

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 659 928 A2**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **94120051.1**

51 Int. Cl.⁶: **D06M 15/263**, D06M 15/11,
D06M 11/50, D06M 11/82

22 Anmeldetag: **17.12.94**

30 Priorität: **27.12.93 DE 4344670**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
28.06.95 Patentblatt 95/26

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

71 Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft**
Carl-Bosch-Strasse 38
D-67063 Ludwigshafen (DE)

72 Erfinder: **Kroker, Dr. Jörg**
Hintergasse 29
D-67433 Neustadt (DE)
Erfinder: **Völker, Dieter**
Pfalzring 184
D-67112 Mutterstadt (DE)
Erfinder: **Dürrbeck, Paul-Rüdiger**
Im Linsenbusch 5
D-67146 Deidesheim (DE)

54 **Pulverförmige Mischungen und ihre Verwendung zum Schlichten von Stapelfasergarnen.**

57 Pulverförmige Mischungen aus

- a) 5 bis 94,5 Gew.-% nativer Stärke,
- b) 5 bis 94,5 Gew.-% einer wasserlöslichen Polyacrylatschlichte, die gegebenenfalls bis zu 80 Gew.-% durch andere Schlichten ersetzt sein kann,
- c) 0,5 bis 20 Gew.-% Alkaliperborat und/oder Alkalipercarbonat und gegebenenfalls
- d) bis zu 10 Gew.-% üblichen Additiven

und Verwendung der Mischungen in Form wäßriger Lösungen zum Schlichten von Stapelfasergarnen.

EP 0 659 928 A2

Die Erfindung betrifft pulverförmige Mischungen zur Herstellung von wäßrigen Schlichtemittelpräparationen und die Verwendung der pulverförmigen Mischungen in Form wäßriger Lösungen zum Schlichten von Stapelfasergarnen.

Die im allgemeinen an Schlichtemittel für Stapelfasergarne zu stellenden Anforderungen umfassen gute
 5 Wasserlöslichkeit, um ein leichtes Auswaschen der Schlichte aus dem Gewebe zu ermöglichen, eine niedrige Flottenviskosität, um ein adäquates Eindringvermögen in das Garn zu erzielen, eine von Ansatz zu Ansatz reproduzierbare Viskosität und ausreichende Flottenviskositätsstabilität während des Schlichtens. Darüber hinaus besteht der Wunsch nach zähen und abriebfesten Filmen mit guter Klimastabilität, wobei die Filme eine gute Adhäsion zum Substrat aufweisen sollen. Letzteres ist insbesondere für das Schlichten
 10 von Mischfasergarnen kritisch.

Etwa 3/4 aller verwendeten Schlichtemittel sind Produkte auf Stärkebasis. Dies ist im wesentlichen darauf zurückzuführen, daß Stärke ein preisgünstiger, weltweit verfügbarer Rohstoff ist. Von besonderer Bedeutung als Schlichtemittel sind vor allem Kartoffel-, Maniok- und Tapiokastärke, sowie Reis-, Sago- und Weizenstärke. Auf der Substratseite sind diesbezüglich Stapelfasergarne aus Baumwolle, Cellulose und
 15 Wolle und deren Kombination mit Chemiefasern aus synthetischen Polymeren zu nennen, wobei der Baumwollsektor für die Anwendung von Stärkeschlichten der wichtigste ist. Da sich die Stärkeschlichten - allein eingesetzt - für Mischgespinste wie Baumwolle/Polyester nicht oder nur ungenügend eignen, werden sie deshalb bevorzugt in Mischungen mit synthetischen Polymeren, beispielsweise Poly(meth)acrylat, Polyvinylalkohol oder Carboxymethylcellulose verwendet.

