

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11 Veröffentlichungsnummer:

0 069 333
A2

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 82105810.4

51 Int. Cl.³: **D 06 M 15/04**
C 11 D 3/22

22 Anmeldetag: 30.06.82

30 Priorität: 08.07.81 DE 3126844

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
12.01.83 Patentblatt 83/2

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

71 Anmelder: Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien
Postfach 1100 Henkelstrasse 67
D-4000 Düsseldorf 1(DE)

72 Erfinder: Wilsberg, Heinz Manfred
Fichtestrasse 8
D-4019 Monheim-Baumberg(DE)

72 Erfinder: Gardenier, Karl-Josef
Boschstrasse 99
D-4000 Düsseldorf 13(DE)

72 Erfinder: Stähr, Ingo
Poststrasse 24
D-4010 Hilden(DE)

54 Verfahren und Mittel zur Herstellung stabiler wässriger Textilsteifen.

57 Zum Ansetzen wässriger Textilsteifungslösungen werden Stärkephosphorsäure-teilester bzw. deren Alkali- oder Ammoniumsalze verwendet, die zwecks Verbesserung der Quell- und Lösungsfähigkeit in kaltem Wasser sowie der Lagerbeständigkeit konzentrierter Vorratslösungen wasserlösliche Calciumsalze in einer Menge von 0,01 - 0,5 g Ca⁺⁺ pro 100 g Stärkeester und bevorzugt zusätzlich Harnstoff in einer Menge von 2 - 12 g pro 100 g Stärkeester enthalten.

EP 0 069 333 A2

0069333

4000 Düsseldorf, den 3. Juli 1981
Henkelstraße 67

HENKEL KGaA
ZR-FE/Patente
Dr. Wa/St

-1-

P a t e n t a n m e l d u n g

D 6381 EP

"Verfahren und Mittel zur Herstellung stabiler wäßriger
Textilsteifen"

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren und Mit-
5 tel zur Herstellung wäßriger Lösungen von pulverförmigen
Textilsteifen, die sich durch günstige Quell- und Lö-
sungseigenschaften auszeichnen und deren wäßrige Lösungen
sich aufgrund ihrer guten Stabilität bei der Bevorratung
insbesondere zur Verwendung in Wäschereibetrieben eig-
10 nen.

Die in gewerblichen Wäschereien üblicherweise verwendeten
Textilsteifen auf Stärkebasis lassen sich bei der Her-
stellung eines Stammansatzes zwar gut in kaltem Wasser
15 verteilen, haben aber den wesentlichen Nachteil, daß sie
bei ruhigem Stehen im Vorratstank leicht einen Bodensatz
bilden, der unter Umständen so fest werden kann, daß er
sich nicht mehr aufrühren läßt. Da es sich bei den mit
kaltem Wasser angesetzten Stammlösungen, wie auch dem
20 stärker verdünnten stärkehaltigen Spülbad, um instabile
Dispersionen handelt, sind hiermit eine Reihe von Nach-
teilen verbunden. So ist - will man eine Bodensatzbildung
im Stammansatzbehälter vermeiden - ständiges Rühren not-
wendig. Trotzdem kann es in Leitungen und an Ventilen bei
25 längerem Stillstand der Anlage gelegentlich zu Ver-
stopfungen kommen. Weiterhin können Dosierpumpen mit der
Zeit undicht und die Pumpengehäuse durch erhöhten Abrieb
geschädigt werden. Schließlich kann sich in den Ablauf-

...

wannen unter den Entwässerungspressen oder Zentrifugen die im Spülwasser enthaltene Stärke ansammeln. Da es sich bei der Stärke um einen hervorragenden Nährboden für Bakterien handelt, führt dies zu hygienischen Problemen.

