



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.³: C 09 B 67/00

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



⑫ **PATENT**SCHRIFT A5

⑪

633 573

⑳ Gesuchsnummer:	8010/78	㉚ Inhaber:	BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen a.Rh. (DE)
㉑ Anmeldungsdatum:	25.07.1978		
㉓ Priorität(en):	29.07.1977 DE 2734204	㉛ Erfinder:	Dr. chem. Ewald Daubach, Ludwigshafen a.Rh. (DE) Dr. chem. Manfred Herrmann, Ludwigshafen a.Rh. (DE) Dr. chem. Herbert Naarmann, Wattenheim (DE) Wolfgang Grunwald, Frankenthal (DE)
㉔ Patent erteilt:	15.12.1982		
㉕ Patentschrift veröffentlicht:	15.12.1982	㉜ Vertreter:	Brühwiler & Co., Zürich

⑤④ **Pulverförmige oder wässrige, fliessfähige, dispersionsstabile Zubereitungen von in Wasser schwer bis unlöslichen Farbstoffen.**

⑤⑦ Pulverförmige oder wässrige, fliessfähige Farbstoffzubereitungen von feinteiligen, in Wasser schwer bis unlöslichen Farbstoffen, die als Dispergiermittel Copolymerisate aus Styrol und Acrylsäure im Verhältnis 50 : 50 bis 70 : 30 oder aus Styrol, Acrylsäure und Maleinsäureanhydrid im Verhältnis 50 : 40 : 10 bis 70 : 24 : 6 in Form von wasserlöslichen Salzen enthalten. Die Menge an den Dispergiermitteln liegt zwischen 15 und 95 Gewichtsprozent, bezogen auf den Farbstoff.

Die Zubereitungen geben Färbeflotten, die auch bei längerem Erwärmen auf 120°C stabil sind. Die Farbstoffe neigen nicht zur Abfiltration.

Man erhält mit den Zubereitungen gleichmässige, stippenfreie und farbstarke Färbungen.

PATENTANSPRÜCHE

1. Pulverförmige oder wässrige, fließfähige, dispersionsstabile Zubereitungen von in Wasser schwer- bis unlöslichen, feinteiligen Farbstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass die Zubereitungen als Dispergiemittel – bezogen auf Farbstoff – 15 bis 95 Gewichtsprozent eines Copolymerisats aus Styrol und Acrylsäure im Verhältnis 50:50 bis 70:30, eines Copolymerisates aus Styrol, Acrylsäure und Maleinsäureanhydrid im Verhältnis 50:40:10 bis 70:24:6 Gewichtsprozent oder eines Gemisches davon in Form eines in Wasser löslichen Salzes enthalten.

2. Zubereitungen gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Copolymerisat in Form der Alkalimetallsalze oder der Triäthanolammoniumsalze vorliegt.

3. Zubereitungen gemäss Anspruch 1 oder 2, enthaltend – bezogen auf (a + b + c) –

a) 5 bis 50 Gewichtsprozent eines oder mehrerer feinteiliger, in Wasser schwer bis unlöslicher Farbstoffe,

b) 1 bis 35 Gewichtsprozent eines oder mehrerer der im Anspruch 1 genannten Copolymerisate und

c) 40 bis 90 Gewichtsprozent Wasser und

d) 0 bis 150 Gewichtsprozent – bezogen auf (a) – Wasserrückhaltemittel und weitere, in flüssigen Zubereitungen übliche Zusätze.

4. Zubereitungen gemäss Anspruch 3, enthaltend – bezogen auf (a + b + c) –

10 bis 40 Gewichtsprozent (a),

5 bis 30 Gewichtsprozent (b) und

30 bis 85 Gewichtsprozent (c) und – bezogen auf (a) –

10 bis 50 Gewichtsprozent (d).