Ein gravierender Nachteil der nativen Stärken ist deren Verhalten in wäßriger Lösung. Verkocht man Stärke ohne Aufschlußmittel, so erhält man Stärkekleister, die eine schlecht reproduzierbare, stark temperaturabhängige Viskosität aufweisen und die selbst bei hohen Temperaturen zu Retrogradation neigen, d.h. damit hergestellte Schlichteflotten sind nicht viskositätsstabil. Natürlich könnte man bereits seitens der Stärkefabrik abgebaute oder derivatisierte Stärken einsetzen, jedoch sind diese im Vergleich zu nativen
 20 Stärken merklich teurer und nicht überall verfügbar.

Aus der DE-A-2 758 635 ist ein zweistufiges Verfahren zur Herstellung von oxidativ abgebauter Stärkelösung bekannt, bei dem man native Stärke bei Temperaturen unter deren Quellungspunkt in wäßriger Alkali- oder Erdalkalihypochloritlösung suspendiert und danach in Gegenwart eines Oxidationsmittels vom Peroxydtyp bei über 100 °C behandelt. Dadurch wird die Wirksamkeit der Stärkekleister für
 25 Verklebungen und beim Einsatz auf der Leimpresse bzw. in der Streicherei verbessert.

Aus der DE-A 4 119 046 ist die Verwendung von Alkalimetallhydroxid und Polyphosphat zur Herstellung von stabilen Stärkeklebstoffen bekannt.

Der Einsatz von Stärkeaufschlußmitteln bei der Zubereitung von Schlichteflotten ist nicht unproblematisch. Aus ökologischen Gründen ist die Verwendung von halogenhaltigen oder phosphathaltigen Aufschlußmitteln nicht sinnvoll. Aus Gründen der zunehmend an Bedeutung gewinnenden Maßnahmen zur Qualitätssicherung muß die Bemessung der beizugebenden Aufschlußmittelmenge immer sehr akkurat erfolgen, um Schwankungen in der Flottenviskosität und die sich daraus ergebende Variabilität der Schlichteeigenschaften Batch-zu-Batch zu verhindern. Das gewählte Aufschlußmittel muß mit den übrigen Schlichtekomponenten, insbesondere den synthetischen Polymeren, gut verträglich sein, damit diese die von ihnen geforderten
 35 eigenschaftsverbessernden Wirkungen uneingeschränkt entfalten können. Bei Verwendung bestimmter Aufschlußmitteltypen, insbesondere bei sauer reagierenden, muß der Grad des Stärkeabbaus ständig überwacht und die Reaktion bei der gewünschten Viskosität durch Neutralisation gestoppt werden. Grundsätzlich besteht auch die Gefahr, daß die Stärke bzw. die Abbauprodukte der Stärke in Gegenwart von sauren Verbindungen Vernetzungsreaktionen eingehen. Retrogradation und Vergelung der Stärke sollen bis
 40 zu möglichst niedrigen Temperaturen wirksam unterbunden und Viskositätskonstanz der Flotte über einen möglichst weiten Temperaturbereich gewährleistet werden.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, pulverförmige, native Stärke enthaltende Schlichtecomounds bereitzustellen, aus denen wäßrige Schlichtemittelpräparationen erhältlich sind, die nicht mit den oben dargelegten Problemen behaftet sind und die zu guten Schlichteeffekten führen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit pulverförmigen Mischungen zur Herstellung von wäßrigen Schlichtemittelpräparationen, wenn die Mischungen
 50

- a) 5 bis 94,5 Gew.-% native Stärke,
- b) 5 bis 94,5 Gew.-% einer wasserlöslichen Polyacrylschlichte, die gegebenenfalls bis zu 80 Gew.-% durch andere Schlichten ersetzt sein kann,
- c) 0,5 bis 20 Gew.-% Alkaliperborat und/oder Alkalipercarbonat und gegebenenfalls
 55 d) bis zu 10 Gew.-% übliche Additive

enthalten. Diese Mischungen werden in Form wäßriger Lösungen zum Schlichten von Stapelfasergarnen verwendet.