5

Es besteht daher Interesse an einem Produkt, das diese Schwierigkeiten vermeidet und die Möglichkeit bietet, stabile Vorratslösungen bzw. Stammansätze zu bereiten. Wegen der speziellen Gegebenheiten in gewerblichen Be-
10 trieben soll dieses Steifemittel darüber hinaus noch eine Reihe weiterer Anforderungen erfüllen. So muß sich das Steifemittel in kaltem Wasser beliebigen Härtegrades, insbesondere aber auch in enthärtetem Wasser, ansetzen lassen, zumal in Wäschereibetrieben üblicherweise mit
15 enthärtetem Wasser gearbeitet wird. Da üblicherweise nur ein Stärkestammansatzbehälter zur Verfügung steht, muß die Lösezeit des Steifemittels sehr kurz sein. Auch bei geringer Leistungsfähigkeit vorhandener Rührwerke muß sich das Steifemittel ohne Klumpenbildung verteilen las-
20 sen. Die angesetzte Stammlösung darf keine harten Partikel enthalten, damit ein übermäßiger Verschleiß der Pumpen vermieden wird. Das Steifemittel muß sich zu einem Stammansatz mit einer Konzentration von mindestens 2 % ansetzen lassen. Schließlich darf es auch beim Zusammen-
25 treffen der abgepumpten bzw. abgeschleuderten Restlösung mit dem Spülwasser nicht zu Ausfällungen kommen, um Stärkeansammlungen im Bereich der Schleudern und Entwässerungspressen und damit hygienische Probleme zu vermeiden.

...

Diese Aufgabenstellung wird durch die nachfolgend beschriebene Erfindung gelöst.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung lagerbeständiger, wäßriger Textilsteifen unter Verwendung von Stärkephosphorsäure-teilestern und deren Salzen, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Verbesserung der Quellfähigkeit des pulverigen Stärkeesters in kaltem Wasser den Quellvorgang in Gegenwart eines wasserlöslichen Calciumsalzes entsprechend einer Menge von 0,01 g bis 0,5 g, vorzugsweise 0,02 g bis 0,2 g Ca^{++} -Ionen pro 100 g Stärkeester durchführt.

Stärkephosphorsäure-teilester sind bekannt. Ihre Herstellung erfolgt durch Umsetzung nativer Stärke, wie Mais-, Reis- oder Kornstärke, mit Phosphorsäure bzw. deren reaktionsfähigen Derivaten in Gegenwart säurebindender Verbindungen bei Temperaturen zwischen 120° und 170 °C. Dabei erfolgt neben der Veresterungsreaktion noch eine teilweise Depolymerisation der Stärke. Die Veresterungsprodukte werden u.a. als Schlichte- und Steifungsmittel für Textilien eingesetzt.

Das Ansetzen wäßriger Steifelösungen unter Verwendung von Phosphatstärken kann jedoch zu erheblichen Schwierigkeiten durch Bildung von Klumpen und unlöslichen Rückständen führen, was insbesondere in Wäschereibetrieben zu den bereits genannten Schwierigkeiten führen kann, insbesondere dann, wenn die Steifelösungen für einen größeren bzw. kontinuierlichen Bedarf angesetzt und über einen längeren

...

Zeitraum bevorratet werden. Diese Schwierigkeiten werden erfindungsgemäß vermieden, wenn man den Quell- und Lösungsprozeß in Gegenwart von Calciumionen durchführt, die zuvor dem Ansatzwasser, vorzugsweise jedoch dem Stärke-
5 phosphorsäureester in Form wasserlöslicher Calciumsalze zugesetzt wurden. Geeignete Calciumsalze sind z.B. Calciumchlorid, Calciumnitrat, Calciumhydrogenphosphat, Calciumacetat, Calciumgluconat oder Calciumlactat. Die Menge dieser Salze ist so zu bemessen, daß 0,01 bis 0,5 g, vor-
10 zugsweise 0,02 bis 0,2 g Ca^{++} -Ionen auf 100 g Stärkephosphorsäure-teilester entfallen.