5. Zubereitungen gemäss Anspruch 1 oder 2, enthaltend – bezogen auf (a + b) –

a) 5 bis 60 Gewichtsprozent eines oder mehrerer feinteiliger, in Wasser schwer- bis unlöslicher Farbstoffe,

b) 40 bis 95 Gewichtsprozent eines oder mehrerer der im Anspruch 1 genannten Copolymerisate und

c) 0 bis 50 Gewichtsprozent – bezogen auf (a) – weitere in pulverförmigen Zubereitungen übliche Zusätze.

6. Zubereitungen gemäss den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass diese als in Wasser schwer- bis unlösliche Farbstoffe Dispersionsfarbstoffe, in Wasser unlösliche optische Aufheller oder Küpenfarbstoffe enthalten.

7. Zubereitungen gemäss Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass diese als Dispersionsfarbstoffe solche aus der Gruppe der Azofarbstoffe, der anthrachinoiden Farbstoffe und der Chinaphthalonreihe enthalten.

Die Erfindung betrifft pulverförmige oder wässrige, fließfähige, dispersionsstabile Zubereitungen von in Wasser schwer- bis unlöslichen Farbstoffen.

Durch die Anwendung neuer verkürzter oder vereinfachter Färbverfahren sind in den letzten Jahren die Anforderungen an den Finish von Dispersions- und Küpenfarbstoffen erheblich gestiegen. Dies trifft besonders für das Färben von Wickelkörpern im sogenannten HT-Bereich (120 bis 140 °C) zu, wobei sehr hohe Ansprüche an die Stabilität der feinteiligen Farbstoffteilchen im Färbebad gestellt werden. Das gilt auch für das Färbverfahren nach dem Trockenhitze-fixierverfahren (Thermosolprozess), bei dem der Farbstoff in einer sehr feinen Verteilung bis zu Fixierung vorliegen muss, um ein einheitliches Warenbild zu erzielen. Beim Thermosolprozess soll der Farbstoff quantitativ fixiert werden, damit eine Nachwäsche des thermosolierten Gewebes nicht erforderlich ist und dadurch zusätzliche Kosten vermieden werden.

Nach dem derzeitigen Stand der Technik erhält man für die obengenannten Verfahren geeignete Farbstoffzubereitungen nur mit Dispergiemittel aus folgenden Verbindungsklassen: Li-

ginsulfonate, Kondensationsprodukte aus β -Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd; Kondensationsprodukte aus 2-Naphthol-6-sulfonsäure, Kresol, Formaldehyd und Natriumsulfit und andere Sulfomethylierungsprodukte (DT-OS-2 032 926 und DT-OS-2 301 638).

Die Verbindungen aus diesen Klassen haben den Nachteil, dass diese eine mehr oder minder starke Eigenfarbe besitzen und die farbigen Bestandteile mehr oder weniger unter den genannten Färbebedingungen auf Polyesterfasermaterial aufziehen. Hierdurch werden Färbungen von optischen Aufhellern und brillanten Dispersionsfarbstoffen abgetrübt.

Ein weiterer Nachteil der Dispergiemittel des Standes der Technik liegt darin, dass diese gegenüber empfindlichen Azofarbstoffen reduzierend wirken, wodurch bei einigen Färbeverfahren stark verminderte Färbeausbeuten erhalten werden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, Farbstoffzubereitungen zu entwickeln, welche die nachteiligen Eigenschaften der Zubereitungen des Standes der Technik nicht aufweisen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäss dadurch gelöst, dass man Copolymerisate auf der Basis Styrol/Acrylsäure, auf der Basis von Styrol/Acrylsäure/Maleinsäureanhydrid oder Gemische davon in Form der wasserlöslichen Salze als Dispergiemittel verwendet.

Es wurde gefunden, dass dispersionsstabile, pulverförmige oder wässrige, fließfähige Zubereitungen von in Wasser schwerlöslichen bis unlöslichen Farbstoffen vorliegen, wenn die Zubereitungen – bezogen auf Farbstoff – 15 bis 95 Gewichtsprozent eines Copolymerisates aus Styrol und Acrylsäure im Verhältnis 50:50 bis 70:30, eines Copolymerisates aus Styrol, Acrylsäure und Maleinsäureanhydrid im Verhältnis 50:40:10 bis 70:24:6 Gewichtsprozent oder Gemische davon in Form eines in Wasser löslichen Salzes enthalten.

