

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 671 499 A2**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **95102883.6**

51 Int. Cl.⁶: **D06L 3/02**

22 Anmeldetag: **01.03.95**

30 Priorität: **11.03.94 DE 4408249**
14.07.94 DE 4424820

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
13.09.95 Patentblatt 95/37

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL PT SE

71 Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT**
Brüningstrasse 50
D-65929 Frankfurt am Main (DE)

72 Erfinder: **Mertens, Klaus**
Friedrich-Ebert-Strasse 11
D-63477 Maintal-Dörnigheim (DE)
Erfinder: **Hentze, Kathrin**
Nachtigallenweg 4
D-65719 Hofheim (DE)

54 **Bleichen von Synthesefasern.**

57 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zum Bleichen von Synthesefasern mit Wasserstoffperoxid, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Synthesefaser mit einer Bleichlösung, enthaltend Wasserstoffperoxid, bei einem pH-Wert der Bleichlösung von 3 bis 7 und einer Bleichtemperatur der Bleichlösung zwischen 100 und 135 °C bleicht.

EP 0 671 499 A2

Zahlreiche Produkte des täglichen Bedarfs durchlaufen im Zuge ihres Herstellungsprozesses eine Behandlung, die als Bleiche bezeichnet wird. Sie hat die Aufgabe, eine Farbveränderung zu einem helleren Ton zu bewirken. Das Ziel ist dabei ein möglichst reines Weiß. Das Bleichgut selbst soll bei dieser Behandlung nicht oder nur unwesentlich chemisch verändert werden. Ein wesentliches Bleichgut stellen die Textilfasern dar. Diese unterteilt man in Naturfasern und Chemiefasern. Die erstgenannten Fasern unterteilt man im Hinblick auf ihre Herkunft in Naturfasern tierischer Herkunft (Wolle, Seide) und Naturfasern pflanzlicher Herkunft (Baumwolle, Flachs). Eine Untergruppe der Chemiefasern stellen die sogenannten Synthefasern dar. Hierzu zählen Polyamidfasern, Polyesterfasern, Polyacrylnitrilfasern und Polyurethanfasern. In der Textilindustrie ist es allgemein üblich, Textilfasern mit oxidierenden Bleichmitteln zu behandeln, um sie zu bleichen. Bekannte Chemikalien für diesen Zweck sind Wasserstoffperoxid, Natriumchlorit und Persäuren.

Das Bleichmittel Wasserstoffperoxid findet hauptsächlich Anwendung bei den obengenannten Naturfasern sowie Textilmischgeweben.

DE-OS-2 249 062 betrifft das Bleichen von cellulosehaltigen Textilien, z.B. Baumwolle/Polyester, mittels eines Bleichmittels, bestehend aus einer wäßrigen Wasserstoffperoxidlösung, einem Alkalimetallhydroxid, einem Alkalimetallborat und einem organischen Komplexbildner. Das Bleichmittel enthält vorzugsweise das Äquivalent von 0,2 bis 1,8 Gewichtsprozent 100 prozentigem Wasserstoffperoxid, bezogen auf das Textilgut und besitzt vorzugsweise einen pH-Wert von 9,5 bis 11,5. Mit Hilfe dieses Bleichmittels wird das Textilgut vorzugsweise mit 50 bis 125 Gewichtsprozent, bezogen auf das Textilgut, imprägniert.

DE-OS-2 022 929 nennt ein Verfahren zum Bleichen von Textilmaterialien, insbesondere von Textilstoffen aus Polyester/Baumwolle, bei dem man auf das Textilmaterial eine Emulsion oder Suspension eines Bleichmittels, z.B. die Emulsion einer wäßrigen Wasserstoffperoxidlösung in einem Kohlenwasserstoff- oder halogenierten Kohlenwasserstofflösungsmittel aufbringt, das Lösungsmittel vom Textilmaterial weitgehend entfernt und anschließend das Textilmaterial wäscht.

