

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 801 165 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
15.10.1997 Patentblatt 1997/42

(51) Int. Cl.⁶: **D06M 15/263**, D06M 15/03,
D06L 1/12, D06L 3/02

(21) Anmeldenummer: **97103334.5**

(22) Anmeldetag: **28.02.1997**

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

(30) Priorität: **13.04.1996 DE 19614628**

(71) Anmelder: **CHT R. BEITLICH GmbH**
72072 Tübingen (DE)

(72) Erfinder:
• **Bachus, Herbert, Dr.**
72072 Tübingen (DE)

• **Fischer, Andrea**
72072 Tübingen (DE)
• **Held-Beller, Silvia**
72072 Tübingen (DE)

(74) Vertreter: **Jönsson, Hans-Peter, Dr.Dipl.-Chem. et al**
Patentanwälte
von Kreisler Selting Werner
Postfach 10 22 41
50462 Köln (DE)

(54) **Vorbehandlung von Textilien**

(57) Die Erfindung betrifft Zusammensetzungen zur Behandlung von Textilfasermaterial, ein Verfahren zur Herstellung der Zusammensetzungen sowie deren Verwendung zum Veredeln von Textilmaterial.

Die Zusammensetzungen zur Behandlung von Textilfasermaterial umfassen insbesondere glucosefreie Polymerisate von Acrylsäure und Sacchariden, die als Rohstoff oder Reaktionsprodukt Glucose enthielten und/oder Polymerisate aus Acrylsäure und enolisierbaren Monosacchariden, Oligosacchariden und/oder Polysacchariden, hergestellt im alkalischen pH-Bereich, gegebenenfalls in Kombination mit wenigstens einem oder mehreren der Additive ausgewählt aus

- (a) 0-40 Gew.-% freien, niedermolekularen, organischen und anorganischen Säuren, deren Summe an Säureprotonen zu weniger als 50 % neutralisiert sind,
- (b) 0-60 Gew.-% Niotensiden,
- (c) 0-40 Gew.-% Alkylpolyglycosiden,
- (d) 0-40 Gew.-% Aniontensiden,
- (e) 0-20 Gew.-% entlüftend wirkenden Hilfsstoffen,
- (f) 0-20 Gew.-% schaumdämpfenden Hilfsstoffen,
- (g) 0-70 Gew.-% organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Halogenkohlenwasserstoffen und
- (h) 0-10 Gew.-% Enzymen

jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der Additive.

EP 0 801 165 A2

Beschreibung

Die Erfindung betrifft Zusammensetzungen zur Behandlung von Textilfasermaterial, ein Verfahren zur Herstellung der Zusammensetzung sowie deren Verwendung zum Veredeln von Textilmaterial.

Die Vorbehandlung von textilem Fasermaterial dient dazu, unerwünschte Begleitsubstanzen zu entfernen. Insbesondere Cellulosesubstrate enthalten eine Reihe von Verbindungsklassen, die sonst nachfolgende Veredlungsschritte beeinträchtigen können. Es werden zum Ablösen von Fetten in Waschprozessen Tensidformulierungen eingesetzt, zur Entfernung von unerwünschten Härtebildnern und Schwermetallen Komplexbildner und Dispergiermittel im Behandlungsbad zugegeben. Handelt es sich bei Komplexbildnermischungen um bereits sauer gepufferte Formulierungen, so kann deren Wirkung durch eine im Säuren verbesserte Löslichkeit von Erdalkali- oder Schwermetallsalzen optimiert werden. Als wirksame Komplexbildner und Dispergiermittel werden heute insbesondere in handelsüblichen Formulierungen biologisch nicht abbaubare Phosphonate und Polyacrylate eingesetzt.

In DE 42 08 106 A1 wird eine Mischung aus Citronensäure, Natriumgluconat und geringen Anteilen an Mineralsäure, im Beispiel a) 5% Salzsäure ohne Konzentrationsangabe, zur sauren Entmineralisierung beschrieben. Diese Mischungen haben den Nachteil, daß, wie aus Beispiel 1 ersichtlich, zur Entmineralisierung mit 20 g/l des erfindungsgemäßen Hilfsmittels unwirtschaftlich hohe Mengen benötigt werden, Salzsäure korrosiv auf Textilmaschinen wirken kann und, falls nach pH-Wechsel ohne abzulassen anschließend gebleicht wird, weder Härte noch Wasserstoffperoxid stabilisiert wird. So werden in Beispiel 5 bei einer Bleiche zusätzlich 10 ml/l eines Peroxidstabilisators und Härte-dispergiermittels zugesetzt, da weder Citronensäure noch Gluconsäure im pH-Bereich von 10 bis 13 bei hohen Temperaturen ausreichende Dispergierwirkung auf unlösliche Härtesalze bzw. Stabilisierung auf Wasserstoffperoxid aufweisen.

In EP 0 589 978 B1 werden Alkylpolyglycoside als Hilfsmittel in der textilen Vorbehandlung beschrieben. Die Alkylpolyglycoside weisen eine sehr hohe Chemikalien- und Temperaturbeständigkeit auf, was bei Vorbehandlungsprozessen wie Alkalisches Abkochen, Entschlichtung, Saure Entmineralisierung und Bleiche eine zwingende Voraussetzung darstellt. In den Beispielen 2 und 3 wird beschrieben, zu den Prozessen Alkalisches Abkochen und Bleichen handelsübliche Phosphonate zuzusetzen, um eine Stabilisierung des Peroxids und eine Dispergierwirkung der Härtebildner zu erzielen. Der Nachteil einer solchen Verfahrensweise ist in dem Einsatz von zwei Produkten zu sehen und in der Verwendung von biologisch nicht abbaubaren Phosphonaten und Polyacrylaten.