Die wässrigen und pulverförmigen Zubereitungen der Erfindung eignen sich vorzüglich für die Apparate- und Kontinuierfärbung, z.B. für HT-Verfahren und für den Thermosolprozess, von Fasermaterial aus Baumwolle, Celluloseestern wie Cellulose-2 $\frac{1}{2}$ - und -3-acetat oder synthetischen, linearen Polyestern wie Polyäthylenglykolteterephthalat und chemisch analog aufgebauten Polymeren allein oder im Gemisch mit anderen Fasern.

Die erfindungsgemässen Zubereitungen sind auch bei Färbverfahren stabil, bei denen die wässrige Färbeflotte längere Zeit auf Temperaturen von 120 °C und darüber erwärmt wird. In der Färbeflotte erfolgt weder Farbstoffausflockung noch Abfiltration des Farbstoffs in Wickelkörpern.

Als in Wasser schwer- bis unlösliche Farbstoffe (a) kommen Küpenfarbstoffe, in Wasser schwer- bis unlösliche optische Aufheller und Dispersionsfarbstoffe in Betracht.

Dispersionsfarbstoffe sind z.B. in Wasser unlösliche bis schwerlösliche Azofarbstoffe, Farbstoffe aus der Reihe der Chinophthalone und deren nicht wasserlösliche Derivate, Anthrachinonfarbstoffe sowie Farbstoffe aus anderen Verbindungsklassen, die in Wasser schwer- bis unlöslich sind und welche auf synthetisches Fasermaterial wie lineare Polyester aus wässrigem Bad aufziehen.

Die Dispergiemittel (b) der erfindungsgemässen Zubereitungen sind wasserlösliche Salze von Copolymerisaten aus Styrol und Acrylsäure im Verhältnis 50:50 bis 70:30 Gewichtsprozent, von Copolymerisaten aus Styrol, Acrylsäure und Maleinsäureanhydrid im Verhältnis 50:40:10 bis 70:24:6 Gewichtsprozent oder Gemische dieser Copolymerisate.

Die Copolymerisate werden in bekannter Weise, z.B. durch radikalische Lösungspolymerisation der Monomeren, hergestellt (DT-OS-2 040 692, 2 161 773 und 2 117 682). Der K-Wert der erfindungsgemäss zu verwendenden Copolymerisate liegt zwischen 10 und 30, vorzugsweise zwischen 12 und 25.

Die erhaltenen Copolymerisate werden zweckmässigerweise direkt in der Lösung, die bei der Herstellung anfällt, mit wässri-

gen Basen neutralisiert, wobei man eine wässrige Lösung des Dispergiermittels erhält. Geeignete Basen sind wässriges Alkalihydroxid, wie Natronlauge oder Kalilauge, und Triäthanolamin oder Gemische dieser Basen. Vorteilhafterweise erfolgt die Neutralisation bei Temperaturen zwischen 70 und 140 °C. Die erhaltene Lösung wird auf einen Gehalt zwischen 20 und 40 Gewichtsprozent an Dispergiermittel eingestellt und als solche zur Herstellung der Zubereitungen verwendet.

Die Zubereitungen enthalten zwischen 15 und 95 Gewichtsprozent, bezogen auf Farbstoff, an Dispergiermittel.

Die Menge an Dispergiermittel wird vor allem dadurch bestimmt, ob eine pulverförmige oder wässrige, flüssige Zubereitung hergestellt werden soll.

Erfindungsgemässe pulverförmige Zubereitungen enthalten in der Regel

- a) 5 bis 60 Gewichtsprozent eines oder mehrerer in Wasser unlöslicher bis schwerlöslicher, feinverteilter Farbstoffe und
- b) 40 bis 95 Gewichtsprozent an Dispergiermittel (b).

Bevorzugt sind pulverförmige Zubereitungen, welche 10 bis 50 Gewichtsprozent (a) und

50 bis 90 Gewichtsprozent (b) enthalten.

