

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11 Veröffentlichungsnummer:

0 086 898
A1

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 82111950.0

51 Int. Cl.³: **D 06 L 1/14**
C 01 B 15/08

22 Anmeldetag: 23.12.82

30 Priorität: 28.01.82 DE 3202760

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
31.08.83 Patentblatt 83/35

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

71 Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft**
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen(DE)

72 Erfinder: **Streit, Werner, Dr.**
Im Woogtal 11
D-6719 Bobenheim(DE)

72 Erfinder: **Witt, Linda**
Rheinauer Ring 51
D-6800 Mannheim 81(DE)

72 Erfinder: **Angstmann, Heinz-Dieter**
Hohenzollernstrasse 106
D-6700 Ludwigshafen(DE)

54 **Wässrige Suspensionen von Peroxydisulfaten und ihre Verwendung als oxidative Entschlichtungsmittel für mit Stärke geschichtetes Textilgut.**

57 Wasserhaltige Suspensionen von Peroxydisulfaten enthaltend Kaliumperoxydisulfat, wasserlösliche Polymerisate oder Copolymerisate der Acrylsäure und/oder Maleinsäure, gegebenenfalls anionische Tenside, gegebenenfalls in Mischung mit nichtionischen Tensiden, sowie Wasser, bei denen die wäßrige Phase 12 bis 65 Gew.% mindestens einer sonstigen das System auf einem pH-Wert von mindestens 5 haltenden Kaliumionen liefernden Verbindung gelöst enthält.

EP 0 086 898 A1

Wäßrige Suspensionen von Peroxydisulfaten und ihre Verwendung als oxidative Entschlichtungsmittel für mit Stärke geschlichtetes Textilgut

- 5 Peroxydisulfate sind als oxidativ wirkende Mittel zur Entschlichtung von mit Stärke geschlichtetem Textilgut schon lange bekannt. Aus der AT-PS 28 17 43 ist bekannt, mit Alkali- oder Ammoniumperoxydisulfatlösungen bei pH-Werten von ca. 10 solche Entschlichtungsprozesse durchzuführen.
- 10 Aus der DE-OS 29 13 177 ist ein oxidatives Entschlichtungsmittel bekannt, das aus 10 bis 80 Gew.% eines Tensids und 20 bis 90 Gew.% Kaliumperoxydisulfat besteht. Aus der DE-AS 28 14 354 kennt man schließlich ein oxidatives Entschlichtungsverfahren, bei dem man Peroxydisulfat zusammen mit wasserlöslichen Polymerisaten der Acrylsäure
- 15 als Entschlichtungsmittel einsetzt.

Allen diesen Verfahren ist gemein, daß die Mittel in fester Form gelagert und dosiert werden müssen, da Peroxydisulfate, wenn sie in wäßriger Lösung vorliegen, infolge Zersetzung ihre Aktivität ziemlich rasch verlieren, auch wenn die Lösung schwach alkalisch eingestellt wird, wie dies zum Beispiel mit den Mitteln gemäß der DE-AS 28 14 354 der Fall wäre.

- 25 Feste Produkte, wie Peroxydisulfat, oder halbfeste (pastöse) Produkte gemäß der DE-OS 29 13 177 sind aber wegen der schwierigen Dosiertechnik bei der Kundschaft nicht sonderlich beliebt, und so bestand die Aufgabe der vorliegenden Erfindung darin, das Peroxydisulfat in eine lagerstabile, möglichst dünnflüssige und leicht dosierbare Form zu überführen, die wie die bisher vorgeschlagenen festen Spezifikationen eine einwandfreie oder möglichst noch bessere oxidative Entschlichtung gewährleistet.

35 Ze/P

Die Lösung der Aufgabe stellen nun wasserhaltige Suspensionen von Kaliumperoxydisulfat dar, wie sie in den Patentansprüchen 1 und 2 definiert sind.