In DE 43 44 357 A2 wird ein flüssiges Wasch- und Reinigungsmittel beschrieben, das neben nichtionogenen Tensiden, vor allem Alkylpolyglycoside, ein schmutzablösendes Polymer und organische Buildersubstanzen, wie zum Beispiel Citronensäure und wasserlösliche organische Polymere wie in DE 42 21 381 C1, enthält. Diese Mischung wird als Wasch- und Reinigungsmittel eingesetzt.

In WO 93/13256 wird der Einsatz von Lipasen zur Entfernung von hydrophoben Fettsäureestern von Textilien beschrieben. DE 43 12 010 A1 beschreibt ein enzymatisches Waschmittel, das als enzymatische Komponenten Lipasen, Amylasen, Proteasen und Cellulasen enthält. Außerdem sind bis zu 10 Gew % anionisches, nichtionisches, kationisches und/oder amphoterisches Tensid und bis zu 40 % anorganische bzw. organische Builder enthalten. Zur Peroxidstabilisierung in einer Bleichstufe werden z. B. Natriumsilikat oder andere organische Stabilisatoren eingesetzt. Es ist bekannt, daß Enzymkomponenten Waschprozesse unterstützen und verbessern.

In EP 0 441 197 A2 werden Pfropfpolymerisate von Sacchariden beschrieben, wobei als Monomerkomponenten teilneutralisierte Maleinsäure und das jeweilige Saccharid vorgelegt werden und bei der Acrylsäurezugabe sich ein pH-Wert von 4 einstellt. Bei einem Produkt wurde auf einen zumindest teilweisen biologischen Abbau geschlossen. Die als erfindungsgemäß beschriebenen Produkte sollen sich als Zusatz zu Wasch- und Reinigungsmitteln eignen.

In DE 42 21 381 C1 werden Polymerisationen von Acrylsäure mit sulfonsäuregruppenhaltigen Monomeren in Gegenwart von Sacchariden beschrieben, welche im Gegensatz zu EP 0 289 895 B1 vorteilhaft bei niedrigen pH-Werten durchgeführt werden und erst am Ende der Polymerisation auf pH 7 - 8 eingestellt werden. Ein Polymer - Beispiel 7 - wurde auf seine biologische Abbaubarkeit untersucht und soll einen Abbaugrad von 78% erreichen. Die Analyse dieses Vergleichsbeispiels ergab, daß die eingesetzte Saccharose und deren Hydrolyseprodukte Glucose und Fructose nahezu vollständig frei vorliegen und die Abbaudaten maximal denen der freien Zucker entsprechen. Die in den beschriebenen Polymerisaten bei der sauren Hydrolyse von Saccharose entstandene Glucose (siehe Beispiel 1: 4 %) hat für textile Anwendungen zudem eine unerwünschte reduzierende Wirkung. Darüber hinaus werden die sulfonsäuregruppenhaltigen Copolymere aufgrund ihrer solubilisierenden Sulfonsäuregruppe in Verbindung mit ihrem niederen Molekulargewichtsmittelwert nur unzureichend in Kläranlagen eliminiert, was aus Untersuchungen nach OECD 302 B hervorgeht.

Dagegen gelang es bereits in EP 0 289 895 B1 gut biologisch abbaubare Zuckeracrylsäurepolymere herzustellen, wobei zur Enolatbildung befähigte Saccharide in alkalischer Lösung mit ungesättigten Carbonsäuren polymerisiert werden. Die Verwendung dieser Substanzklasse wird als Komplexbildner und Co-Builder in Wasch- und Reinigungsmitteln beschrieben. In DE 43 44 029 A1 werden spezielle Copolymerisate mit zur Enolatbildung befähigten Sacchariden, deren in EP 0 289 895 B1 beschriebenen Abmischungen mit anderen Komplexbildnern und deren textile Anwendungen beschrieben.

Wasserglas ist ein preiswerter und CSB-freier Wasserstoffperoxidstabilisator und Alkalipuffer. In der Anwendung

können sich jedoch mit Erdalkalitionen Ablagerungen auf textilen Waren und Maschinenteilen ergeben, die selbst mit Mineralsäuren nicht mehr entfernbar sind. In EP 0 585 038 A1 werden Abmischungen von Wasserglas mit Komplexbildnern beschrieben, wobei die darin enthaltenen Phosphonsäuren, Aminocarbonsäuren und Polyacrylsäuren nicht auf nachwachsenden Rohstoffen basieren und biologisch nicht abbaubar sind. Insbesondere die beschriebene Polyacrylsäure Alcosperse® 175 ist nur in einem engen SiO₂/Na₂O-Gewichtsverhältnis (GVZ: Gewichts-Verhältnis-Zahl) lagerstabil einmischbar. Auf S. 8 und 9 werden deren Abmischungen bei einer GVZ von 1,2 und 1,6 mit 4 % der Polyacrylsäure noch als klar und stabil beschrieben, Mischungsverhältnisse mit 10 % dieses Komplexbildners bereits als extrem wolkig, bei der höheren GVZ von 2,5 ergeben sich bereits mit 4 % Polyacrylat Phasentrennungen.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue Abmischungen zur Verfügung zu stellen, die die Reinigungswirkung der in EP 0 289 895 B1 oder DE 43 44 029 A1 beschriebenen biologisch abbaubaren Komplexbildner erhöhen. Dabei kann es sich

- 1.) um den Zusatz von ökologisch unbedenklichen Tensiden handeln oder, daß die Zuckerpolymerisate
- 2.) in einer Formulierung unter einen pH-Wert von 4 eingestellt werden oder
- 3.) in einer Abmischung mit Natronwasserglas Bleichprozesse verbessern, indem sie Ablagerungen verhindern, die bei Verwendung von Wasserglas ohne Komplexbildner Störungen bei Produktionsprozessen hervorrufen.