Das Vermischen der Calciumsalze mit den Stärkephosphorsäure-teilestern kann in jeder geeigneten Weise erfolgen, 15 beispielsweise indem man die Stärkeester mit einer wäßrigen Calciumsalzlösung tränkt oder besprüht oder mit einem Calciumsalz pudert und ggf. anschließend nachtrocknet.

Ein besonders gutes Quell- und Lösungsvermögen besitzen 20 solche Stärkeester, die zusätzlich Harnstoff in Mengen von 2 bis 25 g, vorzugsweise 5 bis 20 g, bezogen auf 100 g Stärkeester, enthalten. Das Einbringen des Harnstoffs kann mit üblichen Misch- und Knetvorrichtungen vor, während oder nach der Phosphatierungsreaktion erfol-
25 gen.

Als gut geeignet haben sich solche Stärkephosphorsäure-teilester erwiesen, deren PO_4 -Gehalt 2 bis 12, vorzugsweise 4 bis 8 g pro 100 g Stärke beträgt. Die Teilester 30 kommen zweckmäßigerweise als Salze des Natriums, Kaliums,

...

Ammoniums oder organischer Ammoniumbasen zur Anwendung. Geeignete organische Ammoniumbasen sind z.B. Mono-, Di- oder Trialkanolamine, die sich von Ethanol, Propanol oder i-Propanol ableiten, ferner Guanidin und Morpholin. Be-
5 vorzugte Salze sind die Phosphorteilestersalze des Natriums und Ammoniums.

- Die Stärkephosphorsäure-teilester bzw. deren Salze können zusammen mit den Calciumsalzen und dem vorzugsweise als
10 Mischungsbestandteil vorliegenden Harnstoff ohne weitere Zusatzstoffe zum Ansetzen der wäßrigen Textilsteife bzw. einer Stammlösung verwendet werden, wobei der Gehalt dieser Lösung 2 g bis 50 g, vorzugsweise 3 g bis 30 g pro Liter betragen kann. Es können aber auch Gemische der
15 Stärkephosphorsäure-teilester bzw. deren Salze mit anderen bekannten wasserlöslichen bzw. in Wasser quellbaren Polymeren, die steifende bzw. appretierende Eigenschaften besitzen, zur Herstellung der Steife- bzw. Stammlösungen verwendet werden. Geeignet sind z.B. lösliche Stärke,
20 ferner Stärkeether, wie Methyl-, Hydroxyethyl- und Hydroxypropylstärke oder Stärkeester, wie Carboxymethylstärke. Auch Mischether und -ester, die verschiedene Ether- und/oder Estergruppierungen enthalten, sind geeignet. Der Anteil dieser zusätzlichen Hochpolymeren bzw.
25 Stärke und Stärkederivate soll 50 Gew.-% des Gemisches nicht übersteigen.

- Die Steifungsmittel bzw. deren wäßrige Ansätze können zusätzlich in Mengen bis zu 2 Gew.-%, vorzugsweise bis zu
30 1 %, bezogen auf Stärkeester, an Glättungs- und Bügelhilfsmitteln enthalten, wie Silikone, Polyoxyethylenwachse oder Borax.

...

Weiterhin können übliche Konservierungsmittel, wie Formaldehyd, Glyoxal, Bromnitroalkohole, Tributylzinnbenzoat, Pyridinthionsalze, halogenierte Carbanilide, halogenierte Salicylanilide, substituierte Diphenyldichlor-
5 methane und Halogenphenole, ferner optische Aufheller, Duftstoffe und Zusätze, die eine bleichende Wirkung auf die Stärkeester ausüben, wie Natrium- oder Kaliumpyrosulfit, anwesend sein.

