

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 822 287 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
04.02.1998 Patentblatt 1998/06

(51) Int Cl.⁶: **D06M 15/11**

(21) Anmeldenummer: **97890128.8**

(22) Anmeldetag: **08.07.1997**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
SI

(30) Priorität: **01.08.1996 AT 1377/96**

(71) Anmelder: **SÜDZUCKER
AKTIENGESELLSCHAFT
MANNHEIM/OCHSENFURT
D-68165 Mannheim (DE)**

(72) Erfinder:
• **Grüll, Dietmar, Dipl.Ing.Dr.**
3442 Langenschönbichl (AT)
• **Kubadinow, Nikolai, Dr.**
1130 Wien (AT)

(74) Vertreter: **Atzwanger, Richard, Dipl.-Ing.**
Patentanwalt
Mariahilfer Strasse 1c
1060 Wien (AT)

(54) **Faserbehandlungsmittel**

(57) Ein neues Anwendungsgebiet für Amylopektin-Kartoffelstärke ist die Behandlung von Textilfasern, wobei diese Mittel u.a. als Textilschlichtermittel ebenso wie als Binde-, Appretur- bzw. Imprägniermittel für Gewebe-

matten, Textiltapeten, Teppiche und dergl. verwendet werden können. Es ergeben sich nicht nur verbesserte Eigenschaften der hergestellten Produkte, sondern es werden ökologische und wirtschaftliche Vorteile bei der Verwendung von Amylopektin-Kartoffelstärke erzielt.

EP 0 822 287 A1

Beschreibung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Textilfaserbehandlungsmittel zur Verwendung bei der Herstellung bzw. Nachbehandlung von Geweben und Gewirken, welches Mittel auf der Basis von Kartoffelstärke beruht und gegebenenfalls in Mischung mit an sich für diesen Zweck bekannten Zusatzmitteln vorliegt.

Unter Textilfasern im Sinne der vorliegenden Erfindung werden Fasern verstanden, die geeignet sind, in einem Web- oder Wirkprozeß verarbeitet zu werden. Textilfaserbehandlungsmittel werden daher bei der Herstellung bzw. Nachbehandlung von Geweben und Gewirken eingesetzt. Dazu gehören u.a. Schlichtemittel für Textilmaterialien ebenso wie Binde- bzw. Appretur- oder Imprägniermittel für Teppiche, Textiltapeten und Gewebematten aus verschiedensten natürlichen oder künstlichen Fasern, wie Zellulosefasern, Hanf- oder Leinenfasern, Glasfasern, Kunststoff-Fasern oder Kohlefasern. Die Aufzählung der Fasern ist nur beispielhaft und nicht einschränkend.

Nicht unter den Begriff Textilfaserbehandlungsmittel im Sinne der vorliegenden Erfindung fallen Mittel, die bei der Papierherstellung oder zur Papiernachbehandlung eingesetzt werden.

Es ist bekannter Stand der Technik, Stärkeprodukte, insbesondere Produkte auf Basis von Kartoffelstärke, Maisstärke, Wachsmaisstärke und Derivaten davon, für die Behandlung von Fasermaterialien während der Verarbeitung derselben oder im Anschluß daran zu verwenden.

Stärke ist ein pflanzliches Naturprodukt. Sie besteht im wesentlichen aus einem Glucosepolymer, das im Fall von Kartoffelstärke auch eine geringe Menge Phosphorsäure in Esterbindung enthält. Je nach Ausgangspflanze stellt die Stärke eine mengenmäßig unterschiedliche Zusammensetzung zweier Bestandteile dar, nämlich von Amylose und Amylopektin. Amylose und Amylopektin sind ihrerseits wieder keine einheitlichen Substanzen, sondern sind Gemische von Polymeren mit unterschiedlichen Molekulargewichten. Amylose besteht im wesentlichen aus unverzweigten Polysacchariden, in denen die Glucose in α 1,4-Bindung vorliegt. In den natürlichen Stärkekörnern liegt die Amylose in der Regel im Inneren des Korns vor. Um diesen Kern aus Amylose ist das Amylopektin angeordnet. Dieses ist seinerseits ein stark verzweigtes Glucosepolymer, bei dem die Glucoseeinheiten neben den α -1,4-Bindungen an den Verzweigungsstellen in 1,6-Bindung enthalten sind.

Natürliche Stärken haben in der Regel einen Amylosegehalt von 15 % bis 30 %, unabhängig von der Pflanzenart, aus der sie gewonnen werden. Nur Maissorten des Waxy-Typs liefern eine Stärke, die fast ausschließlich aus Amylopektin besteht. Das Anwendungsgebiet dieser Stärke, der sogenannten Wachsmaisstärke, liegt überwiegend im Lebensmittelbereich. Hier wird als besondere Eigenschaft die Tatsache geschätzt, daß diese amylosefreie Stärke bei der Verkleisterung in weit geringerem Maße Fäden zieht und geringere Retrogradationserscheinungen aufweist als eine amylosereiche Stärke. Dadurch wird bei den mit Wachsmaisstärke hergestellten Lebensmitteln ein verbessertes Mundgefühl sowie eine verbesserte Textur und Lagerstabilität im Verhältnis zu Produkten mit üblicher Stärke erzielt. Im technischen Bereich hat sich die Wachsmaisstärke durch ihren relativ hohen Preis bisher kaum durchgesetzt.