Die vorgenannte Aufgabe wird in einer ersten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung gelöst durch Zusammensetzungen, insbesondere zur Behandlung von Textilfasermaterial, enthaltend glucosefreie Polymerisate von Acrylsäure und Sacchariden, die als Rohstoff oder Reaktionsprodukt Glucose enthielten.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß sich vorhandene Restkonzentrationen an Glucose, ob direkt eingesetzt oder durch Isomerisierung oder Hydrolyse aus Sacchariden während einer Reaktion entstanden, durch den Einsatz von Glucoseoxidasen zu Gluconsäure oxidieren lassen. Dabei entsteht aus dem in vielen Anwendungen unerwünschten Reduktionsmittel der ökologisch unbedenkliche und technisch wertvolle Komplexbildner Gluconsäure. Glucosefrei im Sinne der vorliegenden Erfindung umfaßt glucosearme Polymerisate mit einem Gehalt an Glucose von weniger als 1 Gew.-%, bezogen auf das Polymerisat.

Eine weitere Ausführungsform der Erfindung betrifft Zusammensetzungen zur Behandlung von Textilfasermaterial, enthaltend jeweils bezogen auf die Zusammensetzung 99 bis 1 Gew.-Teile eines Polymerisats aus Acrylsäure und enolisierbaren Monosacchariden, Oligosacchariden und/oder Polysacchariden, hergestellt im alkalischen pH-Bereich und 1 bis 99 Gew.-Teile wenigstens eines oder mehrere der Additive ausgewählt aus

- (a) 0-40 Gew.-% freien, niedermolekularen, organischen und anorganischen Säuren, deren Summe an Säureprotonen zu weniger als 50 % neutralisiert sind,
- (b) 0-60 Gew.-% Niotensiden,
- (c) 0-40 Gew.-% Alkylpolyglycosiden,
- (d) 0-40 Gew.-% Aniontensiden,
- (e) 0-20 Gew.-% entlüftend wirkenden Hilfsstoffen,
- (f) 0-20 Gew.-% schaumdämpfenden Hilfsstoffen,
- (g) 0-70 Gew.-% organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Halogenkohlenwasserstoffen und
- (h) 0-10 Gew.-% Enzymen

jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der Additive.

Eine dritte Ausführungsform der Erfindung betrifft alkalische wasserglasgepufferte Zusammensetzungen mit einem pH-Wert größer 11,5 zur Behandlung von Textilfasermaterial, enthaltend jeweils bezogen auf die Zusammensetzung 30 bis 2 Gew.-Teile (bezogen auf Trockensubstanz) eines Polymerisats aus Acrylsäure und enolisierbaren Monosacchariden, Oligosacchariden und/oder Polysacchariden, hergestellt im alkalischen pH-Bereich, 10 - 95 Gew.-Teile eines oder mehrerer Additive aus

- (i) 10 - 40 Gew.-% (bezogen auf Trockensubstanz) Wassergläsern,
- (j) 0 - 20 Gew.-% eines weiteren Komplexbildners, insbesondere Alkalimetall- und/oder Erdalkalimetallsalze der Gluconsäure oder Glucoheptonsäure, bevorzugt Natriumgluconat.

In den erfindungsgemäßen Abmischungen ist sichergestellt, daß wenigstens 1 Gew.-Teil eines oder mehrerer der vorgenannten Additive gegebenenfalls in Anwesenheit von Wasser (ad 100 Gew.-%) enthalten ist. Bevorzugt enthalten die Zusammensetzungen 20 bis 80 Gew.-Teile Wasser, bezogen auf 80 bis 20 Gew.-Teile der Polymerisate oder der Gemische aus Polymerisat und Additiv.

Solche Abmischungen weisen im Vergleich zum Stand der Technik neben ihrer biologischen Abbaubarkeit des Komplexbildneranteils auch Vorteile bei der Dispergierung von Eisen und Härtesalzen auf, wie aus den Beispielen H und I hervorgeht. Daneben lassen sich klare, homogene und lagerstabile Formulierungen mit den Zuckerpolymerisaten

herstellen, wobei sowohl der Mischungsanteil wie auch die GVZ des Wasserglases keine engen Grenzen, wie das Polyacrylatbeispiel in EP 0 585 038 A1 aufweisen.

Hierbei ist hervorzuheben, daß die erfindungsgemäßen Abmischungen weiterhin den Vorteil aufweisen, daß sie mit Wasser verdünnbar sind und dadurch niederviskosere und somit besser pumpfähige Abmischungen dargestellt werden können.

