

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 070 781 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

24.01.2001 Patentblatt 2001/04

(51) Int Cl.7: **D06P 1/52**, D06P 1/00,
D06M 15/507

(21) Anmeldenummer: **99810650.4**

(22) Anmeldetag: **19.07.1999**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI

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

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

(54) **Erhöhung der Nassgleitfähigkeit von Textilmaterial und Nassgleitmittel dafür**

(57) Verwendung von

(P_S) in Wasser dispergierbaren oder löslichen Polyestern

gegebenenfalls in Form von wässrigem Präparat, als
Naßgleitmittel beim Behandeln von textiler Stückware
mit einem Textilbehandlungsmittel (T) aus wässriger

Flotte unter solchen Bedingungen, die sonst im textilen
Substrat die Bildung von Lauffalten und/oder das Auf-
treten von Reibungen im oder am Substrat begünstigen
würden, besonders als Naßgleitmittel beim Färben von
Polyester im Jet,
die entsprechenden Naßgleitmittel und deren Herstel-
lung und Präparate davon.

EP 1 070 781 A1

Beschreibung

[0001] Bei der Behandlung von Textilmaterial in Form von textiler Stückware, besonders in Strang- oder Schlauchform, im wesentlichen beim Vorbehandeln, Färben, optischen Aufhellen oder Nachbehandeln, in wäßriger Flotte unter solchen Bedingungen, daß im textilen Substrat Lauffalten entstehen können oder Reibungen vom Substrat gegen benachbartes Substrat oder Apparateile stattfinden können, sind unerwünschte Erscheinungen die Markierung der Lauffalten und die Entstehung und Markierung von Scheuerstellen, welche dann als entsprechende Unegalitäten das Warenbild und gegebenenfalls auch die physikalischen Eigenschaften der behandelten Ware und folglich der fertigen Ware beeinträchtigen. Um diesen störenden Erscheinungen entgegen zu wirken, werden in den entsprechenden Verfahrensstufen Naßgleitmittel eingesetzt, die die Neigung zur Bildung bzw. Stabilisierung und folglich Markierung von Falten, insbesondere Lauffalten, verringern und die Reibung Substrat/Substrat und Substrat/Metall und folglich die Neigung zur Bildung und Markierung von Scheuerstellen verringern. Es wurde bereits vorgeschlagen, verschiedene Arten von Wachsdispersionen als Lauffaltenverhinderungsmittel (Gleitmittel) einzusetzen. Bei der steten Weiterentwicklung der Verfahren und Maschinen, mit dem Ziel der Leistungserhöhung und umweltgerechten Verfahrensweise, werden Maschinen und Verfahren entwickelt, die für höhere Geschwindigkeiten bzw. höhere Leistungen konzipiert sind und/oder bei kürzeren Flottenverhältnissen arbeiten. Dadurch werden den eingesetzten Gleitmitteln auch höhere Anforderungen gestellt. So müssen sie zum Beispiel besonders hohen Scherkräften gegenüber beständig sein und dabei ihre Wirkung auch bei kurzen Flotten möglichst gut entfalten. Je kürzer die Flotte, desto größer muß die Wirksamkeit der jeweiligen Behandlungsmittel sein, da das Naßgleiten der Ware und das Erzielen eines egal ruhigen Warenbildes ohne Schädigung der Ware umso mehr erschwert ist, desto größer der Anteil an Flotte ist, der von der Ware aufgenommen wird.

[0002] Es wurde nun gefunden, daß bestimmte Polyester einer bestimmten Hydrophilie, wie sie ausreicht, damit der Polyester in Wasser dispergierbar oder löslich sei, insbesondere selbstdispersierbar oder kolloidal löslich sei, besonders wie sie als Schmutzlösemittel verwendet werden, sich überraschend vorteilhaft als Naßgleitmittel bei der Behandlung von Textilmaterial in Form von textiler Stückware, besonders aus Polyesterfasern, in Düsenfärbeapparaten auswirken, wobei sie z. B. die Färbung nicht behindern oder beeinträchtigen, sondern auf dem nassen Substrat überraschend gut und äußerst oberflächlich als Naßgleitmittel wirken.

[0003] Die Erfindung betrifft die Verwendung solcher Polyester wie unten definiert als Naßgleitmittel für die Behandlung von Textilmaterial in Form von textiler Stückware, die entsprechenden Naßgleitmittel und de-

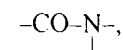
ren Herstellung und Präparate davon.

[0004] Ein erster Gegenstand der Erfindung ist also die Verwendung von

(P_S) in Wasser dispergierbaren oder löslichen Polyestern

als Naßgleitmittel beim Behandeln von textiler Stückware mit einem Textilbehandlungsmittel (T) aus wäßriger Flotte unter solchen Bedingungen, die sonst im textilen Substrat die Bildung von Lauffalten und/oder das Auftreten von Reibungen im oder am Substrat begünstigen würden.

[0005] Als Polyester (P_S) können bekannte Polyester eingesetzt werden oder auch solche, die analog zu bekannten Polyestern herstellbar sind. Zur Herstellung der Polyester (P_S) werden vorteilhaft solche Ausgangsprodukte verwendet, die zur Bildung linearer Polyesterketten geeignet sind, insbesondere difunktionelle Verbindungen (D), und gegebenenfalls monofunktionelle Verbindungen (E) die zum Endverschluß der Polyester geeignet sind, und/oder höhere oligofunktionelle Verbindungen (H) die zur Verzweigung der Polyester geeignet sind. Die erfindungsgemäß einzusetzenden Polyester (P_S) sind in Wasser dispergierbar (vorzugsweise selbstdispersierbar) oder löslich (vorzugsweise kolloidal löslich) und enthalten im jeweiligen Molekül mindestens einen hydrophilen Bestandteil und mindestens einen hydrophoben Bestandteil, so daß der entstehende Polyester eine entsprechende Hydrophilie aufweist, in Wasser dispergierbar oder löslich ist, insbesondere selbstdispersierbar oder höchstens kolloidal löslich ist. Bei den mono-, di- und höheren oligofunktionellen Verbindungen handelt es sich im wesentlichen um Carbonsäuren oder geeigneten funktionellen Derivaten davon, vornehmlich Ester niedrigmolekularer Alkohole die durch Umesterung abspaltbar sind, besonders Ester von C₁₋₄-Alkoholen, z.B. Äthylester oder vorzugsweise Methylester, oder Anhydride, einerseits, und um Hydroxyverbindungen, insbesondere Alkohole, andererseits, die durch Veresterung oder Umesterung zu entsprechenden Carbonsäureestergruppen führen, oder noch um Lactone von Hydroxycarbonsäuren, und können gegebenenfalls ein oder auch mehrere heteroatomische Brückenglieder enthalten, z.B. -O-, -CO-, -CO-O-,



-CO-NH-, -NH-CO-O-, -NH-CO-NH- oder -SO₂-.

[0006] Als (D) eignen sich insbesondere

(A) aliphatische oder araliphatische Dirole, insbesondere

(A₁) aliphatische und araliphatische Dirole die sonst keine hydrophilen Komponenten oder Substituenten enthalten, insbesondere Alkan-diole mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, wobei der

Alkanrest linear oder, wenn er 3 bis 10 Kohlenstoffatome enthält, auch verzweigt sein kann, oder, wenn er 4 bis 10 Kohlenstoffatome enthält, auch zyklisch sein kann, Di-(C₁₋₂-hydroxyalkyl)-benzole, wasserunlösliche Polyätherdiole, Polyesterdiole, Polycarbonatdiole, Polyurethandiole und Polyesterurethandiole, und (A₂) aliphatische oder araliphatische Diole, die mindestens eine hydrophile Komponente und/oder mindestens einen hydrophilen Substituenten enthalten, vornehmlich wasserlösliche Polyalkylenglykole (insbesondere Polyäthylenglykole, Oligopropylenglykole und Copolyäthylen/propylenglykole) und Polyätherurethandiole, aliphatische oder araliphatische sulfogruppenhaltige Diole die eine oder mehrere, z.B. eine oder zwei, Sulfogruppen enthalten, und aliphatische oder araliphatische carboxygruppenhaltige Diole die eine oder mehrere, z.B. eine oder zwei, Carboxygruppen in Alkalimetallsalzform enthalten;

(B) aliphatische, aromatische oder araliphatische Dicarbonsäuren, insbesondere

(B₁) Alkandicarbonsäuren mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen im Alkanrest, wobei, wenn der Alkanrest 4 bis 10 Kohlenstoffatome enthält, er gegebenenfalls durch Sauerstoff unterbrochen sein kann, aromatische Dicarbonsäuren mit einem bis drei Benzolringen, wovon zwei gegebenenfalls kondensiert sein können, oder araliphatische Dicarbonsäuren, die 9 bis 18 Kohlenstoffatome enthalten und dabei einen Benzolring oder zwei gegebenenfalls kondensierte Benzolringe enthalten, wobei aromatische Ringe gegebenenfalls über Sauerstoff an weitere aliphatische, aromatische oder araliphatische Teile des Moleküls gebunden sein können oder gegebenenfalls über eine Sulfogruppe an einen weiteren aromatischen Teil des Moleküls gebunden sein können, und (B₂) aliphatische, aromatische oder araliphatische Dicarbonsäuren, die mindestens 4 Kohlenstoffatome enthalten und worin der Kohlenwasserstoffrest, an welchen mindestens eine der zwei Carboxygruppen gebunden ist, 1 bis 14 Kohlenstoffatome enthält, und die im Molekül mindestens einen hydrophilen Rest (z.B. eine hydrophile Polyäthylenglykolätherkette) und/oder mindestens einen hydrophilen Substituenten (z.B. eine oder mehrere, insbesondere eine oder zwei, Sulfogruppen) enthalten;

(C) aliphatische Hydroxymonocarbonsäuren, insbesondere

(C₁) aliphatische unsubstituierte Hydroxycarbonsäuren mit 3 bis 18 Kohlenstoffatomen, gege-

benenfalls in Lactonform, oder Vorpolymere (Polyester) davon.

[0007] Als (A₁) seien beispielsweise genannt Äthylenglykol, 1,3-Propandiol, 2,4-Dimethyl-2-äthylhexan-1,3-diol, 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol, 2-Äthyl-2-butyl-1,3-propandiol, 2-Äthyl-2-isobutyl-1,3-propandiol, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 2,2,4-Trimethyl-1,6-hexandiol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandimethanol, 2,2,4,4-Tetramethyl-1,3-cyclobutandiol, para-Xylylendiol, 1,2-Propylenglykol, Neopentylglykol, Polytetrahydrofurane, höhere Polypropylenglykole (mit > 10 Monomereinheiten), Polycaprolactone aus der Anlagerung von einem ε-Caprolacton an ein Alkandiol (z.B. an eines der obengenannten), oder Polycarbonatdiole aus den oben genannten Alkandiolen. Unter den Diolen (A₁) sind die C₂₋₄-Alkandiole bevorzugt, insbesondere Propylenglykol, Äthylenglykol und Kombinationen von Propylenglykol und Äthylenglykol.