US-A-3 649 164 beschreibt ein Verfahren zum Bleichen von cellulosehaltigen Textilien, z.B. Polyester/Baumwolle-Textilien, mit Hilfe einer wäßrigen alkalischen Wasserstoffperoxidlösung, die im allgemeinen einen Gehalt von 0,5 bis 1,5 % Wasserstoffperoxid, bezogen auf das Gewicht des Textilmaterials, 0,05 bis 0,5 % eines wasserlöslichen Peroxidphosphats, bezogen auf das Gewicht des Textilmaterials und einen pH-Wert von 9 bis 14 aufweist. Zum Bleichen wird das Textilmaterial mit

einer Bleichlösung bei 140 bis 160 °F vorbehandelt und anschließend das mit Bleichlösung getränkte Gewebe bis zum Siedepunkt der Bleichlösung erhitzt.

Die vorgehend beschriebenen Bleichverfahren betreffen ausnahmslos das Bleichen von sogenannten Polyestertermischgeweben.

DE-OS-3 002 726 beschreibt ein Verfahren zum Bleichen von Fasermaterial mit Wasserstoffperoxid, bei dem man ein Fasermaterial mit Wasserstoffperoxid in einem schwach sauren Medium bei einem pH-Wert von 5 bis 7 bleicht, anschließend das Bleichsystem mit einem alkalischen Bleichmittel versetzt, dabei einen pH-Wert von 8,5 bis 11 einstellt und das Bleichen mit Wasserstoffperoxid in schwach basischem Medium fortführt.

Das zu bleichende Fasermaterial umfasst beispielsweise natürliche, synthetische oder halbsynthetische Fasern. Die aufgeführten Beispiele zeigen den Einsatz des Verfahrens zum Bleichen von Baumwolle, Wolle/Baumwolle-Mischgewebe und Polyester/Baumwolle-Mischgewebe. Es wird darauf hingewiesen, daß durch das Bleichen mit Wasserstoffperoxid im genannten schwach sauren pH-Bereich von 5 bis 7 ein Weißgrad erreicht wird, der durch Bleichen mit allein Natriumchlorit erzielt wird. Unter Hinweis auf die üblicherweise verwendeten mehrstufigen Bleichverfahren, die mit Natriumchlorit-Dechlorierung oder -Antichlorierung und zusätzlichem Bleichen mit Wasserstoffperoxid in schwach alkalischem Medium arbeiten, wird das einfache Bleichen mit Wasserstoffperoxid in schwach saurem Medium als nicht praktikabel bezeichnet.

Das Bleichmittel Wasserstoffperoxid gilt bezüglich der Anwendung bei Synthefasern zwar als bedingt verwendbar, eine ausreichende Bleichwirkung wird jedoch nicht erzielt (vgl. Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 23, Seite 25, 1984).

Für das Bleichen von Polyester wird lediglich Natriumchlorit als geeignet angesehen, da andere Bleichmittel keinen genügenden Weißeffekt ergeben sollen (vgl. BASF-Handbuch, Band 363d, 8/74, Seite 81; K. Lindner, Tenside-Textilhilfsmittel-Waschrohstoffe III, Seite 2749, 1971).

Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß auch Synthefasern, z.B. aus Polyester, mit einer Bleichlösung, enthaltend eine wäßrige Wasserstoffperoxidlösung, ausreichend gebleicht werden können.

Noch weitaus überraschender ist, daß durch Zusatz von Polyphosphaten in einer derartigen Bleichlösung ein verbesserter Bleicheffekt erzielt werden kann.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zum Bleichen von Synthefasern mit Wasserstoffperoxid, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Synthefaser mit einer Bleichlösung ent-

haltend Wasserstoffperoxid bei einem pH-Wert der Bleichlösung von 3 bis 7 und einer Temperatur der Bleichlösung zwischen 100 und 135 °C bleicht.