- 5 Es hat sich überraschenderweise herausgestellt, daß sich das Peroxydisulfat in dieser Suspension trotz der Anwesenheit von Wasser nicht zersetzt, wenn dieses Wasser zusätzliche Kaliumionen enthält. Diese Kaliumionen wirken offenbar auf das Löslichkeitsprodukt, das für Kaliumperoxy-
- 10 disulfat gilt, in einer Weise ein, daß das Peroxydisulfat unter den Bedingungen der Lagerung in Wasser praktisch unlöslich wird, somit in feindisperser Form vorliegt und durch das Wasser nicht angegriffen wird. Erst unter den Bedingungen der Entschlichtung, unter denen das Peroxydi-
- 15 sulfat in großer Verdünnung vorliegt, löst es sich auf und kann im bestimmungsgemäßen Sinn aktiv werden.

Die erfindungsgemäßen Suspensionen enthalten zwingend Kaliumperoxydisulfat, Polymerisate oder Copolymerisate

20 der Acrylsäure und/oder Maleinsäure und das zusätzliche Kaliumionen enthaltende Wasser. Das Kaliumperoxydisulfat ist in der Suspension vorzugsweise zu 15 bis 40, speziell 20 bis 30 Gew.% - bezogen auf die Suspension - enthalten.

- 25 Unter den Polymerisaten oder Copolymerisaten der Acrylsäure oder Maleinsäure versteht man solche, die wasserlöslich sind, und zwar Polyacrylsäure und Polymaleinsäure selbst, sodann als Copolymerisate vorzugsweise solche, die bis zu 50 Gew.% mit Acrylsäure oder Maleinsäureanhydrid copolymerisierbare monoethylenisch ungesättigte
- 30 Verbindungen einpolymerisiert enthalten, z.B. Methacrylsäure, Acrylsäure-, Methacrylsäure- C_1 -bis- C_4 -alkylester, Copolymerisate der Maleinsäure mit Methylvinylether, Vinylacetat, Styrol, Acrylsäure oder Methacrylsäure. Weitere
- 35 Copolymerisate sind in der eingangs genannten DE-AS 28 14 354

genannt, auf die hier ausdrücklich Bezug genommen wird.
Von technisch besonderem Interesse sind aber Polyacrylsäure
und Polymaleinsäure.

- 5 Alle Polymerisate sollen K-Werte nach Fikentscher von
8 bis 30, vorzugsweise 10 bis 20 aufweisen. Sie kommen
vorzugsweise in Mengen von 2 bis 35, speziell 9 bis
30 Gew.% zum Einsatz.
- 10 An Wasser, das die zusätzlichen $K^{\oplus}$ -Ionen enthält, benötigt
man vorzugsweise 5 bis 35 Gew.%. Die zusätzlichen $K^{\oplus}$ -Ionen
stammen bevorzugt von solchen Kaliumionen liefernden
Verbindungen, welche den geforderten pH-Wert von mindestens
5 einstellen zu helfen in der Lage sind, also vornehmlich
- 15 KOH, Pottasche oder K_2O . Daneben können auch andere, wie
 K_2SO_4 , Kaliumphosphat oder KCl eingesetzt werden. Die
Kaliumverbindungen sind in der wässrigen Phase zu 12 bis
65 Gew.% enthalten. Dies entspricht im wesentlichen min-
destens der Sättigungskonzentration, d.h. die genauen
- 20 prozentualen Anteile richten sich innerhalb der oben
angegebenen Grenzen nach der jeweils eingesetzten Kalium-
verbindung.

- Dieses System stellt bereits eine lagerstabile und gut
- 25 dosierbare flüssige Suspension dar, die in Entschlichtungs-
flotten mit Erfolg einsetzbar ist.

