composition"<br>XP002307059<br>gefunden im STN<br>Database accession no. 1976:106625<br>* Zusammenfassung *<br>& SU 497 320 T (USSR)<br>30. Dezember 1975 (1975-12-30)<br>-----                                                                                                                                     | 1-4,8,9                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                            |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                            | US 4 775 386 A (BURDESKA KURT ET AL)<br>4. Oktober 1988 (1988-10-04)<br>* das ganze Dokument *<br>-----                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 1-11                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                            |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                            |
| Recherchenort<br><b>München</b>                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | Abschlussdatum der Recherche<br><b>24. November 2004</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                      | Prüfer<br><b>Lorenzo Varela, M.J.</b>      |
| KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE<br>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 anderen Gründen angeführtes Dokument<br>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes<br>Dokument |                                            |

3  
EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 04 01 3229

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

24-11-2004

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentedokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung |
|-----------------------------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| SU 497320                                           | T                             | KEINE                             |                               |
| US 4775386                                          | A                             | 04-10-1988                        |                               |
|                                                     |                               | AT 92552 T                        | 15-08-1993                    |
|                                                     |                               | AU 599649 B2                      | 26-07-1990                    |
|                                                     |                               | AU 7247287 A                      | 12-11-1987                    |
|                                                     |                               | BR 8702227 A                      | 17-02-1988                    |
|                                                     |                               | DE 3786829 D1                     | 09-09-1993                    |
|                                                     |                               | EP 0245204 A1                     | 11-11-1987                    |
|                                                     |                               | ES 2058136 T3                     | 01-11-1994                    |
|                                                     |                               | JP 1727997 C                      | 19-01-1993                    |
|                                                     |                               | JP 4011589 B                      | 28-02-1992                    |
|                                                     |                               | JP 62267367 A                     | 20-11-1987                    |
|                                                     |                               | KR 9411787 B1                     | 26-12-1994                    |
|                                                     |                               | NZ 220187 A                       | 29-01-1990                    |
|                                                     |                               | ZA 8703171 A                      | 30-12-1987                    |

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82