Als Komponente a) der pulverförmigen Mischungen wird native Stärke verwendet. Es kommen sämtliche native Stärken in Betracht, beispielsweise Stärken aus Kartoffeln, Maniok, Tapioka, Mais, Reis, Sago Arrowroot, Milo, Roggen und Weizen. Vorzugsweise verwendet man als Komponente a) Kartoffel-, Weizen-, Mais- und Tapiokastärke. Man kann auch Mischungen aus zwei oder mehreren Stärkesorten als Komponente a) der erfindungsgemäßen Mischungen einsetzen. Die Teilchengröße der Stärke liegt im Bereich der handelsüblichen Stärken, z.B. 1 bis 100 μm . Die erfindungsgemäßen Mischungen enthalten 5 bis 94,5, vorzugsweise 49 bis 94,5 Gew.-% mindestens einer nativen Stärke.

Als Komponente b) der erfindungsgemäßen Mischungen kommen pulverförmige Polyacrylschichten in Betracht, die entweder a priori wasserlöslich sind oder bei denen Wasserlöslichkeit durch Neutralisation der Säuregruppen erreicht wird. Polyacrylschichten sind seit langem bekannt. Es handelt sich hierbei um Polymerisate von Acrylsäure oder Methacrylsäure. Diese Polymerisate umfassen die reinen Homopolymerisate, z.B. die Homopolymerisate der Acrylsäure und Homopolymerisate der Methacrylsäure, sowie Copolymerisate aus Acrylsäure und Methacrylsäure und Copolymerisate von Acrylsäure oder Methacrylsäure mit anderen monoethylenisch ungesättigten Verbindungen, wie C₁- bis C₈-Alkylacrylaten, C₁- bis C₈-Alkylmethacrylaten, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Acrylamid, Methacrylamid, Acrylnitril und Methacrylnitril. Weitere geeignete Comonomere zur Modifizierung der Poly(meth)acrylsäuren sind Vinylsulfonsäure, Vinylphosphonsäure, Acrylamidopropansulfonsäure, 2-Acrylamidomethylpropansulfonsäure und die Ammonium-, Alkali- oder Erdalkalimetallsalze der Comonomeren.

Weitere geeignete Comonomere zur Herstellung der als Schlichtemittel verwendeten Polyacrylate sind Styrol und Vinylester, wie Vinylacetat und Vinylpropionat. Der Gehalt an Acrylsäure bzw. Methacrylsäure in den Polyacrylschichten kann beispielsweise 5 bis 100 Gew.-% betragen. Polyacrylschichten werden beispielsweise in der US-A-3 519 477 und in der DE-B-2 004 676 beschrieben.

Sofern die Polyacrylschichten in wäßriger Lösung oder als Dispersion vorliegen, werden daraus die Pulver durch geeignete Trocknungsverfahren, beispielsweise durch Sprühtrocknen, hergestellt. Die Pulver können gegebenenfalls bis zu einer bestimmten Teilchengröße gemahlen werden. Die als Schlichtemittel eingesetzten Polyacrylate haben üblicherweise Molmassen in dem Bereich von beispielsweise 10.000 bis 5.000.000. Die Polyacrylschichten können in Form der freien Säuren, in teilweise oder auch in vollständig neutralisierter Form vorliegen. Um die Polyacrylschichten gegebenenfalls zu neutralisieren, verwendet man vorzugsweise Ammoniak, Alkali- oder Erdalkalihydroxide, z.B. Natronlauge, Kalilauge oder Calciumhydroxid. Die pulverförmigen Mischungen enthalten 5 bis 94,5, vorzugsweise 5 bis 50 Gew.-% einer wasserlöslichen Polyacrylschichte.

Die Polyacrylschichte kann gegebenenfalls in Mischung mit anderen Schichten eingesetzt werden. Falls solche Mischungen verwendet werden, können bis zu 80 Gew.-% der Polyacrylschichte durch andere Schichten ersetzt sein, z.B. Polyvinylalkohole, Copolymerisate aus Maleinsäureanhydrid und Styrol, Carboxymethylcellulosen, Galactomannane, Pektine oder Proteine. Sofern von den anderen Schichten nur wäßrige Lösungen bzw. Dispersionen existieren, werden daraus die Feststoffe in Pulverform nach bekannten Methoden gewonnen.