[0008] Als (A₂) seien beispielsweise genannt: Polyäthylenglykole (z.B. mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht $\bar{M}_w$ im Bereich von 200 bis 10000, vorzugsweise 500 bis 5000), wasserlösliche Oligopropylenglykole (mit ≤ 10 Monomereinheiten), Alkandiole mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen und die eine oder zwei Sulfogruppen als Substituenten tragen, und gegebenenfalls oxäthyliert und/oder oxypropyliert sind, Benzoldimethanole die am Benzolring eine Sulfogruppe als Substituent tragen, z.B. 2-Sulfobutandiol und Anlagerungsprodukte davon mit Äthylenoxyd und gegebenenfalls Propylenoxyd, Sulfo-1,2-benzoldimethanol (Sulfo-xylylglykol) und Sulfo-1,4-benzoldimethanol, oder noch sulfonierte Diepoxyde von Alkandiolen oder Polyäthylenglykolen (z.B. aus der Umsetzung der jeweiligen Alkandiole oder Polyäthylenglykole mit Epichlorhydrin und Sulfonierung mit einem Bisulfit, z.B. mit Natriumbisulfit) und sulfonierte oxalkylierte Alkandiole (z.B. aus der Sulfonierung des Anlagerungsproduktes von Oxiranen - vornehmlich Äthylenoxyd und/oder Propylenoxyd - an Alkandiolen mit Sulfit, z.B. mit Natriumsulfit), oder noch Monoamidierungsprodukte von Di- oder höheren Carbonsäuren [z.B. solchen vom untenstehenden Typus (B₁) oder (H₂)] mit niedrigmolekularen Dialkanolaminen, z.B. mit Di-äthanol-, -propanol- oder -isopropanolamin, wobei die nicht amidierten Carboxygruppen in Alkalimetallsalzform (besonders als Na-, Li- oder K-Salz) vorliegen. Unter den Diolen (A₂) sind die Polyäthylenglykole bevorzugt.

[0009] Als (B₁) seien beispielsweise genannt: Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Pimelinsäure, Suberinsäure (Korksäure), Azelainsäure, Sebacinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Dimethylmalonsäure, Diglykolsäure, 3,3'-Oxydipropionsäure, Trimethyladipinsäure, Itaconsäure, Orthophthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Oxydibenzoesäure, Naphthalin-2,6-dicarbonsäure, Naphthalin-1,8-dicarbonsäure, Naphthalin-1,4-dicarbonsäure, 1,2-Di-(p-carboxyphenoxy)-ät-

han, 1,2-Di-(p-carboxyphenyl)-äthan, Biphenyl-2,2'-dicarbonsäure, 1,4-Cyclohexandicarbonsäure und 4,4'-Dicarboxy-diphenylsulfon. Unter den aliphatischen Dicarbonsäuren (B_1) sind die α,ω -Dicarbonsäuren bevorzugt; unter den aliphatischen, aromatischen und araliphatischen Dicarbonsäuren (B_1) sind die aromatischen bevorzugt, besonders die Terephthalsäure.

[0010] Als (B_2) seien beispielsweise genannt: Sulfobemsteinsäure, Methylsulfobernsteinsäure, Sulfomethylbernsteinsäure, 4-Sulfo-phthalsäure, 5-Sulfo-isophthalsäure, Dimethylsulfoisophthalsäure, Sulfoterephthalsäure, Sulfomalonsäure 5-(p-Sulfo-phenoxy)-isophthalsäure-1,3-dimethylester, Phenyl-3,5-dicarboxy-benzolsulfonsäure, 2,6-Dimethylphenyl-3,5-dicarboxybenzolsulfonsäure, Naphthylidicarbonsäurebenzolsulfonsäure, Sulfo-4-naphthalin-2,7-dicarbonsäure, Sulfo-bis-(hydroxycarbonyl)-4,4'-diphenylsulfon und Sulfonierungsprodukte von Oligoestern ungesättigter Dicarbonsäuren erhältlich durch Umsetzung davon z.B. mit Natriumsulfit z.B. auf der Basis von Maleinsäure, Itaconsäure, oder Citraconsäure z.B. mit den obengenannten Alkandiolen, und Polyoxyalkylendicarbonsäuren, z.B. aus der Carboxymethylierung von Polyakylenglykolen oder aus der katalytischen oder elektrochemischen Oxydation der endständigen $\text{CH}_2\text{-OH}$ Gruppen von Polyakylenglykolen zu COOH Gruppen, wobei die Polyakylenglykole vorzugsweise Polyäthylen- und/oder -propylen-glykole sind. Unter den sulfogruppenhaltigen Säuren (B_2) ist vor allem die 5-Sulfo-isophthalsäure bevorzugt; unter den Säuren (B_2) sind die sulfogruppenfreien bevorzugt, vor allem die polyäthylenglykolätherkettenhaltigen.

[0011] Als (C_1) seien beispielsweise genannt: Glykolsäure, Hydroxypropionsäure, 12-Hydroxystearinsäure, 2-Hydroxycapronsäure, 3- oder 4-Hydroxybuttersäure, ϵ -Caprolacton, γ -Butyrolacton und 3,3-Dimethyl-4-butyrolacton, und Vorpolymere davon.

[0012] Als monofunktionelle Verbindungen (E) für den Endverschluß der Polyester eignen sich z.B.

(E_1) einfache Alkohole oder Carbonsäuren, die nicht zur Hydrophilie des Polyesters beitragen, und (E_2) Hydroxy- oder Carboxyverbindungen, die zur Hydrophilie der Polyester beitragen können, besonders solche, die hydrophile Polyakylenglykolätherketten enthalten und/oder eine oder zwei Sulfogruppen als Substituenten tragen.

[0013] Als (E_1) eignen sich insbesondere

(E_{11}) einfache aliphatische oder araliphatische Alkohole, z.B. C_{1-6} -Alkanole und Phenylalkane, und (E_{12}) einfache aliphatische, araliphatische oder aromatische Monocarbonsäuren, z.B. C_{2-4} -alkanoische Säuren und gegebenenfalls alkylsubstituierte Benzoesäuren.

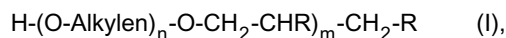
[0014] Als (E_2) eignen sich insbesondere

(E_{21}) aliphatische oder araliphatische Hydroxyverbindungen, die einen hydrophilen Molekülteil enthalten, z.B. eine Polyakylenglykolätherkette enthalten und/oder eine oder mehrere Sulfogruppen als Substituenten tragen, und (E_{22}) aliphatische, araliphatische oder aromatische, carboxygruppenhaltige, hydrophile Verbindungen, die einen hydrophilen Molekülteil enthalten, z.B. eine Polyakylenglykolätherkette enthalten und/oder eine oder mehrere Sulfogruppen als Substituenten tragen.

[0015] Als (E_{11}) seien beispielsweise genannt: Methanol, Äthanol, Isopropanol, Cyclohexanol, Benzylalkohol und (C_{1-4} -Alkyl)-Benzylalkohol.

[0016] Als (E_{12}) seien beispielsweise genannt: Benzoesäure, Essigsäure und Propionsäure.

[0017] Als (E_{21}) seien beispielsweise genannt: Anlagerungsprodukte von Äthylenoxyd und/oder Propylenoxyd, und gegebenenfalls Butylenoxyd oder Styroloxyd, an einen aliphatischen Monoalkohol mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen oder an ein Alkylphenol mit insgesamt 10 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei vorteilhaft mindestens 50 Mol-% der vorhandenen Alkylenoxygruppen Äthylenoxygruppen sind und die eingebauten Polyakylenglykolätherketten vorzugsweise solche sind, die ausschließlich aus Äthylenoxyeinheiten bestehen (z.B. bis zu einem durchschnittlichen Molekulargewicht im Bereich von 200 bis 20000, besonders 200 bis 5000), und aliphatische und/oder araliphatische Hydroxyverbindungen die eine oder zwei Sulfogruppen als Substituenten tragen und gegebenenfalls Oxyäthylen- und/oder Oxypropylengruppen im Molekül enthalten. Darunter sind Anlagerungsprodukt von Äthylenoxyd an ein niedrigmolekulares Alkanol (insbesondere C_{1-4} -Alkanol) bevorzugt. Besonders erwähnenswerte sulfogruppenhaltige Verbindungen des Typus (E_{21}) sind 2-Hydroxyäthansulfonsäure, 2-Hydroxypropansulfonsäure, 4-(2-Hydroxyäthoxy)-benzolsulfonsäure und Verbindungen der durchschnittlichen Formel



worin

Alkyl	Äthylen und/oder Propylen-1,2,
R	Wasserstoff oder SO_3H ,
m	0 oder 1
n	eine Zahl im Bereich von 1 bis 30

bedeuten, wobei mindestens eines der beiden Symbole R SO_3H bedeutet.

[0018] Als (E_{22}) seien beispielsweise genannt: Carboxymethylierungsprodukte von Anlagerungsprodukten von Äthylenoxyd und/oder Propylenoxyd an einen aliphatischen Monoalkohol mit 1 bis 18 Kohlenstoffato-

men, wobei vorteilhaft mindestens 50 Mol-% der vorhandenen Alkylenoxygruppen Äthylenoxygruppen sind und die eingebauten Polyalkylenglykolätherketten vorzugsweise solche sind, die ausschließlich aus Äthylenoxyeinheiten bestehen, (z.B. bis zu einem durchschnittlichen Molekulargewicht im Bereich von 200 bis 5000), oder Produkte der katalytischen oder elektrochemischen Oxydation der endständigen $-\text{CH}_2-\text{OH}$ Gruppen solcher Anlagerungsprodukte zu endständigen $-\text{COOH}$ Gruppen, oder aliphatische, araliphatische oder aromatische Carbonsäuren mit 7 bis 22 Kohlenstoffatomen, die eine Sulfogruppe als Substituent tragen, z.B. ortho-, meta- oder para-Sulfobenzoessäure oder sulfonierte Ölsäure (z.B. aus der Umsetzung von Ölsäure mit Natriumsulfit). Unter den genannten Verbindungen (E_{22}) sind die sulfogruppenfreien bevorzugt.

[0019] Unter den Komponenten (E_1) und (E_2) sind die Komponenten (E_2) bevorzugt, besonders (E_{21}), vor allem die nicht-ionogenen.

[0020] Als (H) eignen sich tri- und höhere oligofunktionelle Verbindungen, die unter Esterbildung zu verzweigten Produkten führen können, insbesondere

(H_1) Verbindungen die 3 bis 10 alkoholische Hydroxygruppen enthalten,

(H_2) Verbindungen die 3 oder mehr, z.B. 3 oder 4, Carboxygruppen enthalten,

und (H_3) Hydroxycarbonsäuren die mindestens 2 Carboxygruppen und/oder mindestens 2 Hydroxygruppen enthalten.

[0021] Als (H_1) kommen beispielsweise Tri- bis Hexahydroxyalkane z.B. mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen in Betracht, z.B. Pentaerythrit, Trimethyloläthan, Trimethylolpropan, Glycerin, Mannit, Sorbit und 1,2,3-Hexantriol, und deren Oxalkylierungsprodukte, besonders Oxyäthylierungs- und/oder Oxypropylierungsprodukte z.B. mit 1 bis 20 Oxyäthylengruppen und gegebenenfalls 1 bis 10 Oxypropylengruppen.

[0022] Als Oligocarbonsäuren (H_2) können aliphatische, araliphatische oder vorzugsweise aromatische Verbindungen, z.B. mit 6 bis 15 Kohlenstoffatomen, verwendet werden, vorzugsweise Benzoltricarbonsäuren (insbesondere Trimellitsäure, Hemimellitsäure oder Trimellinsäure).

[0023] Als Hydroxycarbonsäuren (H_3) eignen sich aromatische oder auch aliphatische Verbindungen, z.B. aromatische benzolische Dicarbonsäuren, die eine Hydroxygruppe am Benzolring tragen, z.B. Hydroxy-4-oder -5-isophthalsäure, oder aliphatische gesättigte Dicarbonsäuren mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen, z.B. Hydroxy-2-methylbemsteinsäure, Hydroxymethylglutarsäure und Hydroxyglutarsäure, oder aliphatische gesättigte Carbonsäuren mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, die 2 bis 6 Hydroxygruppen tragen können, insbesondere Ascorbinsäure, Gluconsäure und Glukoheptonsäure, oder noch Teilamidierungsprodukte von tri- oder höherfunktionellen Carbonsäuren [z.B. solchen vom Typus

(H_2)] mit niedrigmolekularen Mono- oder Dialkanolaminen, z.B. mit Mono- oder Di-äthanol-, -propanol- oder -isopropanol-amin, oder noch Monoamidierungsprodukte von Dicarbonsäuren [z.B. solchen vom Typus (B_1)] mit niedrigmolekularen Dialkanolaminen, z.B. mit Di-äthanol-, -propanol- oder -isopropanol-amin, wobei die nicht amidierten Carboxygruppen in Form der freien Säure vorliegen.