Beispiele für Synthesefasern sind Fasern aus Polyester, Polyamid, Polyurethan und sogenannte Acetatfasern. Bevorzugt werden Polyesterfasern eingesetzt. Es hat sich gezeigt, daß mit dem erfindungsgemäßen Verfahren nicht nur herkömmliche Polyesterfasern, sondern auch spezielle Polyesterfasern, wie flammhemmende Polyesterfasern (siehe Chemie für Textilindustrie, 43-95, Seiten 65-68, 1993) sowie Mikrofasern aus Polyester hervorragend gebleicht werden können.

Die Bleichlösung wird gewöhnlich in Form einer wäßrigen Wasserstoffperoxidlösung eingesetzt. Obwohl theoretisch Wasserstoffperoxidlösungen jeder Konzentration zur Herstellung der Bleichlösung verwendet werden können, werden aus Sicherheitsgründen Wasserstoffperoxidlösungen mit weniger als 65 Gewichtsprozent bevorzugt.

Solche mit 20 bis 35 Gewichtsprozent werden im allgemeinen bevorzugt. So beträgt beispielsweise die Konzentration des 35 prozentigen wäßrigen Wasserstoffperoxids vorzugsweise 1,0 bis 20 ml/l Bleichlösung. Höhere Mengen an Wasserstoffperoxid sind möglich, bringen jedoch keine wesentlichen Vorteile.

Zum Erzielen einer verbesserten Bleichwirkung ist es vorteilhaft der Bleichlösung eine gewisse Menge an Polyphosphaten zuzusetzen. Bei diesen Polyphosphaten handelt es sich bevorzugt um Verbindungen der Formel $\text{Me}_{n+2} \text{P}_n \text{O}_{3n+1}$ sowie $\text{Me}_n \text{P}_n \text{O}_{3n}$, wobei Me ein Alkalimetallion, Erdalkalimetallion oder Ammoniumion bedeutet und n eine Zahl zwischen 1 und 6 darstellt. Me bedeutet bevorzugt ein Alkalimetallion, insbesondere Natriumion. Beispielhaft für derartige Polyphosphate seien Verbindungen der Formel $\text{Na}_5 \text{P}_3 \text{O}_{10}$ und $\text{Na}_6 \text{P}_6 \text{O}_{18}$ genannt. Gerade im Hinblick auf diese Polyphosphate werden besonders hohe Bleicheffekte erzielt. Üblicherweise enthält die Bleichlösung 0,5 bis 10 g/l, bevorzugt 2 bis 3 g/l an Polyphosphat.

Üblicherweise enthält die erfindungsgemäße Bleichlösung weitere geeignete Bestandteile. Hierzu zählen Stabilisatoren, die den Zerfall von Wasserstoffperoxid verhindern und eventuell vorhandene Katalysatoren, die diese Zersetzung begünstigen, unwirksam machen.

Gebräuchliche Stabilisatoren sind Erdalkalimetallsalze. Bei den Erdalkalimetallsalzen hat vor allem Magnesiumsilikat Bedeutung. Des weiteren sind lösliche Magnesium- bzw. Calciumsalze, wie Magnesiumsulfat oder Calciumchlorid, geeignet. Vorzugsweise enthält die Bleichlösung weniger als 0,5 Gewichtsprozent, insbesondere weniger als 0,3 Gewichtsprozent des Erdalkalimetallsalzes.