Die peroxidstabilisierende und bleichunterstützende Wirkung der biologisch abbaubaren dispergierend wirkenden Komplexbildner kann durch Zusatz von weiteren biologisch abbaubaren Komplexbildnern, wie zum Beispiel Natriumgluconat, synergistisch unterstützt werden. So ist aus Beispiel D2, Tabelle 3 sowie Beispielen H und I zu entnehmen, daß Natriumgluconat, ob enzymatisch nach Polymerisation im Produkt direkt hergestellt oder beim Abmischen des Produktes einfach zugesetzt, die Wirkung einer Mischung aus Wasserglas und Bezugsbeispiel 2 unterstützt.

Überraschenderweise wurde weiterhin gefunden, daß sich die erfindungsgemäßen und an sich bekannte Polymerisate trotz ihres Polyelektrolytcharakters gut zur Formulierung mit Tensiden eignen und auch bei niederen pH-Werten nicht zur Instabilität der Abmischung neigen. Weiterhin wurde überraschenderweise gefunden, daß sich diese Abmischungen hervorragend zur Behandlung von Fasermaterial in den verschiedensten Prozeßstufen der Textilveredlung, insbesondere der Vorbehandlung, eignen.

Besonders bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung ist es, die Polymerisate aus Acrylsäure und enolisierbaren Monosacchariden, Oligosacchariden und/oder Polysacchariden im alkalischen pH-Bereich von 7 bis 10 herzustellen. Diese Polymerisate sind expressis verbis in EP 0 289 895 B1 beschrieben.

Zur Enolatbildung befähigte Saccharide müssen als solche nicht unbedingt als Rohstoff direkt eingesetzt werden. Diese lassen sich auch durch saure, alkalische oder enzymatische Prozesse vor oder während einer Polymerisation aus Oligo- oder Polysacchariden herstellen.

Die erfindungsgemäße Kombination von Alkylpolyglycosiden mit einem Zuckerpolymerisat entsprechend EP 0 289 895 B1 bringt den Vorteil, die Eigenschaften des Tensides, Benetzen und Durchdringen der Textilien mit Flotte und Entfernen von Schlichte, Präparationen und Begleitsubstanzen aller Art, mit den Eigenschaften eines Polyacrylates, Dispergierung der Härtebildner und des Partikelschmutzes, positiv zu verbinden und dabei ein umweltentlastendes und biologisch abbaubares Textilhilfsmittel zu erhalten.

Kombinationsprodukte aus Enzymen, biologisch abbaubaren Zuckerpolymerisaten und Tensiden stellen für die textile Vorbehandlung eine neue Generation von ökologisch unbedenklichen All-in-one Hilfsmitteln dar. Bevorzugt sind die Enzyme ausgewählt aus Amylasen, Catalasen, Cellulasen, Lipasen, Pectinasen, Proteasen und/oder Glucose-Oxidasen.

Für den Fachmann ist offensichtlich, daß die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen, insbesondere für die Anwendung, eine mehr oder weniger große Menge Wasser erfordern. Diese richtet sich insbesondere nach dem gewünschten Einsatzzweck der Zusammensetzungen.

Die Auswahl der niedermolekularen organischen und anorganischen Säuren unterliegt keiner besonderen Beschränkung. Dementsprechend ist es besonders bevorzugt, die niedermolekularen organischen Säuren auszuwählen aus niedermolekularen Mono- oder Polycarbonsäuren, insbesondere Citronensäure, Weinsäure, Milchsäure, Glucosäure und/oder Glucoheptonsäure. Phosphonsäuren im Sinne der vorliegenden Erfindung, die vorzugsweise als Additive eingesetzt werden, sind vorzugsweise ausgewählt aus HEDP, ATMP, DTPMP und/oder HDTMP. In gleicher Weise sind die anorganischen Säuren vorzugsweise ausgewählt aus Mineralsäuren, insbesondere Salzsäure und Schwefelsäure sowie darüber hinaus Amidosulfonsäure.

Aus dem in der Beschreibungseinleitung genannten Stand der Technik ist es bekannt, daß Zusammensetzungen zur Behandlung von Textilfasermaterial üblicherweise tensidhaltige Bestandteile enthalten. Besonders bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Aniontenside, Niotenside und/oder Alkylpolyglycoside. Die Aniontenside sind vorzugsweise ausgewählt aus linearen oder verzweigten C_8 - C_{20} -Alkansulfonaten, Alkansulfaten, Alkancarboxylaten oder Alkanethercarbonsäuren sowie Alkylbenzolsulfonaten und Seifen (maximal 20 Gew.-%). Niotenside im Sinne der vorliegenden Erfindung sind insbesondere ausgewählt aus linearen oder verzweigten C_8 - C_{20} -Fettalkoholalkoxylaten. Alkylpolyglycoside im Sinne der vorliegenden Erfindung sind insbesondere ausgewählt aus linearen oder verzweigten C_8 - C_{20} -Polyglycosiden mit $n = 1$ bis 3.

Eine weitere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung besteht in einem Verfahren zur Herstellung der oben definierten glucosefreien Zusammensetzungen, wobei man die Polymerisate von Acrylsäure und Sacchariden, die Glucose als Rohstoff oder Reaktionsprodukt enthielten, mit Glucose-Oxidase behandelt. Hierdurch wird ein glucosefreies oder glucosearmes Produkt erhalten, das besonders vorteilhaft eingesetzt werden kann.