[0024] Zur Herstellung der erfindungsgemäß einzusetzenden Polyester (P_S) werden vorteilhaft difunktionelle Verbindungen eingesetzt, insbesondere Diole (A), welche mit entsprechenden Dicarbonsäuren insbesondere vom Typus (B) oder funktionellen Derivaten davon und gegebenenfalls mit Hydroxycarbonsäuren vom Typus (C) umgesetzt werden, oder Polymerisationsprodukte von Hydroxycarbonsäuren (bzw. Lactonen davon) insbesondere vom Typus (C) die gegebenenfalls mit (Poly)estern aus Diolen insbesondere vom Typus (A) mit entsprechenden Dicarbonsäuren, insbesondere vom Typus (B), bzw. funktionellen Derivaten davon, weiterumgesetzt werden. Gewünschtenfalls können monofunktionelle und/oder höhere oligofunktionelle Verbindungen, z.B. vom Typus (E) bzw. (H), eingesetzt werden, um, insbesondere mit (H), verzweigte Polyester herzustellen, bzw. mit (E) eine Endgruppe (Hydroxy- oder Carboxygruppe) zu verschließen. Die relativen Mengen bzw. Molverhältnisse der jeweiligen Ausgangsverbindungen werden zweckmäßig so gewählt, daß die daraus hergestellten Polyester die gewünschten Hydrophilieeigenschaften aufweisen, d.h. insbesondere so, daß die Polyester, neben einem hydrophoben Molekülteil auch einen hydrophilen Molekülteil aufweisen, was insbesondere durch geeignete Wahl entsprechender Ausgangsverbindungen gesteuert werden kann. So werden z.B. mit Diolen vom Typus (A_1) bzw. mit Dicarbonsäuren vom Typus (B_1) oder Hydroxymonocarbonsäuren vom Typus (C_1) hydrophobe Molekülteile aufgebaut, während mit Komponenten vom Typus (A_2) bzw. (B_2) hydrophile Molekülteile eingefügt werden. Auch mit Verbindungen vom Typus (E_{21}) und (E_{22}) wird zur Hydrophilie der Polyester beigetragen.

[0025] Die Veresterungsumsetzung (bzw. Umesterungsumsetzung, wenn Carbonsäureester abspaltbarer Alkohole umgeestert werden) kann auf an sich bekannte Weise durchgeführt werden, wobei die jeweiligen gewählten Komponenten (D) und gegebenenfalls (H) und/oder (E) unter Zusatz geeigneter Katalysatoren, bei erhöhter Temperatur, zum Beispiel im Bereich von 150 bis 280°C, vorzugsweise 160 bis 260°C, umgesetzt werden. Wenn Diole (A) eingesetzt werden, ist es von Vorteil, zuerst die flüchtigeren einzusetzen und erst nach begonnener oder fortgeschrittener Veresterung davon die weniger flüchtigen zur weiteren Veresterung zuzugeben. Die Veresterung (bzw. Umesterung) kann, z.B. in Gegenwart inerte Lösungsmittel oder vorzugsweise in Abwesenheit jeglicher Lösungsmittel, zunächst unter Normaldruck durchgeführt werden, wobei dann unter verminderten Druck flüchtige Nebenprodukte z.

B. nicht-umgesetzte Ausgangsprodukte und sonstige flüchtige Begleitsubstanzen, entfernt werden können. Geeignete Umesterungs- und Kondensationskatalysatoren sind z.B. übliche Verbindungen mehrwertiger Metalle, z.B. Titanetraisopropylat, Mangan-(II)-acetat, Di-
butylzinnoxid oder Antimontrioxid/Calciumacetat, die in den an sich üblichen Konzentrationen eingesetzt werden können, z.B. im Bereich von 0,0005 bis 1 Gew.-%, besonders 0,002 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf (P_S).

[0026] Die hydrophilen Ausgangsverbindungen können z.B. ausschließlich solche sein, die Polyäthylenglykolätherketten enthalten, welche zur Herstellung nicht-ionogener Polyester geeignet bzw. bevorzugt sind, oder ausschließlich solche, die Sulfogruppen als hydrophile Substituenten enthalten, welche zur Herstellung anionischer Polyester geeignet bzw. bevorzugt sind, oder auch eine Kombination beider.

[0027] Die jeweiligen Molverhältnisse werden vorteilhaft so gewählt, daß ein Überschuß an Hydroxyverbindungen gegenüber Carboxyverbindungen insgesamt eingesetzt wird, je nach Flüchtigkeit der eingesetzten Dirole, und vorteilhaft so, daß allfällige Carboxygruppen mit monofunktionellen Alkoholen, vorzugsweise solchen vom Typus (E_{21}), verschlossen werden. Wenn höhere oligofunktionelle Verbindungen vom Typus (H) eingesetzt werden, wird deren Molverhältnis zu den eingesetzten difunktionellen Verbindungen (D) vorteilhaft niedrig gehalten. Insbesondere ist es von Vorteil, die jeweiligen Molverhältnisse so zu wählen, daß keine wesentliche Vernetzung stattfindet, vornehmlich so, daß eine wäßrige Verdünnung des Produktes keine gelartigen, irreversiblen Agglomerate, sondern eine Dispersion oder Lösung bildet. Wenn z.B. aus Diolen (A_1) und (A_2), Dicarbonsäuren (B_1) (oder Diestern davon), Polyol (H_1) und gegebenenfalls monofunktioneller Verbindung (E_{21}) ausgegangen wird, werden vorteilhaft pro Mol eingeführter Dirole $[(A_1) + (A_2)] \leq 1$ Moläquivalent, vorzugsweise $\leq 0,5$ Moläquivalente (H_1) eingesetzt, z.B. 0,002 bis 0,4 Moläquivalente davon. Das Molverhältnis (E_{21})/ $[(A_1) + (A_2)]$ liegt dann vorteilhaft im Bereich von 0,01 bis 1, vorzugsweise im Bereich von 0,02 bis 0,5, besonders bevorzugt im Bereich von 0,04 bis 0,3. Als ein Moläquivalent (H) ist ein Mol (H) geteilt durch die Anzahl funktioneller Gruppen gemeint; im Fall der Oligohydroxyverbindungen (H_1) ist ein Moläquivalent (H_1) also ein Mol (H_1) geteilt durch die Anzahl seiner Hydroxygruppen. Diese Molverhältnisse gelten für die speziellen nicht-ionischen Polyester aus den genannten Ausgangskomponenten; wenn andere und/oder weitere Komponenten zur Herstellung der Polyester bzw. Oligoester verwendet werden, sind die Molverhältnisse erforderlichenfalls entsprechend anzupassen bzw. zu ändern, um zu den entsprechenden Polyester- bzw. Oligoester-Eigenschaften zu gelangen. Durch die Umsetzung mit (H) können verzweigte, bzw. gegebenenfalls auch dendromere Polyester bzw. Oligoester (P_S) hergestellt werden.

[0028] Die Umsetzung wird vorteilhaft so gesteuert,

daß das durchschnittliche Molekulargewicht $\bar{M}_w$ der hergestellten Polyester ≥ 1000 ist, und vorzugsweise im Bereich von 1200 bis 10^6 liegt, besonders bevorzugt im Bereich von 1500 bis $3 \cdot 10^5$. Die Synthese der erfindungsgemäß einzusetzenden Polyester wird vorteilhaft so geführt, daß der Polymerisationsgrad relativ niedrig gehalten werden kann, insbesondere so, daß Oligoester entstehen.

[0029] Die im Polyester (P_S) gegebenenfalls vorhandenen anionischen Gruppen, insbesondere Sulfogruppen und/oder Carboxygruppen können in Form der freien Säure vorliegen und gewünschtenfalls durch Umsetzung mit entsprechenden Basen in eine Salzform übergeführt werden, wobei zur Salzbildung an sich bekannte Kationen, vorzugsweise hydrophilisierende Kationen, in Betracht kommen, z.B. Alkalimetallkationen (z.B. Lithium, Natrium, Kalium) oder Ammoniumkationen (z.B. unsubstituiertes Ammonium, Mono-, Di- oder Tri-(C_{1-2} -alkyl)-ammonium, Mono-, Di- oder Tri-(C_{2-3} -hydroxyalkyl)ammonium, Mono-, Di- oder Tri-[(C_{1-2} -alkoxy)-(C_{2-3} -alkyl)]-ammonium oder Morpholinium}, wofür z.B. entsprechende Alkalimetallhydroxyde oder -carbonate, Ammoniak oder die jeweiligen Amine, vorzugsweise in Form von wäßrigen Lösungen, eingesetzt werden können.

[0030] Die Hydrophilie der Produkte wird so gesteuert, daß die hergestellten Polyester (P_S) in Wasser dispergierbar bis löslich (vorzugsweise in Wasser selbst-dispergierbar bis kolloidal löslich) sind, d.h. daß sie in einer Konzentration von 0,1 bis 30 Gew.-%, gegebenenfalls unter Zuhilfenahme geeigneter Dispergatoren in einer Menge von bis zu 50 Gew.-% bezogen auf (P_S) und gegebenenfalls Heizen oberhalb des Schmelzpunktes von (P_S), in Wasser eine entsprechende 0,1 bis 30-%ige (P_S)-Dispersion oder Lösung ergeben oder, für die selbstdispergierbaren bis löslichen, auch ohne Zuhilfenahme von Dispergatoren, in Wasser durch einfaches Einrühren und gegebenenfalls Heizen oberhalb des Schmelzpunktes von (P_S) eine wäßrige, 0,1 bis 30-%ige (P_S)-Dispersion oder eine wäßrige, 0,1 bis 30-%ige echte oder kolloidale (P_S)-Lösung ergeben. Eine solche Dispersion oder kolloidale Lösung kann trübe oder auch durchscheinend bis durchsichtig sein, kann aber im letzteren Fall noch durch Tyndalleffekt erkannt werden.

[0031] In Polyestern bzw. Oligoestern (P_S) welche aus Terephthalsäure [als (B)], Äthylenglykol und/oder Propylenglykol (GL) [als (A_1)] und Polyäthylenglykolen [als (A_2)] und gegebenenfalls (H) bzw. (H_1), hergestellt werden und gegebenenfalls mit einem oxäthylierten Alkohol [als (E_{21})] endverschlossen sind, kann die Hydrophilie z.B. auch anhand des Gewichtsverhältnisses (GL)/(PEG) geschätzt werden, wobei (GL) den Gewichtsanteil an verestertem Äthylenglykol und/oder Propylenglykol bedeutet und (PEG) den Gewichtsanteil an gesamt verestertem Polyoxyäthylen [von (A_2) und (E_{21})] bedeutet. Wenn die Polyoxyäthylenketten ein durchschnittliches Molekulargewicht im Bereich von 500 bis 5000, vorzugsweise 800 bis 3000, aufweisen, liegt die-

ses Gewichtsverhältnis (GL)/(PEG) für die entsprechenden Polyester (P_S) vorteilhaft im Bereich von 1:3 bis 1:60, vorzugsweise 1:5 bis 1:30. Diese Werte gelten für die speziellen nicht-ionischen Polyester aus den genannten Ausgangskomponenten; wenn andere und/oder weitere Komponenten zur Herstellung der Polyester verwendet werden, sind die Werte entsprechend anzupassen bzw. zu ändern, um zur entsprechenden Hydrophilie zu gelangen.

[0032] Unter den Polyestern (P_S) sind die Polyester ($P_{S'}$) bevorzugt, d.h. diejenigen welche in Wasser selbstdispersierbar oder kolloidal löslich sind, darunter besonders die Polyester ($P_{S''}$), d.h. die nicht-ionischen, vor allem diejenigen aus der Veresterung bzw. Umeesterung von (B_1) mit (A_1), (A_2) und gegebenenfalls (E_{21}) und gegebenenfalls (H_1) oder (H_3).