Diese Zubereitungen können noch weitere in pulverförmigen Zubereitungen üblicherweise vorhandene Mittel, wie staubbindende oder das Stäuben verhindernde Mittel, die Benetzung fördernde Mittel enthalten. Die Menge an solchen Mitteln liegt in der Regel unterhalb 50 Gewichtsprozent, bezogen auf (a).

Wässrige, flüssige- und giessfähige Farbstoffzubereitungen gemäss der Erfindung enthalten in der Regel

- a) 5 bis 50 Gewichtsprozent in Wasser unlösliche bis schwerlösliche, feinverteilte Farbstoffe,
- b) 1 bis 35 Gewichtsprozent Dispergiermittel,
- c) 40 bis 94 Gewichtsprozent Wasser und
- d) 0 bis 150 Gewichtsprozent, bezogen auf (a), an Wasserrückhaltemitteln und weiteren in flüssigen Zubereitungen übliche Zusätze.

Als Wasserrückhaltemittel dienen Äthylenglykol, Diäthylenglykol, Propylenglykol, Glycerin, D-Sorbit oder Gemische davon, vorzugsweise Dipropylenglykol. Die Menge an Wasserrückhaltemitteln liegt vorteilhafterweise bei bis zu 100 Gewichtsprozent, vorzugsweise bei 10 bis 50 Gewichtsprozent, bezogen auf (a).

Weitere in flüssigen Zubereitungen übliche Zusätze sind z.B. Desinfektionsmittel zur Verhütung von Schimmelbildung, Schutzkolloide, pH-regulierende Substanzen und Netzmittel. Die Menge an diesen Zusätzen beträgt bis zu 50 Gewichtsprozent, bezogen auf (a).

Die Menge an letzteren Mitteln beträgt im allgemeinen bis zu 100 Gewichtsprozent, bezogen auf (a).

Bevorzugt sind flüssige Zubereitungen, die – bezogen auf (a) + b + c) –

- 10 bis 40 Gewichtsprozent (a),
- 5 bis 30 Gewichtsprozent (b) und
- 30 bis 85 Gewichtsprozent (c) und – bezogen auf (a) –
- 10 bis 50 Gewichtsprozent (d) enthalten.

Die Herstellung der erfindungsgemässen Zubereitungen erfolgt nach bekannten Verfahren in an sich bekannter Weise durch Dispergieren der Farbstoffe (a) in Gegenwart des Dispergiermittels (b) in wässrigem Medium in Knetern, in Kugelmühlen, in Sand- oder Perlmühlen oder in Attritoren. Hierzu kann der Farbstoff (a) in Form eines trockenen Pulvers oder vorzugsweise in Form des bei der Herstellung anfallenden wässrigen Presskuchens verwendet werden.

Im Falle der Herstellung von pulverförmigen Zubereitungen können der gemahlene, feinteilige Farbstoffdispersion noch Netz- oder Entstaubungsmittel oder beide Mittel zugegeben werden. Die feinteiligen Farbstoffdispersionen werden dann in bekannter Weise in üblichen Sprühtrocknern bei Gaseingangstemperaturen zwischen 70 und 200 °C, je nach der thermischen Stabilität des Farbstoffs, getrocknet.

temperaturen zwischen 70 und 200 °C, je nach der thermischen Stabilität des Farbstoffs, getrocknet.

Im Falle von wässrigen, flüssigen Zubereitungen wird die den feinteiligen Farbstoff enthaltende Dispersion durch Zugabe von Wasser, Wasserretentionsmittel oder Gemischen davon auf den gewünschten Gehalt eingestellt.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung weiter erläutern. Die im folgenden angegebenen Teile und Prozentangaben beziehen sich auf das Gewicht. Die Feinverteilung der Farbstoffe wurde nach Richter und Vescia, Melliand-Textilberichte 1965, Heft 6, Seite 622 ff, in Form der Schleuderwerte angegeben.

In den folgenden Ausführungsbeispielen wurden folgende Copolymerisate in Form der Natriumsalze als Dispergiermittel (b) verwendet.