- Zu noch besser dosierbaren und sogar pumpbaren Suspensio-
nen gelangt man, wenn den obengenannten Suspensionen
- 30 noch - bezogen auf die neu entstehende Suspension - vorzugs-
weise bis zu 75 Gew.%, speziell 25 bis 45 Gew.%, an defi-
nitionsgemäßen anionischen Tensiden zugesetzt werden. Es
sind dies vor allem saure Phosphor- oder Schwefelsäure-
ester von C_8 - bis C_{20} -Alkanolen oder deren Ethoxylaten mit
- 35 1 bis 7 Ethylenoxid-Einheiten. Auch C_{10} - bis C_{20} -Alkansul-

fonate und Alkylbenzolsulfonate sowie sulfatierte Alkyl-
phenolethoxylate können als anionische Tenside eingesetzt
werden. Schließlich können, jedoch nicht ausschließlich,
auch nichtionische Tenside anwesend sein, (vorzugsweise
5 bis zu 40 Gew.%), und es seien hier vor allem C₈- bis
C₂₀-Alkanolethoxylate mit 1 bis 10 Ethylenoxidgruppen
genannt.

Die so aufgebauten Suspensionen sind als oxidative Ent-
schlichtungsmittel von mit Stärke geschlichtetem Textil-
gut sehr gut brauchbar. Man setzt sie im allgemeinen den
Entschlichtungsflotten in Mengen von 4 bis 20, vorzugs-
weise 6 bis 13 g/l Entschlichtungsflotte zu. Die Ent-
schlichtungsflotten enthalten je nach Tensidanteil in den
15 Persulfat-Suspensionen noch zusätzliche Netz- und Wasch-
mittel. Wenn der Tensidanteil in den Suspensionen relativ
hoch ist, so kann auf die zusätzlichen Netz- und Waschmit-
tel verzichtet werden.

20 In den nun folgenden Beispielen soll die Erfindung erläutert
werden.

Beispiele

25 Die Mischungen wurden zur Überprüfung ihrer Stabilität bei
50° bzw. 80° gelagert. Der jeweilige Persulfatgehalt wurde
titrimetrisch bestimmt. Dabei wurde 1 g der Mischung in
50 ml Lösung aus H₂O/Isopropanol (40 : 10) gelöst und mit
50 ml KJ-Lösung (Konzentration: 300 g/l) versetzt. Nach
30 fünfzehn Minuten bei Raumtemperatur wurde mit 0,1 N Natrium-
thiosulfatlösung bis zum Umschlag nach farblos titriert.

Beispiel 135 Teile $C_{10}H_{21}-O-(CH_2-CH_2O)_3PO_3H_2$ 35 Teile $C_{10}H_{21}-O-(CH_2-CH_2O)_3H$ 5 15 Teile Polyacrylsäure (K-Wert 15 bis 25)
66%ig in H_2O 15 Teile $K_2S_2O_8$ 7 Teile KOH (pH-Wert 6,1) = 32 % Gew.% in wässriger Phase
Wassergehalt: 6,9 %

10

Der $K_2S_2O_8$ -Gehalt wurde bei einer Lagertemperatur von $50^\circ C$ verfolgt.

		1 Tag	7 Tage	14 Tage	21 Tage
15	$K_2S_2O_8$ -Gehalt	100	98,3	96	91
	in Prozent des				
	Ausgangswertes				

Die Probe nach dreiwöchiger Lagerung bei 50° zeigte bei
20 der Entschlichtung von Bw-Nessel bei einem Zusatz von
10 g/l in der Entschlichtungsflotte und 15 Minuten Verweil-
zeit des Gewebes bei 100° den gleichen Entschlichtungs-
effekt wie die Ausgangsprobe. In beiden Fällen wurde ein
Tegewa-Wert von 8 erzielt.

25

Vergleichsbeispiel zu Beispiel 1:

35 Teile $C_{10}H_{21}-O-(CH_2CH_2O)_3-PO_3H_2$ 35 Teile $C_{10}H_{21}-O-(CH_2-CH_2O)_3-H$ 30 15 Teile Polyacrylsäure (K-Wert 15 bis 25) 66%ig in H_2O 15 Teile $K_2S_2O_8$

5 Teile NaOH (pH-Wert 6,1)

35

Lagerung bei 50°C:

1 Tag	7 Tage	14 Tage	
91 %	41 %	4,5 %	K ₂ S ₂ O ₈ -Gehalt in Prozent
			des Ausgangswertes

5

die Vergleichsprobe zeigte nur unmittelbar nach der Herstellung bei einer Einsatzmenge von 10 g/l in der Entschlichtungsflotte bei sonst gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1 einen ausreichenden Entschlichtungseffekt (Tegewa Wert 8). Nach sieben Tagen Lagerung wurde nur noch ein Tegewa-Wert von 4 bei der Entschlichtung erzielt.