Als Komponente c) kommen Alkaliperborate und/oder Alkalipercarbonate in Betracht. Besonders bevorzugt ist der Einsatz von Natriumperborat. Die Perborate und Percarbonate können sowohl in wasserfreier als auch in Form der Hydrate eingesetzt werden. Die pulverförmigen Mischungen enthalten 0,5 bis 20, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-% eines Alkaliperborats und/oder Alkalipercarbonats. Die Verbindungen der Komponente c) bewirken beim Erhitzen der Mischungen in Wasser bei der Herstellung der Schlichteflotten einen Abbau der nativen Stärke sowie gegebenenfalls Neutralisation der Poly(meth)acrylat-Komponente b), sofern diese in nicht- oder teilneutralisierter Form eingesetzt wurde. Es werden Lösungen mit guten rheologischen Eigenschaften erhalten.

Die Mischungen können gegebenenfalls als Komponente d) bis zu 10 Gew.-% übliche Additive enthalten. Hierbei handelt es sich beispielsweise um Fette, Wachse, Netzmittel, Entschäumer, Antistatika und Konservierungsstoffe.

Die erfindungsgemäßen pulverförmigen Mischungen aus den Komponenten a) bis c) und gegebenenfalls d) werden durch Vermengen der einzelnen Komponenten erhalten. Die Mischungen sind lagerstabil. Um wäßrige Schlichtemittellösungen herzustellen, werden die pulverförmigen Mischungen beispielsweise unter Rühren in Wasser eingetragen und darin auf höhere Temperaturen, vorzugsweise in dem Bereich von 80 bis 120 °C erhitzt und bei dieser Temperatur eine bestimmte Zeit lang gerührt, z.B. 5 bis 60 Minuten. Man erhält klare wäßrige Schlichtemittellösungen. Der Feststoffgehalt der Schlichtemittellösungen beträgt beispielsweise 1 bis 25, vorzugsweise 5 bis 15 Gew.-%. Die heißen wäßrigen Schlichtemittellösungen können direkt zum Schlichten von Stapelfasergarnen verwendet werden. Die erfindungsgemäße Schlichtemittelmischung wird in Mengen von 1 bis 30 Gew.-% auf das zu schlichtende Garn aufgetragen. Gegenüber Schlichtemitteln, die die Komponente c) nicht enthalten, werden mit den erfindungsgemäßen Schlichtemitteln

teln verbesserte Schlichteeffekte erzielt. Die Auswaschbarkeit der erfindungsgemäßen Schlichtemittel nach dem Weben ist gegenüber bekannten Schlichteformulierungen aus Stärke und Polyacrylschlichten verbessert.

Die in den Beispielen angegebenen Teile sind Gewichtsteile. Die Angaben in Prozent sind Gewichtsprozent, sofern nichts anderes angegeben ist. Die Viskosität des wäßrigen Schlichtemittellösungen wurden mit dem Ford-Becher (Düse-Ø 4 mm) gemessen. Die Pendelhärte der Schlichtefilme wurde nach König (DIN 53 157) bestimmt. Die Scheuerzahlen wurden mit Hilfe des Scheuergeräts nach Kenk ermittelt. Pilling und Pseudokettfadenbruch wurden mit Hilfe des Reutlinger Webtesters bestimmt.

Als Komponente b) der erfindungsgemäßen Schlichtemittelmischungen wurde ein nicht neutralisiertes Polymethacrylat-Perlpolymerisat aus 50 Gew.-% n-Butylacrylat, 30 Gew.-% Methylmethacrylat und 20 Gew.-% Methacrylsäure eingesetzt, das eine mittlere Teilchengröße von 700 µm und einen K-Wert von 40 hatte.

Die K-Werte der Polymerisate wurden bestimmt nach H. Fikentscher, Cellulose-Chemie, Band 13, 58 bis 64 und 71 bis 74 (1932) in 1 %iger Lösung in Dimethylsulfoxid bei einer Temperatur von 25 °C.