Die Abmischung der einzelnen Komponenten erfolgt nach einem an sich im Stand der Technik bekannten Verfahren.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können nach an sich bekannten Verfahren zum Veredeln von Textilmaterial eingesetzt werden. Als besondere Verfahren der Textilveredlung sind hier insbesondere die Bindung von mehrwertigen Metallionen, die Inhibierung von Wasserhärte, die Dispergierung von Pigmenten sowie der Einsatz in Wasch-, Bleich- und Färbeflotten, insbesondere zum Nachbehandeln von Färbungen von Textilmaterialien zu erwähnen.

Beispiele

Bezugsbeispiel 1 (gemäß DE 42 21 381, Beispiel 7):

5 Eine Mischung aus 154 g Acrylsäure, 108,9 g Saccharose, 54,5 g Natriummethallylsulfonat und Wasser wurde mit 39,6 g 50 %iger Natronlauge im Reaktor teilneutralisiert, auf 25 °C abgekühlt und mit 8,8 g Mercaptoethanol, 0,02 g Eisensulfat in 10,0 g Wasser und 3 g 35 %igem Wasserstoffperoxid versetzt. Wenn die durch die einsetzende Polymerisationsreaktion ansteigende Temperatur im Reaktor über 75 °C gestiegen war, wurde nach Erreichen der maximalen Temperatur auf 75 °C zurückgekühlt. Blieb die Temperatur unter 75 °C, wurde nach Erreichen des Temperaturmaxi-

10 mums auf 75 °C aufgeheizt. Dann wurden 2 g Hydroxylammoniumchlorid in 15,7 g Wasser und 14,3 g 35 %iges Wasserstoffperoxid in den Reaktor gegeben und ein erneutes Ansteigen der Temperatur abgewartet. Nach dem Abklingen der exothermen Reaktion wurde auf 95°C erhitzt und 2 Stunden bei dieser Temperatur gehalten, dann abgekühlt und bei 40 bis 45 °C mit 126,2 g 50 %iger Natronlauge neutralisiert.

Das Polymerisat war braun gefärbt und klar. Es hatte, wie angegeben, eine Viskosität von 40 mPas. Es entstanden

15 4 % freie Glucose und 4 % freie Fructose. Die Bestimmung der Gesamtelimination, die sich aus biologischem Abbau und Elimination durch Adsorption addierte, ergab bei mehreren Meßreihen nach OECD 302 B generell Werte unter 40 %.

Bezugsbeispiel 2 (gemäß EP 0 289 895 B1):

20 134 g Glucose wurden in 238 g Wasser gelöst und mit Natronlauge 50 % auf pH 9 eingestellt. Zu dieser Lösung wurden gleichzeitig 161 g Acrylsäure, 228 g Wasserstoffperoxid 14 % und Natronlauge 50 % so zudosiert, daß während der Zutropfphase ein pH-Wert 9 und eine Temperatur von 90 °C konstant gehalten wurde.

Die Zugabe von Acrylsäure erfolgte innerhalb 2 Stunden, Wasserstoffperoxid wurde 30 Minuten länger dosiert.

25 Anschließend wurde noch 30 Minuten bei 90 °C gerührt. Das Polymer wies eine Viskosität von 400 mPas auf und enthielt 1,2 % freie Glucose.

Beispiel 1:

30 100 g des Polymerisats gemäß Bezugsbeispiel 2 wurden mit Salzsäure auf pH 5 eingestellt und auf 200 g verdünnt. Danach wurden 2000 units einer Glucose-Oxidase der Fa. Sigma, Typ II-S, zugegeben und 24 Stunden bei 35 °C gerührt. Dabei verringerte sich der Glucosegehalt von 6 g/l auf weniger als 0,1 g/l und gleichzeitig erhöhte sich der Gluconsäureanteil von 0,5 g/l auf 7 g/l.

35 Beispiele 2 bis 7:

Analog den obigen Vorschriften wurden Zusammensetzungen zur Textilveredlung zusammengestellt, deren Stoffzusammensetzung der nachfolgenden Tabelle zu entnehmen ist. Die Angaben der folgenden Tabelle 1 stehen jeweils für Gewichtsprozent.

40

45

50

55

Tabelle 1

Beispiele	2	3	4	5	6	7
Polymerisat gemäß Bezugsbeispiel 2		15	15	15		
Polymerisat gemäß Beispiel 1	30				4	10
Gluconsäure; 50%	10	10	10	10		
Citronensäure * H ₂ O	5	5	5	5		
Schwefelsäure konz.	10	10	10	10		
2-Ethylhexylsulfat-Na; 50 %		10				
C ₁₂ -C ₁₄ -Alkansulfonat; 60 %			10			10
Fettalkoholethoxylat C ₈ -C ₁₁ , 8 Mol EO					30	
Alkylpolyglycosid, C ₈ -C ₁₄ , n ca. 1-3; 50 %				20		20
Natrium-Kalium-Cumolsulfonat; 40 %			7	5		
Hexylenglykol					5	
Wasser	45	50	43	35	61	60

Beispiele 8 bis 12/ Vergleichsbeispiele 3 und 4:

Analog den obigen Vorschriften wurden Zusammensetzungen zur Textilveredlung zusammengestellt, deren Stoffzusammensetzung der nachfolgenden Tabelle zu entnehmen ist.

Das SiO₂/Na₂O-Gewichtsverhältnis in Tabelle 2 wurde durch Lösen von festem Natriumhydroxid in Wasserglas 38° Bé (GVZ 3,3) eingestellt, kann aber auch durch Abmischen mit handelsüblichen Wassergläsern mit niedrigerer GVZ erfolgen.