Gegebenenfalls enthält die erfindungsgemäße Bleichlösung einen organischen Komplexbildner, z.B. eine Aminocarbonsäure oder deren Alkalimetallsalz bzw. Ammoniumsalz. Vorzugsweise enthält die Aminocarbonsäure mehr als eine Aminogruppe, mindestens eine Aminogruppe soll mit 2 Carbonsäuregruppen, insbesondere einer Essigsäure- oder einer substituierten Essigsäuregruppe, substituiert sein. Beispiele der bevorzugten Komplexbildner sind Ethylendiamintetraessigsäure, N-(2-Hydroxyethyl)-ethylendiamin-triessigsäure, Diethylentriaminpentaessigsäure, Triethyltetramin-hexaessigsäure oder eine dieser Verbindungen, in der eine oder mehrere Essigsäuregruppe(n) durch eine (2-Hydroxyphenyl)-essigsäure ersetzt wurden. Als Komplexbildner wird Diethylentriamin-pentaessigsäure oder deren Alkalimetallsalz bevorzugt. Weitere geeignete Komplexbildner sind geeignete Carbonsäuren, z.B. Gluconsäure und geeignete Phosphonsäuren oder deren Alkalimetallsalze bzw. Ammoniumsalze, wie in Chwala-Anger, Handbuch der Textilhilfsmittel, S. 1003 - 1008, 1972 angegeben.

Der Gehalt der Bleichlösung an Komplexbildner beträgt üblicherweise 0,1-5 g/l, bevorzugt 0,2-1 g/l. Die Menge des Komplexbildners hängt von der Konzentration der Wasserstoffperoxid-zersetzenden Metalle, bzw. von der Reinheit des Wassers und von der Qualität der Synthesefaser ab.

Außerdem können der erfindungsgemäßen Bleichlösung noch 0,1 bis 1 g/l eines oder mehrerer Bleichhilfsmittel, wie Protein-Abbauprodukte oder organische Phosphate, insbesondere Alkyl- und Alkylarylphosphatester, zugesetzt werden.

Spezielle Beispiele für Phosphatester sind Alkyl- und Alkylarylester von Poly(ethylenoxy)-phosphaten.

Als weiteres Additiv können der erfindungsgemäßen Bleichlösung oberflächenaktive Mittel, bevorzugt ein schaumfreies Netzmittel, zugesetzt werden, um das Waschen der Synthesefaser im Anschluß an das Bleichen zu erleichtern. Es können anionische oder nichtionische oberflächenaktive Mittel verwendet werden. Beispiele für geeignete Verbindungen sind die Kondensate von Alkylphenolen, z.B. Nonylphenol mit Ethylenoxid, Salze von Alkylarylsulfonsäuren, z.B. die Aminsalze von Dodecylbenzolsulfonsäure und langkettige Alkylsulfate. Die Konzentration des oberflächenaktiven Mittels beträgt gewöhnlich 0,5 bis 3 g/l, vorzugsweise 1 bis 2 g/l.

Weiterhin können der Bleichlösung optische Aufheller zugegeben werden. Die zugesetzte Menge beträgt im allgemeinen 0,1-5g/l Bleichlösung. Dadurch erreicht man einen in einem Einstufen-Bleich- und Aufhellprozeß optimale Weißeffekte. Gegenüber den bisherigen Bleichverfahren mit Natriumchlorit entfällt damit auch die Anforderung an

einen chloritstabilen optischen Aufheller.

Der Einsatz geringer Mengen von Alkalimetallcarbonaten, z.B. Natriumcarbonat ist ebenfalls möglich.

Die Bleichlösung besitzt einen schwach sauren bis neutralen pH-Wert, vorzugsweise einen pH-Wert im Bereich von 3,0-7,0, insbesondere im Bereich von 5,0-7,0. Der pH-Wert, der für eine maximale Bleichwirkung erforderlich ist, hängt z.B. von der Art und der Qualität des Textilguts ab und kann z.B. durch Änderung der Säurekonzentration, z.B. durch Zusatz von Essigsäure, eingestellt werden.