[0033] Nach einer besonderen Ausführungsform der Erfindung werden als (P_S) solche Polyester eingesetzt, wie sie als Schmutzlösemittel für textile Substrate (z.B. in Waschmitteln) bekannt sind.

[0034] Die hergestellten Polyester (P_S) können, so wie sie hergestellt worden sind, direkt gehandhabt werden bzw. verwendet werden. Vorteilhaft werden sie in Form von wäßrigen, vorzugsweise konzentrierten Präparaten (W) verwendet. Diese wäßrigen Präparate (W) sind Dispersionen oder kolloidale Lösungen von (P_S) und enthalten die Polyester (P_S) vorteilhaft in einer Konzentration im Bereich von 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 3 bis 25 Gew.-%. Die wäßrigen Präparate (W) können einfache wäßrige Dispersionen oder kolloidale Lösungen nur von (P_S) sein, oder vorzugsweise weitere Zusätze enthalten, insbesondere

(G) ein Verdickungsmittel.

[0035] Als Verdickungsmittel (G) kommen an sich bekannte, vorzugsweise nicht-ionogene und/oder anionische Substanzen in Betracht, insbesondere natürliche, modifizierte oder synthetische Polymere. Als Verdickungsmittel (G) können beispielsweise Polysaccharide, Polysaccharidderivate und (Co)poly(meth)acrylsäuren und/oder -amide, eingesetzt werden, z.B. Xanthangummi, Cellulosegummi, Guar gummi, Dextrine, Gummi arabicum, Carboxymethylcellulose, Hydroxyäthylcellulose, Hydroxypropylcellulose, acrylmodifizierte Polysaccharide, Copoly(meth)acrylsäuren/(meth)acrylamide und gegebenenfalls teilverseifte Poly(meth)acrylamide. Darunter sind hydrophile Harze, die in wäßriger Lösung viskoelastisch und vorzugsweise auch pseudoplastisch und nicht-thixotrop sind, bevorzugt, z.B. Xanthangummi, Cellulosegummi, Guar gummi, Dextrine, Gummi arabicum, Hydroxyäthylcellulose, Hydroxypropylcellulose und Carboxymethylcellulose oder auch die genannten (Meth)acryl-säureund/oder -amid-(Co)polymeren, worunter Xanthangummi, Homopolyacrylamide, Copolyacrylamid/acrylsäure und teilverseifte Polyacrylamide besonders bevorzugt sind. Die Säuregruppen, besonders die Carbonsäuregruppen, liegen vorteilhaft mindestens z.T. in Form von Salzen vor (so daß die jeweiligen

Produkte wasserlöslich sind), z.B. als Alkalimetallsalze (vornehmlich Natriumsalze). Sie können als Trockensubstanz (z.B. wie im Handel erhältlich) eingesetzt werden. Wenn Verdickungsmittel (G) eingesetzt werden, werden sie vorteilhaft in solchen Mengen eingesetzt, daß die Viskosität der wäßrigen konzentrierten Dispersionen (W) $< 5000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ist, insbesondere bei Werten $\leq 1000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, vorzugsweise im Bereich von 50 bis $1000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, zu liegen kommt. Die Konzentration an Verdickungsmittel (G) in (W) ist vorteilhaft niedrig, insbesondere niedriger als diejenige von (P_S), und beträgt, berechnet als Trockensubstanz, z.B. $\leq 5 \text{ Gew.}\%$, vorteilhaft 0 bis 4 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 2 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 1 Gew.-%.

[0036] Gewünschtenfalls können in den wäßrigen Präparaten (W), zusätzlich zu (P_S) und gegebenenfalls (G), weitere Zusätze vorhanden sein, insbesondere eine oder mehrere der folgenden Komponenten:

- (X) ein nicht-ionogenes oder anionisches Tensid oder ein Gemisch aus nicht-ionogenen und/oder anionischen Tensiden,
- (Y) ein Mittel zur pH-Einstellung
- und (Z) mindestens ein Formulierungszusatz,

[0037] Als Tenside (X) kommen vornehmlich die folgenden in Betracht:

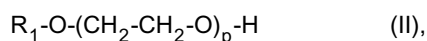
- (X_1) ein nicht-ionogenes Tensid oder ein Gemisch nicht-ionogener Tenside, mit $\text{HLB} \geq 7$,
- und (X_2) ein anionaktives Tensid, welches eine Carbonsäure oder Sulfonsäure oder ein Schwefelsäure- oder Phosphorsäureteilester oder ein Salz davon ist, oder ein Gemisch solcher anionaktiver Tenside, mit $\text{HLB} \geq 7$,

oder Gemische von zwei oder mehreren der Tenside (X_1) und (X_2), insbesondere mindestens ein Tensid (X_1).

[0038] Die Tenside (X_1) und (X_2) haben im allgemeinen Dispergatorcharakter, insbesondere Emulgatorcharakter.

[0039] Als Tenside (X_1) kommen im allgemeinen bekannte Verbindungen in Betracht, im wesentlichen solche mit Emulgator- bzw. Dispergatorcharakter. Emulgatoren bzw. Dispergatoren mit nicht-ionogenem Charakter sind in der Technik zahlreich bekannt und auch in der Fachliteratur beschrieben, z.B. in M.J. SCHICK "Non-ionic Surfactants" (Band 1 von "Surfactant Science Series", Marcel DEKKER Inc., New-York, 1967). Geeignete nicht-ionogene Dispergatoren (X_1) sind vornehmlich Oxalkylierungsprodukte von Fettalkoholen, Fettsäuren, Fettsäure-mono- oder -dialkanolamiden (worin "alkanol" besonders für "äthanol" oder "isopropanol" steht) oder Fettsäurepartialestern von tri- bis hexafunktionellen aliphatischen Polyolen oder noch Inter-oxalkylierungsprodukte von Fettsäureestern (z.B. von natürlichen Triglyceriden), wobei als Oxalkylierungsmittel C_{2-4} -Alkylenoxyde und gegebenenfalls Sty-

roloxyd in Betracht kommen und vorzugsweise mindestens 50 % der eingeführten Oxakyleneinheiten Oxäthyleneinheiten sind; vorteilhaft sind mindestens 80 % der eingeführten Oxyalkyleneinheiten Oxäthyleneinheiten; besonders bevorzugt sind alle eingeführten Oxalkyleneinheiten Oxäthyleneinheiten. Die Ausgangsprodukte für die Anlagerung der Oxalkyleneinheiten (Fettsäuren, Fettsäure-mono- oder -dialkanolamide, Fettalkohole, Fettsäureester oder Fettsäurepolyolpartialester) können beliebige übliche Produkte sein, wie sie zur Herstellung solcher Tenside verwendet werden, vornehmlich solche mit 9 bis 24, vorzugsweise 11 bis 22, besonders bevorzugt 16 bis 22 Kohlenstoffatomen im Fettrest. Die Fettreste können ungesättigt oder gesättigt, verzweigt oder linear sein; es seien beispielsweise folgende Fettsäuren genannt: Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Arachidinsäure und Behensäure sowie technische Fettsäuren, z.B. Talgfettsäure, Kokosfettsäure, technische Ölsäure, Tallöl-fettsäure und technische Sojaölsäure, und deren Hydrierungs- und/oder Destillationsprodukte; als Fettsäure-mono- oder -dialkanolamide können beispielsweise die Mono- oder Di-äthanol- oder -isopropanolamide der genannten Säuren erwähnt werden; als Fettalkohole können die Derivate der jeweiligen genannten Fettsäuren sowie Synthesealkohole, z.B. aus der Oxosynthese, aus dem Zieglerverfahren und/oder aus dem Guerbet-Verfahren [z.B. Isotridecanole, Alfoltypen (z.B. Alfol 10, 12 oder 14) und 2-Butyloctanol], erwähnt werden. Als Partialester der genannten Polyole seien beispielsweise die Mono- oder Difettsäureester von Glycerin, Erythrit, Sorbit oder Sorbitan erwähnt, insbesondere die Sorbitan-mono- oder -di-oleate oder -stearate. Von den genannten Produkten sind die oxalkylierten Fettalkohole bevorzugt, vor allem die Oxäthylierungsprodukte von linearen Fettalkoholen, insbesondere diejenigen der folgenden durchschnittlichen Formel



worin

R_1 einen aliphatischen, linearen Kohlenwasserstoffrest mit 9 bis 22 Kohlenstoffatomen und
 p 4 bis 40

bedeuten, oder Gemische solcher Tenside.

[0040] Der HLB-Wert der Tenside (X_1) liegt vorteilhaft im Bereich von 7 bis 20, vorzugsweise im Bereich von 8 bis 16. Von den Verbindungen der Formel (II) sind besonders diejenigen bevorzugt, worin R_1 11 bis 18 Kohlenstoffatome enthält.

[0041] Als anionaktive Tenside (X_2) kommen im allgemeinen an sich bekannte Säuren (bzw. Salze davon) mit tensidem Charakter in Betracht, wie sie an sich als Dis-

pergatoren, z.B. als Emulgatoren oder als Waschmittel, üblicherweise Verwendung finden. Solche tensiden anionischen Verbindungen sind in der Technik bekannt und in der Fachliteratur zahlreich beschrieben, z.B. in W.M. LINFIELD "Anionic Surfactants" (Band 7 von "Surfactant Science Series", Marcel DEKKER Inc., New-York, 1976). Insbesondere kommen solche anionaktiven Tenside in Betracht, die einen lipophilen Rest enthalten (insbesondere den Rest einer Fettsäure oder einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest eines Fettalkohols) der beispielsweise 8 bis 24 Kohlenstoffatome, vorteilhaft 10 bis 22 Kohlenstoffatome, insbesondere 12 bis 18 Kohlenstoffatome enthält und aliphatisch oder araliphatisch sein kann und wobei die aliphatischen Reste linear oder verzweigt, gesättigt oder ungesättigt sein können. Vorzugsweise sind bei Carbonsäuren die lipophilen Reste rein aliphatisch, während bei Sulfonsäuren die lipophilen Reste vorzugsweise gesättigte rein aliphatische oder araliphatische Reste sind. Die Carbon- oder Sulfonsäuregruppe kann unmittelbar an den Kohlenwasserstoffrest gebunden sein (insbesondere als Fettsäure, z.B. in Form von Seifen, oder als Alkansulfonsäure) oder auch über eine durch mindestens ein Heteroatom unterbrochene Brücke, welche vorzugsweise aliphatisch ist. Die Einführung von Carboxygruppen kann z.B. durch Oxydation von $-CH_2-OH$ Gruppen, Carboxyalkylierung von Hydroxygruppen oder Monoveresterung einer Hydroxygruppe mit einem Dicarbonsäureanhydrid erfolgen, z.B. in solch ein Molekül wie oben als Ausgangsprodukt für die Oxalkylierung zu nicht-ionogenen Tensiden genannt oder auch von Oxalkylierungsprodukten davon, wobei zur Oxalkylierung Oxirane verwendet werden können, vornehmlich Äthylenoxyd, Propylenoxyd oder/und Butylenoxyd und gegebenenfalls Styroloxyd, und vorzugsweise mindestens 50 Mol-% der eingesetzten Oxirane Äthylenoxyd ist; beispielsweise sind dies Anlagerungsprodukte von 1 bis 12 Mol Oxiran an 1 Mol Hydroxyverbindungen besonders wie oben als Ausgangsprodukt zur Oxalkylierung genannt. Zur Carboxyalkylierung werden vornehmlich Halogenalkancarbonsäuren eingesetzt, vorteilhaft solche, worin der Halogen-alkylrest 1 bis 4 Kohlenstoffatome, vorzugsweise 1 oder 2 Kohlenstoffatome, enthält, Halogen vornehmlich für Chlor oder Brom steht und die Säuregruppe gegebenenfalls in Salzform vorliegen kann. Eine Carboxygruppe kann z.B. auch durch Monoveresterung einer aliphatischen Dicarbonsäure eingeführt werden, z.B. durch Umsetzung einer Hydroxyverbindung mit einem zyklischen Anhydrid, z.B. mit Phthalsäureanhydrid oder einem aliphatischen Anhydrid mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen zwischen den beiden Carboxygruppen, z.B. Bernsteinsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid oder Glutarsäureanhydrid. Analog können durch Veresterung z.B. auch Phosphorsäure- oder Schwefelsäurepartialestergruppen eingeführt werden. Als Sulfonsäuren kommen im wesentlichen Sulfonierungsprodukte von Paraffinen (z.B. hergestellt durch Sulfochlorierung oder Sulfoxydation), von α -Olefinen,

von Alkylbenzolen und von ungesättigten Fettsäuren oder auch Formaldehydkondensate von sulfonierten Aromaten (z.B. von sulfoniertem Naphthalin) in Betracht. Die anionaktiven Tenside werden vorteilhaft in Form von Salzen eingesetzt, wobei zur Salzbildung vorzugsweise hydrophilisierende Kationen in Betracht kommen, insbesondere Alkalimetallkationen (z.B. Lithium, Natrium, Kalium) oder Ammoniumkationen [z.B. die obengenannten] oder auch Erdalkalimetallkationen (z.B. Calcium oder Magnesium). Unter den genannten anionaktiven Tensiden (X_2) sind die estergruppenfreien bevorzugt, vornehmlich Seifen, insbesondere Aminseifen, sowie die Carboxymethylierungsprodukte oxäthylierter Fettalkohole und die Sulfonsäuren, vorzugsweise in Salzform wie oben genannt, besonders als Alkalimetallsalze.