Tabelle 2

Beispiele	8 Gew.- Teile	9 Gew.-Teile	10 Gew.- Teile	11 Gew.- Teile	12 Gew.- Teile	Vgl.3 Gew.- Teile	Vgl.4 Gew.- Teile
Polymeri- sat gemäß Bezugsbei- spiel 2		14	14	25	45		
Polymeri- sat gemäß Beispiel 1	20						
Natriumglu- conat		5	5				
Alcos- perse® 175						10	25
Wasser- glas $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ = 1,6	80		81	75	55	90	75
Wasser- glas $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ = 2,4		78					
Wasserzu- satz		3					
Aussehen der Lösung	klar	klar	klar	klar	klar	klar	trüb

Anwendungstechnische Beispiele:

Beispiel A 1: Saure Entmineralisierung - Diskontinuierlicher Prozeß

Rohbaumwollgewebe wurde 30 Minuten bei 70 °C und einem Flottenverhältnis von 1:10 mit einer Flotte behandelt, die 5 g/l der Mischung gemäß Beispiel 4 enthielt. Nach der Behandlung wurde das Gewebe warm und kalt ausgewaschen.

Es resultierte ein Textilmaterial, das sehr gut entmineralisiert war und für alle weiteren Behandlungen verwendet werden konnte. Die Gesamthärte auf der Ware wurde um 60 %, der Eisengehalt um 50 % reduziert, eine Behandlung mit je 5 g/l des Polymerisats gemäß Bezugsbeispiel 1 oder Bezugsbeispiel 2 allein reduzierte die Gesamthärte nur um jeweils 30 % und den Eisengehalt um 20 % beziehungsweise 30 %.

Beispiel A 2: Saure Entmineralisierung - Diskontinuierlicher Prozeß

Rohbaumwollgewebe wurde wie in Beispiel A1 30 Minuten bei 70 °C und einem Flottenverhältnis von 1:10 mit einer Flotte behandelt, die 5 g/l der Mischung gemäß Beispiel 4 enthielt. Danach wurde ohne Zwischenspülen der Flotte 6 g/l Natronlauge 50 %, 8 ml/l Wasserstoffperoxid 35 % und 0,8 g/l eines hochaffinen optischen Aufhellers (Handelsname "Tuboblanc® VA fl.") zugegeben. Danach wurde heiß und kalt gespült.

Die Ware erreichte ein Grundweiß von 81 und eine Fluoreszenz von 72 Berger Einheiten.

Beispiel B: Saure Entmineralisierung - kontinuierlicher Prozeß

Auf Rohbaumwollmaschenware wurde eine Flotte foulardiert, die 6 g/l der Mischung gemäß Beispiel 2 und 4 g/l

eines Netzmittels (Handelsname "Subitol DM") enthält. Die Flottenaufnahme betrug 100 %, die Flottentemperatur lag bei 60 °C, die Verweilzeit betrug 30 Minuten und die Verweiltemperatur lag ebenfalls bei 60 °C. Das Textilmaterial war gut entmineralisiert und konnte weiteren Behandlungsschritten unterzogen werden. So wurde die Gesamthärte auf der Ware um 50 % und der Eisengehalt um 40 % reduziert, was mit weniger sauer eingestellten Komplexbildnern allein nicht erreichbar war.

Beispiel C: Entschlichtung

Ein Rohbaumwollgewebe, mit Stärke geschlichtet, wurde mit folgender Flotte bei 40 °C imprägniert: 5 g/l einer Amylase (Beisol LZV) und 6 ml/l des in Beispiel 7 genannten Waschmittels. Nach vier Stunden wurde ausgewaschen. Der Entschlichtungsgrad nach TEGEWA betrug 9.

Beispiel D1: Kaltbleiche

Ein Rohbaumwollgewebe wurde mit folgender Flotte imprägniert: 0,2 g/l Bittersalz, 7 ml/l des in Beispiel 5 genannten Kombinationsprodukts, 30 g/l Natronlauge 50 %, 10 ml/l Wasserglas 38°Bé, 40 ml/l Wasserstoffperoxid 35 %. Die Flottenaufnahme betrug 100 %. Anschließend wurde die Ware nach dem KKV-Verfahren 24 Stunden bei Raumtemperatur belassen, dann gewaschen, gespült und getrocknet. Das Grundweiß stieg von 18 auf 82 Berger-Einheiten. Die gleiche Rezeptur mit 10 ml/l Abmischung gemäß Beispiel 9 anstelle Wasserglas 38 Bé ergab 83. Selbst ohne 7 ml/l Produkt gemäß Beispiel 5 wurden hier immer noch 81 Berger-Einheiten erreicht. Ein Versuch nach Beispiel D ohne Wasserglas ergab nur 75 Berger-Einheiten.