Dispergiermittel (b)	Copolymerisat Styrol	aus Gew. % Acrylsäure	Meleinsäureanhydrid
20 1	70	30	0
2	60	40	0
3	50	50	0
4	70	24	6
5	50	40	10

Die zu den Beispielen gehörenden Formeln sind auf den Zeichenblättern zusammengestellt. Beispiel- und Formelnummern stimmen dabei überein.

Beispiele 1 bis 4

25 Teile des optischen Aufhellers der Formel siehe Zeichenblatt Nr. 1, Beispiele 1 bis 4 in Form des wässrigen Presskuchens werden mit 4,5 Teilen des in der Tabelle I angegebenen Dispergiermittels, 15 Teilen Äthylenglykol, 15 Teilen Triäthanolamin und 40,5 Teilen Wasser auf dem in der Tabelle genannten Mahlaggregat so lange gemahlen, bis die Teilchengrösse unterhalb von 1 µm liegt.

Die wässrigen Zubereitungen weisen eine gute Feinverteilung auf. Die Feinverteilung ist in der Tabelle I in Form der Schleuderwerte angegeben.

Tabelle I

Beispiel	Dispergiermittel	Mahl-aggregat	Mahldauer	Feinverteilung (Schleuderwerte)
1	1	Sandmühle	15 Passagen	5/7/51/37
2	2	do.	15 do.	4/12/29/55
3	3	Perlmühle	10 Stunden	10/18/33/39
4	4	do.	10 do.	5/21/38/36

Die erhaltenen Zubereitungen sind dünnflüssig und lagerstabil. Bei der Wickelkörperfärbung bei 120 °C erhält man egal aufgehellte Wickel ohne Farbstoffabfiltration.

Im Thermosolprozess (1 Minute 200 °C) erhält man Färbungen mit hohem Weissgrad. Eine Nachwäsche ist nicht erforderlich.

Beispiele 5 bis 6

44 Teile des Farbstoffs der Formel siehe Zeichenblatt Nr. 1, Beispiele 5 bis 6 in Form des wasserfeuchten Presskuchens. 10 Teile der in der folgenden Tabelle (II) angegebenen Dispergiermittels und 150 Teile Wasser werden 10 Stunden in einer Perlmühle gemahlen. Die Teilchengrösse liegt dann unterhalb von 1 µm. Danach werden 46 Teile des angegebenen Dispergiermittels und so viel Wasser zugegeben, dass der Feststoffgehalt in der Dispersion bei 30 % liegt. Diese Dispersion wird bei der angegebenen Gaseingangstemperatur im Sprühturm getrocknet.

Man erhält pulverförmige Zubereitungen, die durch Einrühren in Wasser stabile Dispersionen mit hoher Feinverteilung ergeben. Die Feinverteilung ist als Schleuderwert angegeben.

Tabelle II

Beispiel	Dispergiermittel	Sprühtrocknung Gaseingangstemperatur (°C)	Feinverteilung (Schleuderwerte)
5	1	90	2/ 5/25/68
6	4	120	5/11/30/54

Beispiele 7 bis 9

40 Teile des Farbstoffs der Formel siehe Zeichenblatt Nr. 1, Beispiele 7 bis 9 in Form des Presskuchens werden mit 60 Teilen des in der folgenden Tabelle (III) genannten Dispergiermittels und 200 Teilen Wasser 10 Stunden in der Perlmühle gemahlen. Die Teilchengröße liegt dann unterhalb von 1 µm.

Die erhaltene Dispersion wird dann bei der angegebenen Gaseingangstemperatur im Sprühturm getrocknet. Das Trockengut wird dann mit so viel des Natriumsalzes des Kondensationsproduktes von β-Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd gemischt, dass die Farbstoffkonzentration im Pulver bei 20% liegt.

Die erhaltenen Pulverzubereitungen sind in Wasser leicht redispersierbar und zeigen eine gute Feinverteilung.