Bei der Bleiche der Synthefasern beträgt das Flottenverhältnis im allgemeinen 1:3 bis 1:40, vorzugsweise 1:10 bis 1:20. Das Bleichen der Synthefasern erfolgt im sogenannten Hochtemperatur-Bereich (HT) bei einer Temperatur im Bereich von 100 bis 135 °C, bevorzugt im Bereich von 120 bis 130 °C. Bei diesen Temperaturen beträgt der benötigte Dampfdruck vorzugsweise 1 bis 3,5 atm., insbesondere 2 bis 3 atm.. Die Zeit, die bei einer bestimmten Temperatur notwendig ist, um eine bestimmte Bleichwirkung zu erreichen, hängt von der Temperatur ab: bei 100 °C vorzugsweise 80 bis 120 Minuten und bei 135 °C vorzugsweise 10 bis 30 Minuten. Im Hinblick auf den gesamten Temperaturbereich ergibt sich eine Behandlungsdauer von 10 bis 120 Minuten.

Im Anschluß an den Bleichvorgang wird das gebleichte Textilgut bevorzugt mit heißem Wasser neutral gewaschen.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird üblicherweise in herkömmlichen HT-Bleichapparaten durchgeführt.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es möglich, ein Weiß zu erzielen, das dem Weiß der herkömmlich gebleichten Fasern, z.B. chloritgebleichten Fasern, entspricht. Darüber hinaus verläuft das erfindungsgemäße Verfahren in einer einzigen Stufe ab und erfordert nur eine Bleichvorrichtung. Durch den vermeidbaren Einsatz von bisher üblichen Bleichmitteln wie Natriumchlorit wird die Reinhaltung der Umwelt in hohem Maße verwirklicht. Gegenüber den bisherigen Bleichverfahren mit Natriumchlorit entfällt auch die Anforderung an einen chloritbeständigen Aufheller. Des weiteren sind die verwendeten Maschinen bzw. Apparaturen denen bei diesem Verfahren auftretenden korrodierenden Bedingungen nicht ausgesetzt.

Anwendungsbeispiele:

Die erzielten Weißgrade werden nach Ganz bestimmt (siehe R. Griesser, Rev. Prog. Coloration, Vol. 11, S.25, 1981).

Beispiel 1:

Ein Textilstoff aus Polyester wird mit einer Bleichlösung, enthaltend 5 ml/l 35 gew.-%ige wäßrige Wasserstoffperoxidlösung, mit einem pH-Wert von 6-7 und einer Temperatur von 130 °C über einen Zeitraum von 45 Minuten gebleicht. Das Flottenverhältnis beträgt 1:20. Es wird ein Weißgrad von 80 erzielt.

Beispiel 2:

Ein Textilstoff aus Polyester wird mit einer Bleichlösung, enthaltend 5 ml/l 35 gew.-%ige wäßrige Wasserstoffperoxidlösung und 3 g/l Natriumpolyphosphat, mit einem pH-Wert von 6-7 (eingestellt mit Essigsäure) und einer Temperatur von 130 °C über einen Zeitraum von 45 Minuten gebleicht. Das Flottenverhältnis beträgt 1:20. Es wird ein Weißgrad von 85 erzielt.

Beispiel 3:

Ein Textilstoff aus Polyester wird mit einer Bleichlösung, enthaltend 5 ml/l 35 gew.-%ige wäßrige Wasserstoffperoxidlösung, 3 g/l Natriumpolyphosphat und 0,5 g/l eines optischen Aufhellers (® Hostalux ERE), mit einem pH-Wert von 6-7 (eingestellt mit Essigsäure) und einer Temperatur von 130 °C über einen Zeitraum von 45 Minuten gebleicht. Das Flottenverhältnis beträgt 1:20. Es wird ein Weißgrad von 215 erzielt.