Beispiel D2: Heißbleiche

Ein Rohbaumwollgewebe mit einem Grundweiß von 18 Berger-Einheiten wurde mit folgender Flotte imprägniert: 0,2 g/l Bittersalz, 2 oder 6 ml/l des in nachfolgender Tabelle 3 genannten Produktes, 20 g/l Natronlauge 50 %, 40 ml/l Wasserstoffperoxid 35 %. Die Flottenaufnahme betrug 100 %. Anschließend wurde die Ware nach dem pad steam-Verfahren 30 Minuten bei 102°C gedämpft, gewaschen, gespült und getrocknet. Die Weißgrade in Berger-Einheiten sind Tabelle 3 zu entnehmen:

Tabelle 3

Abmischung nach	Weißgrad [Berger]	
	2 ml/l	6 ml/l
Beispiel 8	80	84
Beispiel 9	82	86
Beispiel 10	82	86
Beispiel 11	81	84
Bezugsbeispiel 1	78	78
Bezugsbeispiel 2	79	80
ohne Hilfsmittel	77	77

Beispiel E: Diskontinuierliches Vorreinigen und Waschen

Ein Rohbaumwollgewebe wurde mit einer Flotte behandelt, die 3 g/l des Kombinationsproduktes gemäß Beispiel 7 und 1 g/l Soda enthielt. Das Flottenverhältnis betrug 1:10, die Temperatur lag bei 95 °C und die Waschkdauer betrug 30 Minuten. Anschließend wurde heiß und kalt ausgewaschen.

Beispiel F1: Waschprozeß

Ein Rohbaumwollgewebe wurde mit einer Flotte behandelt, die 3 g/l des Kombinationsproduktes gemäß Beispiel 7 und 3 g/l Soda enthielt. Das Flottenverhältnis betrug 1:20, die Temperatur 90 °C und die Waschkdauer 30 Minuten.

Anschließend wurde heiß und kalt ausgewaschen. Die Begleitsubstanzen wurden restlos entfernt und das Textil entsprach in seinen Eigenschaften dem Standard eines Waschprozesses. Das Bezugsbeispiel 1 zeigte keine fettentfernende Wirkung und das Gewebemuster blieb hydrophob.

5 Beispiel F2: Waschprozeß mit standardisiertem EMPA-Schmutzgewebe aus Baumwolle

Das Testgewebe wurde mit einer Flotte behandelt, die 2 g/l des Kombiproduktes gemäß Beispiel 7 und 1 g/l Soda enthält. Das Flottenverhältnis betrug 1:40, die Temperatur 60 °C und die Waschdauer betrug 30 Minuten. Anschließend wurde heiß und kalt ausgewaschen. Der Weißgrad stieg von 19 auf 31 Berger-Einheiten. Wurde anstelle des Produktes
10 gemäß Beispiel 7 das Produkt gemäß Bezugsbeispiel 2, beziehungsweise ein reines Niotensid, Isotridecylalkohol 6-fach ethoxyliert, verwendet, so ergaben sich nur 22 beziehungsweise 26 Berger-Einheiten.

Beispiel G: Alkalisches Abkochen

15 Rohbaumwollgewebe wurde bei einem Flottenverhältnis 1:10 in Gegenwart von 5 g/l des Kombinationsproduktes gemäß Beispiel 7 und 20 g/l NaOH 100 % 30 Minuten bei 98 °C abgekocht. Der Weißgrad der Ware stieg dabei von 22 auf 39 Berger-Einheiten.

Beispiel H: Prüfung auf Eisenhydroxiddispersierung

20 Je 2 g/l Produkt gemäß Tabelle 4 wurden 20 Minuten in 200 ml destilliertem Wasser unter Rückfluß gekocht, die 30 ppm Eisenionen (aus Eisen-III-chlorid), 5 g/l Natriumhydroxid und 2 g/l Soda enthielten.

Danach wurde die heiße Lösung durch einen weißen Rundfilter, Typ 2329 G, Fa. Schleicher & Schuell, gesaugt und die Filterrückstände nach Trocknung bewertet. Rückstandslose Filter erhielten die Note 1, dunkelbraune Rückstände,
25 wie beim Einsatz von Wasserglas ohne Dispersiermittel, erhielten die Note 6.

Tabelle 4

Produkt	Filterfarbe	Note
Wasserglas GV 3,3	braun	6
Wasserglas GV 1,6	braun	6
Beispiel 8	hellbraun	4
Beispiel 9	weiß	1
Beispiel 10	weiß	1
Vergleichsbeispiel 3	braun	5
Vergleichsbeispiel 4	braun	5

Beispiel I: Prüfung auf Erdalkalidispergierung in Gegenwart von Eisenionen

45 Es wurde wie in Beispiel H geprüft, jedoch zusätzlich 25 °dH Calciumionen (aus Calciumchlorid) und 10 °dH Magnesiumionen (aus Magnesiumsulfat) der Testlösung zugegeben. Rückstandslose Filter erhielten die Note 1, grobkörnige Rückstände wie beim Einsatz von Wasserglas ohne Dispersiermittel erhielten die Note 6.

Tabelle 5

Produkt	Note
Wasserglas GV 3,3	6
Wasserglas GV 1,6	6
Beispiel 9	3
Beispiel 10	2
Beispiel 11	2
Vergleichsbeispiel 3	6
Vergleichsbeispiel 4	5

Selbst 6 g/l der Abmischungen gemäß den Vergleichsbeispielen 3 und 4 ergaben Filternoten von 5 beziehungsweise 3.

Patentansprüche

1. Zusammensetzungen, insbesondere zur Behandlung von Textilfasermaterial, enthaltend glucosefreie Polymerisate von Acrylsäure und Sacchariden, die als Rohstoff oder Reaktionsprodukt Glucose enthielten.