10

Beispiel 2

15

70 Teile C₁₃H₂₇-O(CH₂CH₂O)₅PO₃H₂
 3 Teile Polyacrylsäure (K-Wert 10 bis 26)
 75%ig in H₂O

20

15 Teile K₂S₂O₈
 6 Teile KOH-Lösung 60%ig
 2,5 Teile KOH (pH-Wert 6,2) ergibt 53 % in wässriger Phase
 Wassergehalt: 5,3 %

Lagerung bei 50°C:

25

1 Tag	7 Tage	14 Tage	21 Tage	
98,1	95	91	90,2	K ₂ S ₂ O ₈ -Gehalt in
				Prozent des Ausgangs-
				wertes

30

Die Mischung wurde zur oxidativen Entschlichtung eingesetzt

35

Rahmenrezept:

50 g/l NaOH
3- 5 g/l Tensid (Typ Nonylphenolpolyethylenglykoether).

5

Bei einem Zusatz von 12,5 g/l der Mischung in die Entschlichtungsflotte, 100 % Flottenaufnahme und einer Verweilzeit von 5 Minuten bei 100 bis 105°C wurde bei einem Bw-Nesselgewebe eine ausreichende Entschlichtung erzielt (Tegewa-Wert 8), auch noch nach dreiwöchiger Lagerung der Mischung bei 50°.

10

Vergleichsbeispiel 2

15

70 Teile $C_{13}H_{27}-O-(CH_2-CH_2-O)_5PO_3H$
3 Teile Polyacrylsäure 75%ig in H_2O (K-Wert 10 bis 20)
15 Teile $K_2S_2O_8$
6,5 Teile NaOH 65%ig (pH-Wert 6,2)

20

Lagerung bei 50°:

1 Tag	7 Tage	14 Tage	21 Tage	
89	48,5	7,1	1,2	$K_2S_2O_8$ -Gehalt in
				Prozent des Ausgangs-
				wertes

25

Mit den Vergleichsproben war nach 14-tägiger Lagerung bei 50° bei den unter Beispiel 2 angegebenen Mengenzusätzen und Bedingungen in der Entschlichtungsflotte keine Entschlichtung mehr möglich.

30

35

Beispiel 3

54 Teile Polyacrylsäure (K-Wert 9 bis 14)

50%ig in H₂O

5 16 Teile KOH (pH-Wert 7,9) ergibt 23 % in wäßriger Phase

30 Teile K₂S₂O₈

Wassergehalt: 32 %

Lagerung bei 80°C:

10

10 Std. 16 Std. 40 Std.

96	90	69	K ₂ S ₂ O ₈ -Gehalt in Prozent des Ausgangswertes
----	----	----	---

15 Lagerung bei 50°C:

1 Tag 7 Tage 14 Tage 21 Tage

98,1	95,8	94,3	91,2	K ₂ S ₂ O ₈ -Gehalt in Prozent des Ausgangswertes
------	------	------	------	---

20

Vergleichsbeispiel 3

54 Teile Polyacrylsäure (K-Wert 9 bis 14)

50%ig in H₂O

25 12 Teile NaOH (pH-Wert 8,0)

30 Teile K₂S₂O₈

Lagerung bei 80°:

30 10 Std. 16 Std. 40 Std.