Tabelle III

Beispiel	Dispergiermittel	Sprühturm Gaseingangstemperatur (°C)	Feinverteilung (Schleuderwerte)
7	2	120	2/ 3/13/82
8	3	90	3/ 7/12/78
9	5	100	8/13/24/55

Beispiele 10 und 11

18 Teile des Farbstoffs der Formel siehe Zeichenblatt Nr. 1, Beispiele 10 und 11 in Form des wässrigen Presskuchens werden mit 9 Teilen des in Tabelle IV angegebenen Dispergiermittels, 10 Teilen Äthylenglykol und 63 Teilen Wasser so lange gemahlen, bis die Teilchengröße unterhalb von 1 µm liegt. Die erhaltenen Dispersionen sind dünnflüssig, lagerstabil und ergeben beim Färben von Wickelkörpern aus texturiertem Polyesterfasermaterial egale Färbungen.

Die Zubereitungen weisen eine gute Feinverteilung auf, die in Form der Schleuderwerte in der Tabelle IV angegeben ist.

Tabelle IV

Beispiel	Dispergiermittel	Mahl- aggregat	Vermahlungszeit [h]	Feinverteilung (Schleuderwerte)
10	1	Perlmühle	10	6/18/48/28
11	3	do.	10	5/16/43/36

Beispiele 12 und 13

20 Teile des Farbstoffs der Formel siehe Zeichenblatt Nr. 1, Beispiele 12 und 13 in Form des wässrigen Presskuchens wer-

den mit 12 Teilen des in Tabelle V angegebenen Dispergiermittels, 10 Teilen Dipropylenglykol und 58 Teilen Wasser auf eine Teilchengröße kleiner als 1 µm gemahlen. Mahl- aggregat, Mahldauer und Feinverteilung in Form der Schleuderwerte sind in Tabelle V zusammengestellt.

Die neuen Zubereitungen sind dünnflüssig, lagerstabil und für die HT-Färbung auf Polyesterfasermaterial sehr gut geeignet.

10

Tabelle V

Beispiel	Dispergiermittel	Mahl- aggregat	Mahl- dauer h	Feinverteilung (Schleuderwerte)
12	1	Attritor	20	2/11/20/67
13	4	do.	20	3/15/22/59

20

Beispiele 14 bis 16

40 Teile des Farbstoffs der Formel siehe Zeichenblatt Nr. 2, Beispiele 14 bis 16 in Form des wässrigen Presskuchens werden mit 5 Teilen des in Tabelle VI angegebenen Dispergiermittels, 10 Teilen Dipropylenglykol und 45 Teilen Wasser auf eine Teilchengröße von kleiner als 1 µm gemahlen.

Die Zubereitungen sind dünnflüssig, lagerstabil und eignen sich gut zum Färben von Baumwolle nach dem Auszieh-Halbpigmentier-Verfahren und nach dem Pad-steam-Verfahren.

30

Tabelle VI

Beispiel	Dispergiermittel	Mahl- aggregat	Mahl- dauer	Feinverteilung (Schleuderwerte)
14	3	Perlmühle	15	7/25/29/39
15	4	do.	15	4/20/31/45
16	5	do.	15	8/21/34/37

40

Beispiele 17 und 18

50 Teile des Farbstoffs der Formel siehe Zeichenblatt Nr. 2, Beispiele 17 und 18 in Form des wässrigen Presskuchens werden mit 10 Teilen des in der Tabelle VII angegebenen Dispergiermittels und 120 Teilen Wasser angeteigt und mit 10-prozentiger NaOH auf pH 9,0 eingestellt. Dann wird die Suspension 15 Stunden lang in der Perlmühle gemahlen, bis die Teilchengröße unterhalb von 1 µm liegt. Danach werden 40 Teile des gleichen Dispergiermittels und 100 Teile Wasser in die Dispersion eingegrührt und die Mischung im Sprühtrockner getrocknet. Die Sprühtrocknungsbedingungen sowie die Feinverteilung sind in Tabelle VII zusammengestellt.