Vergleichsbeispiel 1:

(analog DE-OS-30 02 726)

Ein Textilstoff aus Polyester wird mit einer Bleichlösung, enthaltend 5 ml/l 35 gew.-%ige wäßrige Wasserstoffperoxidlösung, in einem schwach sauren Medium mit einem pH-Wert von 6,9, bei einer Temperatur von 90 °C, über einen Zeitraum von 60 Minuten gebleicht. Anschließend wird das Bleichsystem mit einem alkalischen Mittel (wäßrige Natriumhydroxidlösung enthaltend Natriumsilikat) versetzt und der Textilstoff in einem schwach alkalischen Medium mit einem pH-Wert von 11, bei einer Temperatur von 80 °C über einen Zeitraum von 60 Minuten gebleicht. Das Flottenverhältnis beträgt 1:10. Es wird ein Weißgrad von 81 erzielt.

Vergleichsbeispiel 2:

(Natriumchloritbleiche)

Ein Textilstoff aus Polyester wird mit einer Bleichlösung, enthaltend 1,5g/l Natriumchlorit, 1,0 g/l eines Bleichhilfsmittels und 0,5 g/l eines Netzmittels (® Hostapal FA) bei einer Temperatur von 130 °C, über einen Zeitraum von 45 Minuten ge-

bleicht. Das Flottenverhältnis beträgt 1:20. Es wird ein Weißgrad von 86 erzielt.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Bleichen von Synthefasern mit Wasserstoffperoxid, dadurch gekennzeichnet, daß man die Synthefaser mit einer Bleichlösung, enthaltend Wasserstoffperoxid, bei einem pH-Wert der Bleichlösung von 3 bis 7 und einer Temperatur der Bleichlösung zwischen 100 und 135 °C bleicht.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Synthefasern Fasern aus Polyester, Polyamid, Polyurethan oder Acetatfasern eingesetzt werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Bleichlösung eine bis 65 gew-%ige Wasserstoffperoxidlösung enthält.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Bleichlösung eine 20 bis 35 gew-%ige Wasserstoffperoxidlösung enthält.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung zusätzlich Stabilisatoren enthält.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als Stabilisatoren Erdalkalimetallsalze, bevorzugt Magnesiumsalze und/oder Calciumsalze, verwendet.

7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Bleichlösung weniger als 0,5 Gewichtsprozent, insbesondere weniger als 0,3 Gewichtsprozent Erdalkalimetallsalz enthält.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung organische Komplexbildner, bevorzugt eine Amino-carbonsäure oder deren Alkalimetallsalz enthält.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Bleichlösung zwischen 0,1-5 g/l, bevorzugt 0,2-1 g/l an organischem Komplexbildner enthält.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Bleichlösung zwischen 0,1-5 g/l, bevorzugt 0,2-1 g/l eines Bleichhilfsmittels enthält.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß Protein-Abbauprodukte, Alkylphosphatester und/oder Alkylarylphosphatester als Bleichhilfsmittel verwendet werden.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Bleichlösung ein oberflächenaktives Mittel enthält.

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß Kondensate von Alkylphenolen, Salze von Alkylarylsulfonsäuren und/oder Alkylsulfate als oberflächenaktive Mittel verwendet werden.

14. Verfahren nach Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Bleichlösung 0,5 bis 3 g/l, bevorzugt 1 bis 2 g/l eines oberflächenaktiven Mittels enthält.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Bleichlösung 0,5 bis 10 g/l, bevorzugt 2 bis 3 g/l eines Polyphosphates enthält.

16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß ein Polyphosphat der Formel $\text{Me}_{n+2} \text{P}_n \text{O}_{3n+1}$ oder $\text{Me}_n \text{P}_n \text{O}_{3n}$, wobei Me ein Alkalimetallion, Erdalkalimetallion oder Ammoniumion bedeutet und n eine Zahl zwischen 1 und 6 bedeutet, eingesetzt wird.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Bleichlösung 0,1 bis 5 g/l eines optischen Aufhellers enthält.

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Bleichlösung einen pH-Wert von 5,0 bis 7,0 besitzt.

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Bleichlösung eine Temperatur zwischen 120 bis 130 °C besitzt.

20. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß das Flottenverhältnis 1:3 bis 1:40, bevorzugt 1:10 bis 1:20 beträgt.