79	65	3,0	K ₂ S ₂ O ₈ -Gehalt in Prozent des Ausgangswertes
----	----	-----	---

35

Lagerung bei 50°:

1 Tag	7 Tage	14 Tage	21 Tage
96	87	78	62

5 Beispiel 4

45 Teile Polyacrylsäure (K-Wert 12 bis 16)

50%ig in H₂O

14 Teile KOH (pH-Wert 8,3)

10 5 Teile K₂SO₄ ergibt 27,5 % in wässriger Phase

5 Teile H₂O

30 Teile K₂S₂O₈

Wassergehalt: 32 %

15 Lagerung von 50°:

1 Tag	7 Tage	14 Tage	21 Tage	
97,8	96	94,1	91,7	K ₂ S ₂ O ₈ -Gehalt in Prozent des Ausgangswertes

20

Ersetzt man in der Mischung nur die 5 Teile K₂SO₄ durch 5 Teile Na₂SO₄, so verringert sich schon die Stabilität.

Vergleichsbeispiel 4

25

45 Teile Polyacrylsäure (K-Wert 12 bis 16)

50%ig in H₂O

14 Teile KOH (pH-Wert 8,3)

5 Teile Na₂SO₄

30 5 Teile H₂O

30 Teile K₂S₂O₈

35

Lagerung bei 50°:

	1 Tag	7 Tage	14 Tage	21 Tage	
5	95,1	90	81	72	K ₂ S ₂ O ₈ -Gehalt in Prozent des Aus- gangswertes

Die Mischungen aus Beispiel 3 und Beispiel 4 ergaben bei
Zusätzen von 6 g/l in der Entschlichtungsflotte bei Bw-Nes-
10 sel und Be-Körpergewebe Tegewa-Werte von 8 bis 9. Dabei
wurde mit einer Flottenaufnahme von 100 %, einer Flotten-
temperatur von 100 bis 130°C und einer Verweilzeit von
10 Minuten gearbeitet.

15

20

25

30

35

Patentansprüche

1. Wasserhaltige Suspensionen von Peroxydisulfaten ent-
haltend Kaliumperoxydisulfat, wasserlösliche Poly-
merisate oder Copolymerisate der Acrylsäure und/oder
Maleinsäure, gegebenenfalls anionische Tenside ge-
gebenenfalls in Mischung mit nichtionischen Tensiden,
sowie Wasser, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige
Phase 12 bis 65 Gew.% mindestens einer sonstigen das
System auf einem pH-Wert von mindestens 5 haltenden
Kaliumionen liefernden Verbindung gelöst enthält.
2. Suspensionen gemäß Anspruch 1, enthaltend bezogen auf
die Suspensionen -
10 bis 40 Gew.% Kaliumperoxydisulfat,
15 bis 45 Gew.% des wasserlöslichen Polymerisats
0 bis 80 Gew.% eines sauren Phosphorsäure- oder
Schwefelsäureesters von C₈- bis C₂₀-
Alkanolen oder deren 1- bis 7-fachen
Ethoxylierungsprodukten als anioni-
sches Tensid und
5 bis 55 Gew.% Wasser, das einen pH-Wert von
5 bis 10 aufweist,
und deren wäßrige Phase 12 bis 65 Gew.%
an den Kaliumverbindungen gelöst ent-
hält.
3. Verwendung der Suspension gemäß Ansprüchen 1 oder 2
als Mittel zur oxidativen Entschlichtung von mit
Stärke geschlichtetem celluloshaltigem Textilgut.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ²)
D, A	DE-B-2 814 354 (BASF AG) * Beispiele 1-3 *	1-3	D 06 L 1/14 C 01 B 15/08
D, A	--- DE-A-2 913 177 (HOECHST AG) * Ansprüche 1, 2, 4; Beispiele 1, 2 * & EP-A1-0 017 190	1-3	
A	--- DE-C-1 097 419 (FOOD MACHINERY AND CHEMICAL CORP.) * Anspruch 1; Spalte 3, Zeilen 9-25 * -----		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ²)
			C 01 B 15/00 C 11 D 3/00 D 06 L 1/00
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort BERLIN		Abschlußdatum der Recherche 04-05-1983	Prüfer BERTRAM H E H
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN 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 andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			