50

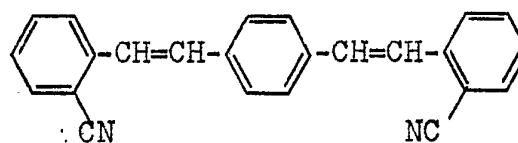
Man erhält pulverförmige Zubereitungen, die sich durch einfaches Einführen in Wasser leicht redispersieren lassen.

Tabelle VII

Beispiel	Dispergiermittel	Sprühtrocknung Gaseingangstemperatur (°C)	Feinverteilung (Schleuderwerte)
17	1	90	4/15/37/44
18	4	85	7/21/35/37

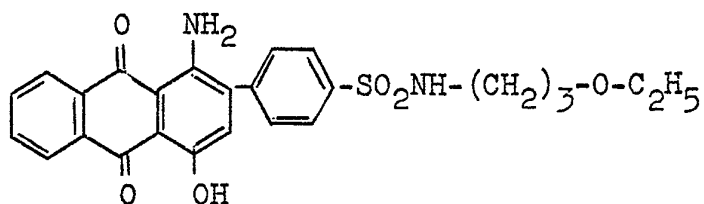
60

Beispiele 1 bis 4



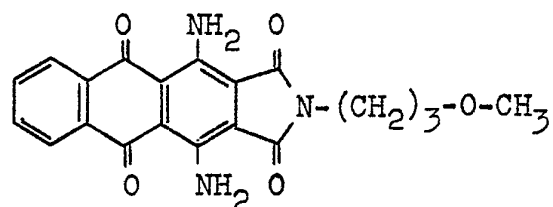
5

Beispiele 5 und 6



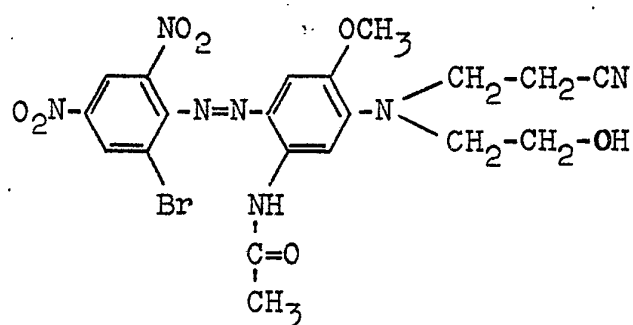
10

Beispiele 7 bis 9



15

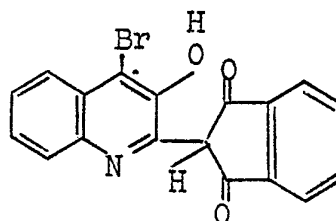
Beispiele 10 und 11



20

25

Beispiele 12 und 13



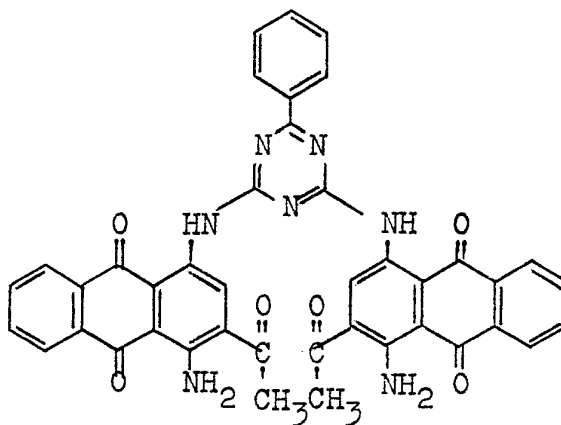
30

35

5

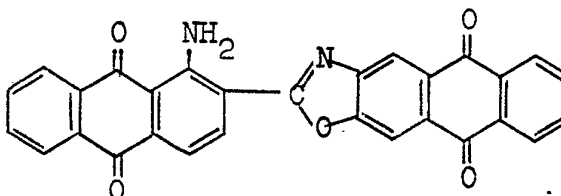
Beispiele
14 bis 16

10



15

Beispiele
17 und 18



20

25

30

35