Beispiel

Ein Gemisch aus 86,2 Gewichtsteilen eines getrockneten, pulverigen Stärkephosphorsäure-teilesters in Form des Ammoniumsalzes (PO -Gehalt 5,5 g/100 g Stärke) und 8,1 Gewichtsteile Harnstoff wurden zwecks Aufhellung des gelblich gefärbten Stärkeesters zunächst in einem Mischer mit einer Lösung von 1,53 Natriumpyrosulfit in 2,9 Gewichtsteilen deionisiertem Wasser besprüht. Nach einer Mischzeit von 2 Minuten wurden in der gleichen Weise 0,11 Gewichtsteile Calciumchlorid in 1,16 Gewichtsteilen deionisiertem Wasser aufgesprüht und anschließend noch 5 Minuten nachgemischt. Es wurde ein gut rieselfähiges Pulver erhalten, das nach Absieben geringer Mengen an Grobkorn (über 1 mm Korngröße) unmittelbar weiterverwendet bzw. abgefüllt werden konnte.

Eine Probe von 5 g des Produktes löste sich in 100 ml entsalztem Wasser von 20 °C bei leichtem Umrühren mit einem Glasstab innerhalb weniger als 2 Minuten rückstandsfrei auf. Eine Vergleichsprobe, die in gleicher Weise, jedoch ohne Zusatz an Calciumsalz behandelt worden war, neigte zum Zusammenballen und war nach 5 Minuten noch nicht vollständig gelöst.

...

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung lagerbeständiger wäßriger
Textilsteifen unter Verwendung von Stärkephosphor-
5 säure-teilester und deren Salzen, dadurch gekennzeich-
net, daß man zur Verbesserung der Quellfähigkeit des
pulverigen Stärkeesters in kaltem Wasser den Quellvor-
gang in Gegenwart eines wasserlöslichen Calciumsalzes
entsprechend einer Menge von 0,01 g bis 0,5 g, vor-
10 zugsweise 0,02 g bis 0,2 g Ca^{++} -Ionen pro 100 g Stär-
keester durchführt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
man einen Stärkephosphorsäure-teilester bzw. dessen
15 Salze verwendet, der 2 g bis 25 g Harnstoff, vorzugs-
weise 5 bis 20 g Harnstoff pro 100 g Stärkeester ent-
hält.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeich-
20 net, daß man einen Stärkephosphorsäure-teilester als
Salz des Natriums, Kaliums, Ammoniums oder organischer
Ammoniumbasen verwendet, wobei der Stärkeester 2 g bis
12 g, vorzugsweise 4 g bis 8 g PO_4 , bezogen auf 100 g
Stärke enthält.
- 25 4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekenn-
zeichnet, daß man den Stärkephosphorsäure-teilester im
Gemisch mit weiteren in Wasser löslichen bzw. quellba-
ren Stärkederivaten verwendet, wobei deren Anteil 50
30 Gew.-% nicht übersteigt.

...

5. Für die Herstellung stabiler wäßriger Textilsteifen geeignetes Mittel in Form eines pulverförmigen, in kaltem Wasser leicht quellbaren bzw. löslichen Stärkephosphorsäure-teilesters bzw. deren Salze, dadurch gekennzeichnet, daß der Stärkeester im Gemisch mit wasserlöslichen Calciumsalzen entsprechend einer Menge von 0,01 bis 0,5 g, vorzugsweise 0,02 g bis 0,2 g Ca^{++} -Ionen pro 100 g Stärkeester vorliegt.
- 10 6. Steifungsmittel für Textilien nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich 2 g bis 25 g, vorzugsweise 5 bis 20 g Harnstoff pro 100 g Stärkeester enthält.
- 15 7. Steifungsmittel für Textilien nach Anspruch 5 und 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Stärkephosphorsäure-teilester 2 g bis 12 g, vorzugsweise 4 g bis 8 g PO_4 pro 100 g Stärke enthält.
- 20 8. Steifungsmittel für Textilien nach Anspruch 5 und 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Stärkephosphorsäure-teilester im Gemisch mit weiteren in Wasser löslichen bzw. quellbaren Stärkederivaten vorliegt, wobei deren Anteil 50 Gew.-% nicht übersteigt.