2. Zusammensetzungen zur Behandlung von Textilfasermaterial, enthaltend, jeweils bezogen auf die Zusammensetzung, 99 bis 1 Gew.-Teile, bezogen auf Trockensubstanz, eines Polymerisates aus Acrylsäure und enolisierbaren Monosacchariden, Oligosacchariden und/oder Polysacchariden, hergestellt im alkalischen pH-Bereich und 1 bis 99 Gew.-Teile, bezogen auf Trockensubstanz, wenigstens eines oder mehrere der Additive ausgewählt aus

- (a) 0-40 Gew.-% freien, niedermolekularen, organischen und anorganischen Säuren, deren Summe an Säureprotonen zu weniger als 50 % neutralisiert sind,
- (b) 0-60 Gew.-% Niotensiden,
- (c) 0-40 Gew.-% Alkylpolyglycosiden,
- (d) 0-40 Gew.-% Aniontensiden,
- (e) 0-20 Gew.-% entlüftend wirkenden Hilfsstoffen,
- (f) 0-20 Gew.-% schaumdämpfenden Hilfsstoffen,
- (g) 0-70 Gew.-% organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Halogenkohlenwasserstoffen und (h) 0-10 Gew.-% Enzymen

jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der Additive.

3. Zusammensetzungen gemäß Anspruch 2, umfassend 2 bis 30 Gew.-Teile, bezogen auf Trockensubstanz, des Polymerisats und 70 bis 98 Gew.-Teile, bezogen auf Trockensubstanz, der Additive.

4. Zusammensetzungen gemäß Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß 0 bis 100 Gew.-% der Polymerisate aus Acrylsäure und enolisierbaren Monosacchariden, Oligosacchariden und/oder Polysacchariden, hergestellt im alkalischen Bereich, substituiert sind durch glucosefreie Polymerisate von Acrylsäure und Sacchariden, die als Rohstoff oder Reaktionsprodukt Glucose enthalten.

5. Zusammensetzungen gemäß Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die niedermolekulare organische Säure ausgewählt ist aus Mono- oder Polycarbonsäuren, insbesondere Citronensäure, Weinsäure, Milchsäure, Gluconsäure und/oder Glucoheptonsäure.

6. Zusammensetzungen gemäß Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die organische Säure ausgewählt ist aus Phosphonsäuren, insbesondere HEDP, ATMP, DTPMP und/oder HDTMP.

7. Zusammensetzungen gemäß Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die anorganische Säure aus Mineralsäuren, insbesondere Salzsäure und Schwefelsäure sowie Amidosulfonsäure ausgewählt ist.

8. Zusammensetzungen gemäß Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß der tensidhaltige Bestandteil aus Aniontensid, Niotensid und/oder Alkylpolyglycosid ausgewählt ist.
- 5 9. Zusammensetzungen gemäß Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Aniontensid ausgewählt ist aus linearen oder verzweigten C₈-C₂₀- Alkansulfonaten, -sulfaten, -carboxylaten und/oder -ethercarbonsäuren sowie Alkylbenzolsulfonaten.
- 10 10. Zusammensetzungen gemäß Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Niotensid ausgewählt ist aus linearen oder verzweigten C₈-C₂₀-Fettalkoholalkoxylaten.
- 11 11. Zusammensetzungen gemäß Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkylpolyglycosid ausgewählt ist aus linearen oder verzweigten C₈-C₂₀- Polyglycosiden (n=1 bis 3).
- 15 12. Zusammensetzungen gemäß Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Enzyme ausgewählt sind aus Amylasen, Catalasen, Cellulasen, Lipasen, Pectinasen, Proteasen und/oder Glucose-Oxidasen.
- 20 13. Zusammensetzungen gemäß Anspruch 1 bis 3 mit einem pH-Wert größer 11,5, dadurch gekennzeichnet, daß die Additive ausgewählt sind aus,
(i) 10 bis 40 Gew.-% Wasserglas,
(j) 0 bis 20 Gew.-% eines Komplexbildners und Rest Wasser ad 100 Gew.-%.
- 25 14. Zusammensetzungen gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß der Komplexbildner ausgewählt ist aus den Alkali- und/oder Erdalkalimetallsalzen der Gluconsäure oder Glucoheptonsäure.
- 30 15. Zusammensetzungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, enthaltend 20 bis 80 Gew.-Teile Wasser bezogen auf 80 bis 20 Gew.-Teile der Polymerisate oder der Gemische aus Polymerisat und Additiv.
- 35 16. Verfahren zur Herstellung von Zusammensetzungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polymerisate von Acrylsäure und Sacchariden, die Glucose als Rohstoff oder Reaktionsprodukt enthielten, mit Glucose-Oxidase behandelt.
- 40 17. Verfahren zur Herstellung von Zusammensetzungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 2 bis 15, wobei man die enolisierbaren Saccharide in situ, vor, und/oder während der Polymerisationsreaktion aus Oligo- und/oder Polysacchariden durch Hydrolyse herstellt.
- 45 18. Verfahren zur Herstellung von Zusammensetzungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 2 bis 15, wobei man die Polymerisate aus Acrylsäure und enolisierbaren Monosacchariden, Oligosacchariden und/oder Polysacchariden im pH- Bereich von 7 bis 10 herstellt.
- 50 19. Verfahren zum Veredeln von Textilmaterial, insbesondere Cellulosefasermaterial, dadurch gekennzeichnet, daß man dieses mit einem Gemisch gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15 behandelt.
- 55 20. Verfahren gemäß Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß man pro Liter Behandlungsflotte 0,2 bis 50, vorzugsweise 1 bis 20 ml der Zusammensetzungen einsetzt.