[0042] Die Tenside (X) werden zweckmäßig in solchen Mengen eingesetzt, die ausreichen, damit (P_S) und gegebenenfalls (G) in der wäßrigen Phase gut dispergiert werden können und eine besonders stabile wäßrige Dispersion von (P_S) und (G) entstehen kann.

[0043] Die eingesetzte Menge an (X) ist vorteilhaft ≤ 80 Gew.-% von (P_S), vorzugsweise ≤ 50 Gew.-% von (P_S), besonders bevorzugt 0 bis 30 Gew.-% von (P_S). Wenn (P_S) selbstdispersierbar bis löslich [vorzugsweise (P_S')] ist, ist (X) nicht nötig.

[0044] Als (Y) eignen sich beliebige, an sich bekannte Verbindungen, wie sie für die Einstellung des pH-Wertes von Textilbehandlungsmitteln üblicherweise verwendet werden, zum Beispiel die oben genannten Basen, oder auch Puffersalze wie z.B. Natriumacetat oder Mono- oder Dinatriumphosphat, oder gelegentlich auch Säuren (z.B. eine Mineralsäure, insbesondere Salzsäure oder Schwefelsäure, oder eine niedrigmolekulare aliphatische Säure vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise Ameisensäure, Essigsäure oder Milchsäure).

[0045] Der pH der Dispersionen (W) kann weit schwanken und gegebenenfalls durch Zugabe von (Y) eingestellt werden, z.B. im Bereich von 3 bis 10, vorzugsweise 4 bis 9, besonders bevorzugt 5 bis 8.

[0046] Gegebenenfalls können die Dispersionen (W) zusätzlich mindestens einen Formulierungszusatz (Z) enthalten, insbesondere (Z_1) einen Entschäumer oder (Z_2) ein bakterienwachstumhemmendes Mittel oder ein Mikrobicid, oder (Z_3) ein Bleichmittel. Als (Z_1) können übliche Entschäumer eingesetzt werden, z.B. auf der Basis von Paraffinen, Mineralöl, Fettsäurebisamiden und/oder hydrophober Kieselsäure, z.B. käufliche Produkte, die in den jeweils empfohlenen Konzentrationen eingesetzt werden können. Als (Z_2) kommen vor allem Fungicide und Baktericide in Betracht, z.B. käufliche Produkte, die in den jeweils empfohlenen Konzentrationen eingesetzt werden können. Als (Z_3) können übliche Bleichmittel eingesetzt werden, besonders reduktive Bleichmittel wie z.B. Natriumbisulfit. Geeignete Konzentrationen an (Z) sind z.B. im Bereich von 0 bis 4 Gew.-%, vorzugsweise 0,001 bis 2 Gew.-%, besonders bevor-

zugt 0,002 bis 1 Gew.-% bezogen auf (W).

[0047] Besonders erwähnenswert sind die Dispersionen (W'), die im wesentlichen aus (P_S) und Wasser und gegebenenfalls einem oder mehreren der Zusätze (G), (X), (Y) und/oder (Z) bestehen [z.B. aus (P_S), (G) und Wasser und gegebenenfalls (X), (Y) und/oder (Z)], besonders die Dispersionen (W''), die im wesentlichen aus (P_S'), Wasser und vorzugsweise (G) und zusätzlich gegebenenfalls einem oder mehreren der Zusätze (Y) und/oder (Z) bestehen, besonders aus (P_S'') oder (P_S''') und Wasser und vorzugsweise (G) und gegebenenfalls einem oder mehreren der Zusätze (Z_1), (Z_3) und/oder (Y).

[0048] Die erfindungsgemäßen (G)-haltigen Dispersionen (W), insbesondere (W') und vorzugsweise (W''), können auf sehr einfache Weise, durch geeignetes Mischen der Komponenten hergestellt werden, insbesondere dadurch, daß man (P_S), z.B. als Schmelze, in Gegenwart von Wasser, mit (G) und gegebenenfalls (X) nacheinander in beliebiger Reihenfolge mischt und gegebenenfalls weitere Zusätze, insbesondere (X), (Y) und/oder (Z), zugibt.

[0049] Die oben beschriebenen Polyester (P_S), vorzugsweise in Form von wäßrigen Dispersionen (W), finden ihren Einsatz als Naßgleitmittel, d.h. als Hilfsmittel beim Behandeln von textilen Flächengebilden mit Behandlungsmitteln (T) (z.B. Vorbehandeln, Färben, optischen Aufhellen oder Nachbehandeln) unter solchen Bedingungen, unter welchen an sich sonst Lauffalten entstehen können oder Reibungen im oder am Substrat stattfinden können, wobei die erfindungsgemäß einzusetzenden Dispersionen (W) besonders zur Verhinderung der Stabilisierung und Markierung der im Laufe der Behandlung entstehenden Falten und zur Verhinderung von schädlichen Reibungen dienen. Bei solchen Verfahren handelt es sich im wesentlichen um Ausziehverfahren aus kurzer Flotte (Gewichtsverhältnis Flotte/Substrat z.B. im Bereich von 3:1 bis 40:1, meistens 4:1 bis 20:1) unter den an sich üblichen Behandlungsbedingungen und -zeiten (z.B. im Bereich von 20 Minuten bis 12 Stunden).

[0050] Die Dispersionen (W), bzw. die Polyester (P_S) auch in Gegenwart von (G), weisen ein optimales Naßgleitverhalten auf, sodaß bei deren Verwendung eine wirksame Verteilung auf der Oberfläche des nassen Stoffes möglich ist, wonach sie im allgemeinen durch Ablassen der Flotte wieder ausgeschieden werden können oder/und durch die verfahrensbedingten Wasch- und/oder Spülgänge eliminiert werden können.

[0051] Die Behandlungsmittel (T) sind im allgemeinen Textilchemikalien (insbesondere Textilveredlungsmittel), die nach der jeweiligen Behandlung des Substrates, für den Teil der auf dem Substrat nicht fixiert ist, vom Substrat wieder entfernt werden können, z.B. durch Waschen oder/und Spülen.

[0052] Als (T) kommen insbesondere die folgenden Untergruppen in Betracht:

(T_1) Vorbehandlungsmittel (hauptsächlich Netzmit-

tel und Waschmittel),

(T₂) Hauptbehandlungsmittel (hauptsächlich Netzmittel, Farbstoffe, Färbhilfsmittel und optische Aufheller),

und (T₃) Nachbehandlungsmittel (hauptsächlich Ausrüstungsmittel, Reinigungsmittel und Reduktionsmittel);

wobei die jeweiligen Behandlungen in wäßrigem Medium durchgeführt werden.

[0053] Als Verfahren in welchen Lauffalten im textilen Substrat entstehen können, sind im wesentlichen solche gemeint, in welchen das nasse Substrat durch Einwirkung und gegebenenfalls Interferenz verschiedener Kräfte dazu neigt, sich in Falten zu legen. Die Falten, die in solchen Verfahren entstehen, können an sich durch Stabilisierung im Laufe des Behandlungsverfahrens zur Markierung der Knickstellen führen, was zu den eingangs genannten Nachteilen führen kann. In solchen Verfahren dienen die Polyester (P_S) bzw. die Dispersionen (W) als Naßgleitmittel, insbesondere als Lauffaltenverhinderungsmittel, u.zw. insoweit als sie ein Gleiten des nassen Stoffes bzw. der nassen Falten begünstigen bzw. ermöglichen und somit eine schädliche Stabilisierung der Lauffalten verhindern können. Als lauffaltenverursachende Behandlungsverfahren kommen vornehmlich Behandlungen auf einem Haspel (insbesondere in einer Haspelkufe) oder vor allem in Düsenfärbearrington (jet-dyeing machines) in Betracht, worin das Substrat in jedem Zyklus über den Haspel bzw. durch die Düse geführt wird, an welcher Stelle die Faltenbildung oder/und die auf die Falten einwirkenden Kräfte, die zur Stabilisierung der Falten führen können, am stärksten sind.

[0054] Als Verfahren, in welchen Reibungen im oder am textilen Substrat stattfinden können, sind im wesentlichen solche gemeint, in welchen das nasse Substrat durch hohe Laufgeschwindigkeit, Führung durch Düsen oder/und Änderung der Laufrichtung oder/und -geschwindigkeit gegen Apparateile oder benachbarte Substratteile reibt. Die Scheuerstellen, die in solchen Verfahren entstehen, können im Laufe des Behandlungsverfahrens zur Markierung derselben und zur Beeinträchtigung der physikalischen Eigenschaften des Substrates führen. In solchen Verfahren dienen die Polyester (P_S) bzw. die Dispersionen (W) als Naßgleitmittel, insoweit als sie ein Gleiten des nassen Stoffes (besonders auf benachbartem Stoff oder auf Metall) begünstigen bzw. ermöglichen und somit eine schädliche Reibung des Substrates verhindern können. Als scheuerstellenverursachende Behandlungsverfahren kommen vornehmlich Behandlungen in Düsenfärbearrington (jet-dyeing machines) in Betracht, worin das Substrat in jedem Zyklus durch die Düse geführt wird, an welcher Stelle die relative Beschleunigung oder/und die auf das Substrat einwirkenden Kräfte am stärksten sind, und worin das Substrat in jedem Zyklus von der eigenen Lage in der Flotte zur Düse gezerrt wird, so daß an den

jeweiligen Stellen die Substrat-gegen-Substrat Beschleunigung bzw. Substrat-gegen-Metall Beschleunigung stellenweise Reibungen verursachen kann, die zu den genannten Scheuerstellen führen können.

[0055] Als Substrate für das erfindungsgemäße Verfahren und für die erfindungsgemäßen Naßgleitmittel eignen sich im allgemeinen beliebige Substrate, wie sie in den genannten Verfahren eingesetzt werden können, vornehmlich solche die Synthesefasern, vor allem Polyesterfasern, gegebenenfalls im Gemisch mit anderen Fasern, insbesondere mit anderen Synthesefasern (z. B. Acrylfasern oder Polyurethanfasern) oder gegebenenfalls modifizierten natürlichen Fasern, z.B. aus Wolle, Seide oder gegebenenfalls modifizierter Cellulose (z. B. Baumwolle, Leinen, Jute, Hanf, Ramier, Viskoserayon oder Celluloseacetate) enthalten, wobei als Faser-gemische z.B. Polyester/Baumwolle, Polyester/Polyacryl, Polyester/Polyamid, Polyester/Polyurethan und Polyester/Baumwolle/Polyurethan erwähnt werden können. Das textile Substrat kann in einer beliebigen Form als Stückware eingesetzt werden, wie sie in den genannten Verfahren behandelt werden kann, z.B. als Schlauchware, als offene Textilbahnen oder auch als Halbfertigware, im wesentlichen in Strangform oder Schlauchform, wie sie für Haspel oder vor allem Jet geeignet ist; es können sowohl Maschenware als auch Gewebe eingesetzt werden (z.B. feine bis grobe einfache Maschenware oder auch Interlock, feine bis grobe Gewebe, Frotté-Ware, Samt und durchbrochene oder/und maschinenbestückte Textilien), insbesondere auch Ware aus Mikrofaseren, vornehmlich Polyester-mikrofaseren und Gemischen davon mit anderen entsprechend feinen Fasern.