Bestimmung der Auswaschbarkeit der Schlichtemittel

Um die Auswaschbarkeit der Schlichten zu bestimmen, wurde jeweils ein geschlichteter Strang in drei feinere Stränge zerteilt. Jeder dieser Teilstränge wurde mit zwei weiteren Teilsträngen, die mit anderen Schlichten beschlichtet waren, auf einen Rahmen aufgespannt, und die so präparierten Proben in einem AHIBA-Gerät während 1, 5 bzw. 10 Minuten in einer Waschflotte, enthaltend 5 g/l des Umsetzungsprodukts aus 1 Mol Nonylphenol und 6 Mol Ethylenoxid und 15 ml/l wäßrige Natronlauge (38° Bé), gewaschen, danach zunächst heiß und dann kalt gespült und anschließend bei 120 °C getrocknet. Die gewaschenen Garnstränge wurden dann 2 Minuten mit verdünnter Jodlösung behandelt, anschließend 1 Minute in Trinkwasser gespült, auf Filterpapier abgedrückt und nach weiteren 5 Minuten das Auswaschverhalten anhand der Blau-Färbung (Jod-Stärke-Reaktion) bewertet. Als Bewertungsgrundlage diente die TEGEWA-Skala (Noten von 1 bis 9, wobei 1 ein schlechtes Auswaschverhalten und Schlichtemittelrückstände auf dem Garn bedeutet und die Note 9 völliges Entfernen der Schlichte anzeigt).

Beispiel 1

Durch Mischen von 86,9 Teilen nativer Kartoffelstärke (Trockensubstanz = TS; TS = 86,2 %), 8,3 Teilen des oben beschriebenen Polymethacrylat-Perlpolymerisats und 4,8 Teilen Natriumperborat (kristallwasserhaltig, 3 Mol H₂O) wurde zunächst ein pulverförmiges Schlichte-Compound hergestellt. Dieses Compound wurde anschließend in 543 Teile Wasser eingetragen, darin auf 98 °C aufgeheizt und 30 Minuten bei dieser Temperatur gerührt. Dann wurde ein Polyester/Baumwollgarn (PES/Bw) Nm 70/1 mit der erhaltenen Schlichteflotte auf einer Laborschlichtmaschine aus heißer Flotte (ca. 80 °C) geschlichtet. Die Zusammensetzung der Schlichteflotte und die Eigenschaften des geschlichteten Materials sind in Tabelle 1 angegeben.

Vergleichsbeispiel 1

Durch Eintragen eines Hydroxypropyl-Kartoffelstärkeethers und des in Beispiel 1 verwendeten, weiter oben beschriebenen Polymethacrylat-Perlpolymerisats in Wasser und Zusatz von Natronlauge wurde die in Tabelle 1 angegebene Schlichteflotte hergestellt. Native Kartoffelstärke, die in Beispiel 1 eingesetzt wurde, konnte nicht verwendet werden, weil die Viskosität der so erhaltenen Mischung zu hoch war, so daß sie nicht als Schlichte verwendet werden konnte.

Die Ergebnisse des Beispiels 1 und des Vergleichsbeispiels 1 sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Wie daraus ersichtlich ist, werden mit der erfindungsgemäßen Schlichtemittelmischung deutlich bessere Schlichteeffekte erzielt.

Tabelle 1

		Beispiel 1	Vergl.-Bsp. 1
5	Zusammensetzung [g/l]		
	native Kartoffelstärke (TS = 86,2 %)	160	-
	Hydroxypropyl-Kartoffelstärkeether (TS = 100%)	-	138
10	Polymethacrylat-Perlpolymersat	15.3	15.3
	NaBO ₂ • H ₂ O ₂ • 3 H ₂ O	8.8	-
	NaOH	-	1.2
	Flotteneigenschaften nach 30' bei 98 ° C		
15	pH [80 ° C]	8.1	8.5
	Viskosität bei 80 ° C, Ford-Becher, Düse 4 ["]	15	18
	Schlichtefilm		
20	Pendelhärte nach König (DIN 53 157)		
	- Normklima	107	82
	- 80 % rel. Feuchte	63	15
25	Schlichtewirkung auf PES/Bw Nm 70/1		
	Auflage [%]	14.2	14.5
	Scheuergerät nach Kenk:		
	Scheuerzahl 5	988	698
	Scheuerzahl 20	1424	1103
30	Reutlinger Webtester:		
	Pilling	930	475
	Pseudo-Kettfadenbruch	1241	821