[0056] Die erfindungsgemäßen Naßgleitmittel, d.h. Polyester (P_S) bzw. Dispersionen (W), werden zweckmäßig in solchen Konzentrationen eingesetzt, daß im jeweiligen Verfahren eine wirksame Verhinderung der Faltenmarkierung und Scheuerstellenbildung erfolgt. Sie zeichnen sich durch ihre Wirksamkeit und Ausgiebigkeit aus und können in sehr niedrigen Konzentrationen eine sehr hohe Wirkung zeigen; vorteilhaft werden sie in solchen Konzentrationen eingesetzt, die 0,01 bis 2 g (P_S) pro Liter Flotte, vorzugsweise 0,02 bis 1 g (P_S) pro Liter Flotte, besonders bevorzugt 0,04 bis 0,5 g (P_S) pro Liter Flotte entsprechen.

[0057] Da die erfindungsgemäßen Naßgleitmittel, d. h. Polyester (P_S) bzw. Dispersionen (W), sich auch durch ihre große Unabhängigkeit von Temperaturschwankungen auszeichnen und weitgehend elektrolytbeständig sind, können sie auch in einer sehr weiten Auswahl von Behandlungsbedingungen, wie sie für die Behandlung mit Textilchemikalien (T) in der Technik vorkommen, insbesondere zur Vorbehandlung mit (T₁), zum Färben oder optischen Aufhellen mit (T₂) und zum Nachbehandeln mit (T₃) eingesetzt werden, z.B. mit (T₁) beim Entschlichten oder beim Bleichen, mit (T₂) beim Färben oder optischen Aufhellen oder auch mit (T₃) beim Nachbehandeln, vor allem aber beim Färben oder

optischen Aufhellen. Für das Färben oder optische Aufhellen können beliebige, für das jeweilige Substrat und Verfahren und für den gewünschten Effekt geeignete Farbstoffe oder optische Aufheller (T_2) und gegebenenfalls Färbehilfsmittel (T_2) verwendet werden. Für das Färben von polyesterhaltigen Substraten können beliebige entsprechende Farbstoffe, z.B. Dispersionsfarbstoffe, und gegebenenfalls Färbehilfsmittel (z.B. Carrier oder/und Egalisierungsmittel) eingesetzt werden, wobei für das Färben von Substraten aus Fasergemischen, insbesondere aus Cellulosefasern und Synthesefasern, auch entsprechende zusätzliche Farbstoffe verwendet werden können, insbesondere Reaktivfarbstoffe, Direktfarbstoffe, Küpenfarbstoffe oder Schwefelfarbstoffe (sowie gegebenenfalls auch entsprechende Färbehilfsmittel). Die Verfahren können beliebige Temperaturbereiche durchlaufen, wie sie für das jeweilige Substrat und das eingesetzte Behandlungsmittel, sowie durch die Apparatur und den gewünschten Zweck bedingt, zum Einsatz kommen, z.B. von Raumtemperatur (z.B. bei Färbebeginn) bis zu HT-Bedingungen (z.B. im Bereich von 102 bis 180°C, in der geschlossenen Apparatur). Auch der Elektrolytgehalt der Flotten kann beliebig sein, wie er sonst für die jeweiligen Verfahren üblicherweise zum Einsatz kommt, z.B. entsprechend den Alkalimetallsalz- (z.B. Kochsalz- oder Natriumsulfat-)konzentrationen oder/und Alkalimetallhydroxyd- oder -carbonatkonzentrationen, wie sie beim Färben mit den genannten Farbstoffen zum Einsatz kommen, sei es als Verschnittkomponente in handelsüblichen Farbstoffpräparaten oder/und als Aufziehhilfsmittel beim Färben oder optischen Aufhellen, oder noch als Alkalien die beim Färben mit Schwefelfarbstoffen, Küpenfarbstoffen oder Reaktivfarbstoffen zum Einsatz kommen.

[0058] Die pH-Werte können beliebig sein, wie sie für die jeweiligen Substrate, Farbstoffe und Applikationsverfahren geeignet sind. Für Polyesterfärbungen mit Dispersionsfarbstoffen liegen geeignete pH-Werte z.B. im sauren Bereich (z.B. im pH-Bereich von 4 bis 6, vorzugsweise 4,5 bis 5,5) oder auch - unter Verwendung entsprechender, für das alkalische Färben mit geeigneten Dispersionsfarbstoffen - auch im alkalischen pH-Bereich (z.B. bei pH > 8, vornehmlich im pH-Bereich von 8,5 bis 10).

[0059] Vorteilhaft werden die Polyester (P_S) bzw. Dispersionen (W) als Naßgleitmittel beim Färben oder optischen Aufhellen eingesetzt, besonders in Düsenfärbeapparaten (sowohl solchen mit hydrodynamischer Flottenführung als auch solchen mit aerodynamischer Flottenführung), vorzugsweise für das Färben von polyesterhaltigen Substraten, besonders bevorzugt von solchen die im wesentlichen nur aus Polyesterfasern (besonders auch Mikrofasern) bestehen.

[0060] Für die Verwendung bei der Behandlung von Polyesterfasern sind unter den Poly- bzw. Oligoestern (P_S) besonders solche Polyester bzw. Oligoester (P_S'''') bevorzugt, worin der hydrophobe Teil aus solchen Ausgangsverbindungen (A_1) und (B_1) stammt bzw. Mono-

merereinheiten aufgebaut ist, welche unmittelbar homolog von (besonders ± 1 bis 2 Kohlenstoffatomen) oder vorzugsweise identisch mit denjenigen sind, aus welchen das zu behandelnde Faserpolymere stammt bzw. aufgebaut ist. Wenn also z.B. das zu behandelnde Polyestersubstrat ein Polyester aus Terephthalsäure und Äthylenglykol (d.h. ein Polyäthylenterephthalat) ist, besteht der hydrophobe Teil von (P_S) bzw. (P_S'''') vorzugsweise im wesentlichen aus Estereinheiten aus Terephthalsäure und Äthylenglykol und/oder Propylenglykol, während der hydrophile Teil dann im wesentlichen vorzugsweise aus (A_2), insbesondere einem Polyäthylenglykol, und gegebenenfalls (E_{21}) besteht, welches dann vorzugsweise ein Anlagerungsprodukt von Äthylenoxyd an ein niedrigmolekulares Alkanol (besonders C_{1-4} -Alkanol) ist, und der Polyester bzw. Oligoester (P_S) oder (P_S'''') gegebenenfalls auch eine Verbindung (H_1) miteinander polymerisiert enthält.

[0061] Durch die große Beständigkeit gegen Temperaturschwankungen auch bei relativ hohen Temperaturen, können die erfindungsgemäßen Naßgleitmittel, d. h. Polyester (P_S) bzw. Dispersionen (W), unter den genannten Bedingungen eingesetzt werden und optimal zur Geltung kommen, ohne daß deren Wirkung beeinträchtigt wird. Durch die große Scherkraftstabilität der Naßgleitmittel (W), besonders derjenigen, die nur aus (P_S) und (G) und gegebenenfalls (X), (Y) und/oder (Z), in wäßriger Dispersion oder kolloidaler Lösung bestehen, sind diese besonders auch als Naßgleitmittel in Düsenfärbeapparaten geeignet, vor allem auch in solchen, worin die Ware bzw. die Flotte extrem hohen dynamischen Beanspruchungen ausgesetzt sind, beziehungsweise worin in der Flotte sehr hohe Scherkräfte zur Entfaltung kommen.

[0062] Die Dispersionen (W) bzw. die Polyester (oder Oligoester) (P_S) [insbesondere (P_S') oder (P_S'') oder auch (P_S'''')] weisen auch in sehr kurzen Flotten, z.B. bei Flotte/Ware-Verhältnissen $\leq 15/1$, besonders auch $\leq 10/1$, eine sehr gute, äußerst oberflächliche Naßgleitwirkung auf, insbesondere insoweit, als sie bewirken, daß das Gleitmittel sich an der Warenoberfläche anreichert und die Flotte sich in der unmittelbaren Umgebung des Gleitmittels anreichert und als fließende Flottenschicht das nasse Gleiten der Ware in überraschend hohem Grade erleichtert.

[0063] Durch Einsatz der erfindungsgemäßen Naßgleitmittel (P_S), besonders in Form ihrer wäßrigen Präparate (W), können, auch bei Verwendung sehr kurzer Flotten, insbesondere optimal gefärbte oder/und optisch aufgehellte Materialien erhalten werden, in welchen die Wirkung des jeweiligen Behandlungsmittels (Vorbehandlungsmittels, Farbstoffes, optischen Aufhellers bzw. Nachbehandlungsmittels) nicht beeinträchtigt ist und ein optimales Warenbild erhalten wird, auch wenn während des Verfahrens die Flotte praktisch vollständig auf der Ware ist und praktisch keine Flotte mehr im Apparateboden übrig geblieben ist.

[0064] Die Wirksamkeit der Polyester (P_S) und der

Präparate (W) als Naßgleitmittel kann durch Messung des Reibungskoeffizienten z.B. wie folgt ermittelt werden: Ein erstes Stück Stoff wird an den Innenboden einer niedrigen, flachen Wanne anliegend gespannt, mit einer Klemme an einem Ende befestigt und mit einer Menge Flotte bedeckt, die den praxisüblichen Flottenverhältnissen entspricht; darauf wird ein 200 g Gewicht mit glattem, flachem, rechteckigem Boden, auf welchen ein zweites Stück des gleichen Stoffes gespannt und befestigt ist, waagrecht aufgelegt. Nun wird das aufgelegte, mit dem zweiten Stück Stoff bespannte Gewicht (= "Schlitten") in die Längsrichtung der Wanne und des ersten gespannten Stoffstückes (= "Bahn") gezogen, bis es sich in Bewegung setzt und bis es eine konstante Geschwindigkeit erreicht, und es wird die Zugkraft ermittelt, die benötigt wird, um den "Schlitten" auf der "Bahn", von dem mit der Klemme fixierten Ende ausgehend, waagrecht in Bewegung zu setzen und sich waagrecht in die Zugrichtung bei konstanter Geschwindigkeit zu bewegen. Dadurch können sowohl die statische Reibung als auch die kinetische Reibung und somit sowohl der statische Reibungskoeffizient als auch der kinetische Reibungskoeffizient ermittelt werden.

[0065] Bezeichnet man mit N_0 die normale Kraft (d.h. das Gewicht des "Schlittens" auf der "Bahn"), mit Z_S die waagrechte Zugkraft die erforderlich ist, um den "Schlitten" auf der "Bahn" in Bewegung zu setzen, und mit Z_K die waagrechte Zugkraft, die erforderlich ist, um den "Schlitten" bei konstanter Geschwindigkeit auf der "Bahn" in Bewegung zu halten, so kann der statische Reibungskoeffizient μ_S durch die folgende Formel

$$\mu_S = \frac{Z_S}{N_0}$$

und der kinetische Reibungskoeffizient μ_K durch die folgende Formel

$$\mu_K = \frac{Z_K}{N_0}$$

ausgedrückt werden.

[0066] Durch den Einsatz von (P_S) können nicht nur μ_K sondern auch μ_S auf sehr niedrige Werte gebracht werden.

[0067] Die Gesamtwirksamkeit der Naßgleitmittel kann visuell durch Überprüfung der entsprechend behandelten Ware zur Ermittlung von Scheuerstellen oder Lauffaltenmarkierungen (z.B. an einer Färbung) festgestellt werden.

[0068] In den folgenden Beispielen bedeuten die Teile Gewichtsteile und die Prozente Gewichtsprozente; die Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben. Die in den Beispielen (Herstellungs-, Dispersions- und Applikationsbeispielen) zusätzlich zu den Oligoestern zugegebenen Produkte sind handelsübliche Produkte. In

den Applikationsbeispielen werden die Farbstoffe in handelsüblicher Trockenform mit einem Reinfarbstoffgehalt von ca. 25 % eingesetzt, die angegebenen Konzentrationen beziehen sich auf diese Form und sind auf das Substratgewicht bezogen. C.I. steht für Colour Index.

Beispiel 1

- [0069]** In einem Vierhalskolben von 1 Liter Fassungsvermögen, der mit Rührer, Innenthermometer, Gaseinleitungsrohr und einer 20 cm Vigreux-Kolonne mit Claisen-Brücke versehen ist, werden 194,2 g Dimethylterephthalat, 39,8g Äthylenglykol, 96,6g g 1,2-Propylenglykol, 9,2 g Glycerin, 0,37g wasserfreies Natriumacetat und 0,19 g Titanetraaisopropylat vorgelegt. Dann wird mit Stickstoff inertisiert und innerhalb einer halben Stunde auf 165-167°C erhitzt. Innerhalb von weiteren 2,5 Stunden wird die Temperatur auf 215-220°C erhöht. Bei ca. 165°C Innentemperatur beginnt die Umesterung und somit die Destillation von Methanol. Nach ca. 5 Stunden sind mehr als 98 % der zu erwartenden Methanolmenge abdestilliert. Der Ansatz wird auf 80°C abgekühlt, dann werden 72 g Methylpolyäthylenglykol 750, 91,2 g Methylpolyäthylenglykol 1820 und 387,5 g Polyäthylenglykol 1500 zugegeben. Der Kolben wird wiederum inertisiert und auf 200-220°C aufgeheizt, dann wird im Verlaufe von 1 Stunde der Druck auf 1-5 mbar abgesenkt und bei 220-240°C wird weitere 2-5 Stunden kondensiert, wobei ein Gemisch aus Äthylenglykol und 1,2-Propylenglykol abdestilliert. Nach Beendigung der Kondensation wird mit Stickstoff belüftet und abgekühlt. Das Produkt erstarrt beim Abkühlen auf Raumtemperatur zu einer festen Masse. Ausbeute 730 g.
- [0070]** Analog wie im Beispiel 1 werden mit den folgenden Ausgangsstoffen weitere Oligoester hergestellt:

Beispiel 2

- [0071]**
- 194,2 g Dimethylterephthalat
 - 39,8 g Äthylenglykol
 - 96,6 g 1,2-Propylenglykol
 - 1,4 g Pentaerythrit
 - 0,37 g Natriumacetat wasserfrei
 - 0,19 g Titanetraaisopropylat
 - 72,0 g Methylpolyäthylenglykol 750
 - 91,2 g Methylpolyäthylenglykol 1820
 - 387,0 g Polyäthylenglykol 1500.

Ausbeute 725 g.

Beispiel 3

- [0072]**
- 145,6 g Dimethylterephthalat

109,0 g 1,2-Propylenglykol
 1,4 g Mannit
 0,28 g Natriumacetat wasserfrei
 0,14 g Titantetraisopropylat
 82,2 g Methylpolyäthylenglykol 750
 581,3 g Polyäthylenglykol 3000.

Ausbeute 800 g.

Beispiel 4

[0073]

194,2 g Dimethylterephthalat
 39,8 g Äthylenglykol
 96,6 g 1,2-Propylenglykol
 6,0 g Trimethyloläthan
 0,37 g Natriumacetat wasserfrei
 0,19 g Titantetraisopropylat
 54,0 g Methylpolyäthylenglykol 750
 68,4 g Methylpolyäthylenglykol 1820
 68,9 g Polyäthylenglykol 1500
 129,2 g Polyäthylenglykol 800
 258,3 g Polyäthylenglykol 3000.

Ausbeute 760 g.

Beispiel 5

[0074]

223,3 g Dimethylterephthalat
 45,7 g Äthylenglykol
 111,1 g 1,2-Propylenglykol
 1,6 g Pentaerythrit
 0,42 g Natriumacetat wasserfrei
 0,22 g Titantetraisopropylat
 28,2 g Methylpolyäthylenglykol 750
 35,7 g Methylpolyäthylenglykol 1820
 445,6 g Polyäthylenglykol 1500.

Ausbeute 720 g.

Beispiel 6

[0075]

213,5 g Dimethylterephthalat
 43,7 g Äthylenglykol
 106,2 g 1,2-Propylenglykol
 4,5 g Pentaerythrit
 0,41 g Natriumacetat wasserfrei
 0,21 g Titantetraisopropylat
 39,6 g Methylpolyäthylenglykol 750
 50,2 g Methylpolyäthylenglykol 1820
 426,3 g Polyäthylenglykol 1500.

Ausbeute 720 g.

Beispiel 7

5 **[0076]**

174,7 g Dimethylterephthalat
 19,0 g Äthylenglykol
 107,5 g 1,2-Propylenglykol
 3,3 g Trimethyloläthan
 0,33 g Natriumacetat wasserfrei
 0,17 g Titantetraisopropylat
 83,8 g Methylpolyäthylenglykol 750
 174,4 g Polyäthylenglykol 1500
 348,8 g Polyäthylenglykol 3000.

Ausbeute 765 g.

Beispiel 8

20 **[0077]**

194,2 g Dimethylterephthalat
 39,8 g Äthylenglykol
 96,6 g 1,2-Propylenglykol
 1,0 g Glycerin
 0,37 g Natriumacetat wasserfrei
 0,19 g Titantetraisopropylat
 226,5 g Anlagerungsprodukt von 80 Mol Äthylen-
 oxyd an 1 Mol Talgfettalkohol
 387,5 g Polyäthylenglykol 1500.

Ausbeute 800 g.

35 Beispiel 9

[0078]

233,0 g Dimethylterephthalat
 47,7 g Äthylenglykol
 115,9 g 1,2-Propylenglykol
 8,1 g 1,2,3-Hexantriol
 0,44 g Natriumacetat wasserfrei
 0,23 g Titantetraisopropylat
 22,8 g n-Butylpolyäthylenglykol 200
 465,0 g Polyäthylenglykol 1500

Ausbeute 700 g.

50 Beispiel 10

[0079]

291,2 g Dimethylterephthalat
 59,7 g Äthylenglykol
 144,9 g 1,2-Propylenglykol
 310,0 g Polyäthylenglykol 800
 123,3 g Methylpolyäthylenglykol 750

0,6 g Natriumacetat wasserfrei
0,3 g Titantctraisopropylat

Ausbeute 710g.

Dispersion W1

[0080] 337 Teile Wasser werden vorgelegt und unter Rühren mit 2,0 Teilen Xanthan-Gummi (Polysaccharid-Gummi "Kelzan" der Firma Kelco Biopolymers) versetzt. Nach 6 Stunden liegt eine kolloidale Lösung vor, die mit 120 Teilen Wasser weiterverdünnt wird. Sodann werden unter Vakuum (300 mbar Restdruck,) 40 Teile des gemäß Beispiel 1 hergestellten Oligoesters, in geschmolzener Form (65-70°C) eingezogen. Es bildet sich eine homogene, weiße, dickflüssige Dispersion, die während 1 Stunde weitergerührt wird. Sodann wird das Vakuum mit Stickstoff gebrochen und es wird noch 1 Teil Biocid (1,5 %-ige wäßrige Lösung einer 1/1 Mischung von 5-Chlor-2-methyl-4-isothiazolin-3-on Hydrochlorid und 2-Methyl-4-isothiazolin-3-on Hydrochlorid) zugegeben, der pH-Wert wird auf 7 eingestellt (je nach Wasserqualität mit Natronlauge oder Eisessig) und dann wird ausgeladen.

Dispersion W2

[0081] Es wird so vorgegangen wie für die Dispersion W1 beschrieben, mit dem Unterschied, daß anstelle des Oligoesters von Beispiel 1 die gleiche Menge des Oligoesters von Beispiel 2 eingesetzt wird.

Dispersion W3

[0082] 458,5 Teile Wasser werden vorgelegt und unter Rühren mit 0,5 Teilen eines teilhydrolysierten Polyacrylamids (mit durchschnittlichem Molekulargewicht $\bar{M}_w = 20 \cdot 10^6$, mit 27 ± 3 Mol-% $\text{CH}_2\text{-CH-COONa}$ Monomereinheiten) versetzt. Sobald eine homogene Lösung vorliegt (nach ca. 12 Stunden), wird auf 50°C aufgeheizt und es werden 50 Teile des gemäß Beispiel 2 hergestellten Oligoesters zugegeben. Es bildet sich eine homogene, feine Dispersion, die auf Raumtemperatur abgekühlt wird und mit 1 Teil des gleichen Biozids wie in der Dispersion W1 versetzt wird. Anschließend wird ausgeladen.

Dispersion W4

[0083] Aus dem gemäß Beispiel 3 hergestellten Oligoesters wird eine 8 %-ige wäßrige Dispersion hergestellt, indem das Wasser vorgelegt wird, der Oligoester geschmolzen eingezogen wird, und das Gemisch unter Rühren auf 80°C aufgeheizt wird, und sobald eine homogene Dispersion vorliegt, die Dispersion auf Raumtemperatur abgekühlt wird. Vor dem Ausladen werden noch 0,2 % des gleichen Biozids wie in der Dispersion W1 zugegeben.

Dispersionen W5 bis W11

[0084] Es wird so vorgegangen wie für die Dispersion W1 beschrieben, mit dem Unterschied, daß anstelle des Oligoesters von Beispiel 1 die gleiche Menge des Oligoesters eines jeden der Beispiele 4 bis 11 eingesetzt wird.

Dispersion W12

[0085] 320,7 Teile Äthylenglykol, 13,6 Teile Diäthanolamin und 12,9 Teile Bernsteinsäureanhydrid werden bei 60°C während 3 Stunden reagieren gelassen. Sodann werden 7,2 Teile Kaliumhydroxyd sowie 334,5 Teile Terephthalsäuredimethylester und 0,7 Teile Mangan (II) acetat als Katalysator zugefügt. Es wird unter Stickstoff auf 180°C aufgeheizt, wobei Methanol und Wasser abdestillieren. Die erhaltene Reaktionschmelze wird auf 120°C abgekühlt, mit 646,5 Teilen Polyäthylenglykol-750--monomethyläther umgesetzt und unter Vakuum wieder auf 180°C aufgeheizt. Nach 2 Stunden bei 180°C werden ca. 206,9g Destillat erhalten. Sodann wird auf 120°C abgekühlt. Man erhält ca. 1000 Teile Schmelze von 120°C, die zu einer Mischung von 3750 Teilen Wasser und 250 Teilen des Anlagerungsproduktes von 10 Mol Äthylenoxyd an 1 Mol Oleylalkohol bei 50 bis 60°C zugefügt werden. Anschließend wird auf Raumtemperatur abgekühlt. Man erhält 5000 Teile wäßrige Dispersion W12.