Beispiel 2

Ein pulverförmiges Schlichtecompound wurde erhalten durch Mischen von 76,8 Teilen nativer Kartoffelstärke (TS = 86,2 %) 16,6 Teilen des oben beschriebenen Polymethacrylatschlichtemittels und 6,6 Teilen eines 3 Mol Kristallwasser enthaltenden Natriumperborats. Die Mischung wurde anschließend in 662 Teilen Wasser eingetragen, unter Rühren auf eine Temperatur von 98 ° C aufgeheizt und 30 Minuten bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend schlichtete man damit auf einer Laborschlichtmaschine bei einer Temperatur von ca. 80 ° C Polyester/Baumwollgarn (PES/Bw Nm 70/1). Die Zusammensetzung der Schlichteflotte, die Eigenschaften der Flotte und die des daraus erhaltenen Schlichtefilms sind in Tabelle 2 angegeben.

Vergleichsbeispiele 2 bis 4

Zum Vergleich wurden die in Tabelle 2 angegebenen Flotten hergestellt und zum Schlichten des in Beispiel 2 beschriebenen Polyester/Baumwollgarns verwendet. Wie aus Tabelle 2 hervorgeht, ist die erfindungsgemäße Schlichtemittelmischung gegenüber den in den Vergleichsbeispielen 2 bis 4 beschriebenen Schlichtemittelkombinationen besser auswaschbar. Bereits nach sehr kurzen Auswaschzeiten (1 Minute) ist die Schlichte vollständig vom Garn abgelöst.

Tabelle 2

	Beispiel 2	Vergleichsbeispiele 2 3 4			
		2	3	4	
Zusammensetzung [g/l] der Flotten native Kartoffelstärke (TS=86,2%) NaOCl-oxidierte Kartoffelstärke (TS=100%) Hydroxypropyl-Kartoffelstärkeether (TS=100%) Polymethacrylat-Perlpolymersat NaBO ₂ · H ₂ O ₂ · 3 H ₂ O NaBO ₂ · 4 H ₂ O	116 - - 25 10 -	- 100 - 25 - 6,4	- 100 - 25 4 6,4	- - 100 25 - 6,4	
Flotteneigenschaften nach 30' bei 98°C pH [80°C] Viskosität bei 80°C, Ford-Becher, Düse 4 [']	8,3 16	- 54	8,2 17	7,9 14	
Schlichtefilm Pendelhärte nach König (DIN 53 157) - Normklima - 80 % rel. Feuchte	102 50	- -	91 52	51 16	
Auswaschbarkeit von PES/Bw Nm 70/1 Garn Schlichteauflage [%] TEGEWA-Note nach Auswaschzeit: 1 Minute 5 Minuten 10 Minuten	14,2 9 9 9	- - - -	15,0 6 7 9	14,6 8 9 9	

Patentansprüche

1. Pulverförmige Mischungen zur Herstellung von wäßrigen Schlichtemittelpräparationen, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischungen
 - a) 5 bis 94,5 Gew.-% native Stärke,
 - b) 5 bis 94,5 Gew.-% einer wasserlöslichen Polyacrylatschlichte, die gegebenenfalls bis zu 80 Gew.-% durch andere Schlichten ersetzt sein kann,

c) 0,5 bis 20 Gew.-% Alkaliperborat und/oder Alkalipercarbonat und gegebenenfalls
d) bis zu 10 Gew.-% übliche Additive
enthalten.

- 5 **2.** Verwendung der pulverförmigen Mischungen nach Anspruch 1 in Form wäßriger Lösungen zum
Schlichten von Stapelfasergarnen.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55