Applikationsbeispiel A [Färben von Polyester im Jet (Laborjet Mathis)]

[0086] Ein Stück Polyester Automobil-Velours wird auf dem Mathis Laborjet wie folgt gefärbt: Im Jet, der 900 Teile wäßrige Flotte und 1 g/l der Dispersion W1 enthält, werden 90 Teile Polyester-Velours eingetragen. Man fügt der Flotte 0,62 % C.I. Disperse Yellow 52, 2,3 % C.I. Disperse Red 86, 0,5 % C.I. Disperse Blue 77, 0,5 g/l eines anionischen Dispergiemittels (Formaldehydkondensat von sulfoniertem Naphthalin) und 0,5 g/l eines Egalisiermittels (Gemisch sulfonierter Aromaten) zu, stellt den pH mit Essigsäure auf 4,5 bis 5,0 ein und heizt die Flotte bei einer Geschwindigkeit von 1°C/min von Raumtemperatur auf 130°C auf und färbt 30 Minuten bei 130°C weiter. Dann wird auf 70°C abgekühlt und das Bad wird abgelassen. In einem frischen Bad von 900 Teilen Wasser gibt man, 2 g/l Natriumhydrosulfit und 4 ml/l Natronlauge von 36°Bé zu, heizt auf 80°C und behandelt, zur reduktiven Reinigung, während 20 Minuten bei dieser Temperatur weiter. Anschließend wird wieder abgekühlt und zweimal mit Wasser kalt gespült. Dann wird die Flotte abgelassen, die Ware ausgeladen und an der freien Luft bei Raumtemperatur getrocknet. Man erhält eine dunkelrote, gleichmäßig gefärbte Ware mit homogenem Polstand und mit sehr schönem Warenbild.

Applikationsbeispiel B [Färben von Polyester-Mikrofaser-Trikot auf dem Jet (Laborjet Mathis)]

[0087] Ein Stück Polyester-Mikrofaser-Trikot wird auf dem Mathis Laborjet wie folgt gefärbt: Im Jet, der 900 Teile wässrige Flotte und 1 g/l der Dispersion W1 enthält, werden 90 Teile Polyester-Mikrofaser-Trikot eingetragen. Man fügt der Flotte 0,11 % C.I. Disperse Yellow 52, 0,46 % C.I. Disperse Red 86, 0,095 % C.I. Disperse Blue 77 und 0,5 g/l eines anionischen Dispergiemittels (Formaldehydkondensat von sulfoniertem Naphthalin) zu, stellt den pH mit Essigsäure auf 4,5 bis 5,0 ein, heizt die Flotte bei einer Geschwindigkeit von 1°C/min von Raumtemperatur auf 130°C auf und färbt 15 Minuten bei 130°C weiter. Dann wird wieder abgekühlt und zweimal mit Wasser gespült. Dann wird die Flotte abgelassen, die Ware ausgeladen und an der freien Luft bei Raumtemperatur getrocknet. Man erhält eine mausgraue, gleichmäßig gefärbte Ware mit weichem Griff und mit einem sehr schönen Warenbild.

Applikationsbeispiel C [Färben von Polyester/Zellwolle-Mischgewebe mit Dispersionsfarbstoffen und Reaktivfarbstoffen im Jet (Laborjet Mathis)]

[0088] In 900 Teile einer auf 50°C erwärmten wässrigen Flotte, die 1 Teil Dispersion W1 und 60 Teile Natriumsulfat (Glaubersalz) enthält, werden 100 Teile Polyester/Zellwolle-Mischgewebe 70/30 eingetragen. Man fügt dem Bad eine Lösung von 0,35 Teilen C.I. Reactive Blue 41 und 0,73 Teilen C.I. Reactive Green 12 in 50 Teilen Wasser zu. Nach 20 Minuten wird eine Lösung von 1,5 Teilen Soda in 50 Teilen Wasser zugegeben und es wird noch weitere 20 Minuten bei 50°C gefärbt. Dann wird eine Dispersion von 0,073 Teilen C.I. Disperse Yellow 54 und 0,53 Teilen C.I. Disperse Blue 60 in 50 Teilen Wasser dem Bad zugefügt und der pH des Bades wird mit Essigsäure auf 4,5-5,0 eingestellt. Es wird dann bei einer Geschwindigkeit von 1,5°C/min von 50°C auf 130°C aufgeheizt. Die Färbung wird noch weitere 45 Minuten bei 130°C durchgeführt und dann wird das Bad bei einer Geschwindigkeit von 2°C/min auf 60°C abgekühlt. Nach Fertigstellung auf übliche Weise (Spülen, Waschen, Trocknen) erhält man eine sehr egale Grünfärbung mit einem perfekten Warenbild.

[0089] Auf analoge Weise wie die Dispersion W1, werden in den obigen Applikationsbeispielen A, B und C die anderen Dispersionen W2 bis W12 eingesetzt.

Patentansprüche

1. Verwendung von

(P_S) in Wasser dispergierbaren oder löslichen Polyestern
als Naßgleitmittel beim Behandeln von textiler Stückware mit einem Textilbehandlungsmittel (T) aus wässriger Flotte unter solchen Bedingungen, die

sonst im textilen Substrat die Bildung von Lauffalten und/oder das Auftreten von Reibungen im oder am Substrat begünstigen würden.

2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß (P_S) ein Polyester aus difunktionellen Verbindungen (D), und gegebenenfalls monofunktionellen Verbindungen (E) die zum Endverschluß der Polyester geeignet sind, und/oder höheren oligofunktionellen Verbindungen (H), die zur Verzweigung der Polyester geeignet sind, ist.

3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß (P_S) ein Polyester (P_S') ist, der in Wasser selbstdispersierbar oder kolloidal löslich ist.

4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß (P_S) in Form von wässrigem, konzentriertem Präparat (W) eingesetzt wird.

5. Verwendung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß (W) ein wässriges Präparat ist, das durch einen Gehalt an (P_S) und (G) einem Verdickungsmittel, gekennzeichnet ist.

6. Verwendung nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß (W), zusätzlich zu (P_S) und gegebenenfalls (G), mindestens eine der folgenden Komponenten

(X) einen nicht-ionogenen oder anionischen Emulgator oder ein Gemisch aus nicht-ionogenen und/oder anionischen Emulgatoren,
(Y) ein Mittel zur pH-Einstellung
und (Z) mindestens einen Formulierungszusatz

enthält.

7. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß (T) mindestens ein Farbstoff oder mindestens ein optischer Aufheller ist.

8. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, beim Färben oder optischen Aufhellen von Textilmaterial aus Polyesterfasern, gegebenenfalls im Gemisch mit anderen Fasern, in Düsenfärbeapparaten.

9. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, beim Färben oder optischen Aufhellen von Textilmaterial aus Polyestermikrofaseren, gegebenenfalls im Gemisch mit anderen Fasern vergleichbarer Feinheit.

10. Naßgleitmittel für das Färben oder optische Aufhellen von textiler Stückware in Strang- oder Schlauchform aus wäßriger Flotte unter solchen Bedingungen, die sonst im textilen Substrat die Bildung von Lauffalten oder das Auftreten von Reibungen im oder am Substrat begünstigen würden, gekennzeichnet durch einen Gehalt an 5
 (P_S) einem in Wasser dispergierbaren oder löslichen Polyester.
 der wie in einem der Ansprüche 1 bis 3 definiert ist. 10
11. Wäßriges Naßgleitmittel, welches ein wäßriges Präparat (W) ist, das wie in einem der Ansprüche 4 bis 6 definiert ist. 15
12. Wäßriges Naßgleitmittel (W) gemäß Anspruch 11, im wesentlichen bestehend aus (P_S) und Wasser und gegebenenfalls mindestens einem der Zusätze (G), (X), (Y) und (Z). 20
13. Verfahren zum Behandeln von textiler Stückware in Strang- oder Schlauchform mit einem Textilbehandlungsmittel (T) aus wäßriger Flotte, unter solchen Bedingungen, die sonst im textilen Substrat die Bildung von Lauffalten oder das Auftreten von Reibungen im oder am Substrat begünstigen würden, dadurch gekennzeichnet, daß man in Gegenwart eines Naßgleitmittels gemäß einem der Ansprüche 10 bis 12 verfährt. 25
- 30
14. Wäßriges Polyesterpräparat (W'), im wesentlichen bestehend aus (P_S) , (G) und Wasser und gegebenenfalls mindestens einem der Zusätze (X), (Y) und (Z), worin (P_S) wie in einem der Ansprüche 1 bis 3 definiert ist, (G) wie im Anspruch 5 definiert ist, und (X), (Y) und (Z) wie im Anspruch 6 definiert sind. 35
15. Wäßriges Polyesterpräparat (W'') gemäß Anspruch 14 im wesentlichen bestehend aus (P_S) , (G) und Wasser und zusätzlich gegebenenfalls einem oder mehreren der Zusätze (Y) und/oder (Z), in Form von wäßriger Dispersion oder kolloidaler Lösung. 40
- 45
- 50
- 55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 99 81 0650

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	US 5 820 982 A (SALSMAN ROBERT KEITH) 13. Oktober 1998 (1998-10-13) * Spalte 6, Zeile 14 - Zeile 35 * * Spalte 6, Zeile 39 - Spalte 7, Zeile 4; Ansprüche *	1-3, 7-10, 13, 14	D06P1/52 D06P1/00 D06M15/507
X	WO 85 03959 A (BUCHANAN WILSON ROBERT) 12. September 1985 (1985-09-12) * das ganze Dokument *	1, 4, 6-14	
X	EP 0 506 613 A (CIBA GEIGY AG) 30. September 1992 (1992-09-30) * das ganze Dokument *	1, 3, 7-10, 13	
A	WO 98 00449 A (EASTMAN CHEM CO) 8. Januar 1998 (1998-01-08) * das ganze Dokument *	1-15	
A	EP 0 000 898 A (CASSELLA FARBWERKE MAINKUR AG) 7. März 1979 (1979-03-07) * das ganze Dokument *	1-15	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
A	EP 0 018 947 A (CIBA GEIGY AG) 12. November 1980 (1980-11-12) * das ganze Dokument *	1-15	D06P D06M C10M
A	DE 41 07 283 A (HENKEL KGAA) 10. September 1992 (1992-09-10) * das ganze Dokument *	1-3	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 21. Dezember 1999	Prüfer Blas, V
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

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

EP 99 81 0650

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

21-12-1999

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5820982 A	13-10-1998	AU 5365698 A	29-06-1998
		NO 992663 A	02-08-1999
		WO 9824953 A	11-06-1998
WO 8503959 A	12-09-1985	AU 3993485 A	24-09-1985
		BR 8505478 A	18-02-1986
		DE 3590079 T	06-02-1986
		EP 0174341 A	19-03-1986
		ES 540751 A	01-04-1986
		GB 2166459 A,B	08-05-1986
		GB 2191217 A	09-12-1987
		GB 2191224 A	09-12-1987
		IT 1182712 B	05-10-1987
		JP 61501577 T	31-07-1986
		NL 8520041 T	02-01-1986
		SE 8505008 A	24-10-1985
		WO 8800607 A	28-01-1988
		US 4608056 A	26-08-1986
		US 4602916 A	29-07-1986
		US 4722738 A	02-02-1988
EP 0506613 A	30-09-1992	AU 652616 B	01-09-1994
		AU 1316192 A	01-10-1992
		CA 2063770 A	26-09-1992
		DE 59206084 D	30-05-1996
		DK 506613 T	13-05-1996
		ES 2086710 T	01-07-1996
		JP 5105728 A	27-04-1993
		MX 9201275 A	01-10-1992
		US 5399616 A	21-03-1995
WO 9800449 A	08-01-1998	KEINE	
EP 0000898 A	07-03-1979	DE 2737260 A	12-07-1979
		IT 1118248 B	24-02-1986
		JP 1383758 C	09-06-1987
		JP 54042475 A	04-04-1979
		JP 61051073 B	07-11-1986
EP 0018947 A	12-11-1980	AU 541659 B	17-01-1985
		AU 5802280 A	06-11-1980
		JP 1232979 C	26-09-1984
		JP 55152868 A	28-11-1980
		JP 59005713 B	06-02-1984
		US 4311480 A	19-01-1982

EPO FORM P0461

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

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

EP 99 81 0650

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.

21-12-1999

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 4107283 A	10-09-1992	DE 59201342 D	16-03-1995
		WO 9215749 A	17-09-1992
		EP 0574441 A	22-12-1993
		ES 2068029 T	01-04-1995
		JP 6505062 T	09-06-1994
		MX 9201011 A	01-09-1992
		TR 25819 A	01-09-1993

EPO FORM P0461

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