Es sind Verfahren bekannt, um auf chemischem Weg den Amylosegehalt von Stärke herabzusetzen. Der Aufwand hierfür ist jedoch beträchtlich und kann nur betrieben werden, wenn wirtschaftliche Gesichtspunkte es erlauben.

In der Literatur finden sich einige Hinweise darauf, Stärke mit erhöhtem Amylopektingehalt als Nahrungsmittelzusatz oder als Zusatz zu Leimungsmitteln für Papier und Pappe einzusetzen (WO 92/11376; EP-A1 0353212).

Um die chemischen Methoden der Trennung von Amylose und Amylopektin zu umgehen, bestanden in letzter Zeit intensive Bestrebungen, die Kartoffelpflanze so zu modifizieren, daß die von diesen Pflanzen produzierte Stärke einen höheren Amylopektingehalt im Verhältnis zu üblicher Kartoffelstärke hat. Tatsächlich ist es gelungen, durch antisense-Inhibition des GBSS-Gens (GBSS - granule bound starch synthase) eine solche Veränderung in dem Genom der Kartoffel zu erzielen, daß die gebildete Stärke einen deutlich reduzierten Amylosegehalt aufweist. Dieses Verfahren der gentechnischen Veränderung der Kartoffel ist erstmals in der WO 92/11376 (Amylogene) beschrieben. Die erhaltene Stärke besteht überwiegend aus Amylopektin. Eine Stärke mit einem im Verhältnis zu gewöhnlicher Stärke deutlich verminderten Amylosegehalt wird als Amylopektin-Stärke bezeichnet.

Neben der genannten antisense-Inhibition sind noch andere molekularbiologische Methoden zur Veränderung der Kartoffelpflanze im Hinblick auf die Produktion einer Amylose-reduzierten Stärke möglich.

In der EP-A1 0 703 314 wird die Verwendung von Amylopektin-Kartoffelstärke in kationischer Form als Massestärke bei der Papierherstellung vorgeschlagen. Die Amylopektin-Stärke wird dabei bevorzugt aus gentechnisch veränderten Kartoffeln gewonnen.

Die Verwendung einer Amylopektin-Stärke, die aus gentransformierten Kartoffeln gewonnenen wurde, ist außer auf diesem Gebiet der Papierherstellung im Non-Food-Bereich nirgends bekannt.

Die vorliegende Erfindung beschäftigt sich nun mit einem neuen Anwendungsbereich für Amylopektin-Kartoffelstärke, in welchem die günstigen Eigenschaften dieser Stärke zu besonderen Produktvorteilen führen.

Bei diesem Anwendungsbereich handelt es sich um die oben erwähnten Textilfaserbehandlungsmittel, insbesondere Textilschlichtemittel und Binde- bzw. Imprägniermittel bei der Herstellung von Gewebematten, Teppichen, Textiltapeten und dergl.

Erfindungsgemäß sind daher die neuen Textilfaserbehandlungsmittel dadurch gekennzeichnet, daß die zu ihrer

Herstellung verwendete Kartoffelstärke aus einer Amylopektin-Kartoffelstärke, d.h. einer Kartoffelstärke mit im Verhältnis zu üblicher Kartoffelstärke verringertem Amylosegehalt, besteht.

Überraschenderweise zeigen die neuen Textilfaserbehandlungsmittel nicht nur deutlich bessere Eigenschaften im Vergleich zu Mitteln auf Basis von Standard-Kartoffelstärke, sondern es sind auch die damit erhaltenen Textilprodukte in vieler Hinsicht verbessert und die Herstellung der neuen Mittel bietet in ökologischer und wirtschaftlicher Weise zahlreiche Vorteile. Günstig ist es, wenn die verwendete Kartoffelstärke einen Amylosegehalt von weniger als 20 %, vorzugsweise von 0 % bis 8 %, insbesondere von 0 % bis 5 % aufweist.

Die Verwendung solcher Faserbehandlungsmittel in der Textilschlichterei gilt in erster Linie für das Schlichten von Kettgarnen. Das Mittel dient meist als Zusatzmittel in der Kettgarnpräparation oder zur Verwendung als Glättungs- und Verstärkungsmittel des Kettfadens bzw. zur Erhöhung der Abriebfestigkeit im Webprozeß.

Zu diesem Zweck ist die Verwendung von Stärkeprodukten auf Basis Sago, Mais oder Kartoffelstärke seit mindestens 50 Jahren üblich. Für die damals verwendeten relativ langsam laufenden Maschinen reichte die Qualität dieser Stärkeprodukte aus. Die sich weiterentwickelnde Textilindustrie, die Entwicklung neuer Garne und Garntypen, das Erschließen und Verlagern neuer Märkte und die gesetzlichen Auflagen sind jedoch der Nährboden für die Entwicklung neuer Produkte.

Die Anforderungen an Schlichtemittel sind vielfältig. So z.B. werden Laufeigenschaften des Garns erwartet, die eine Fadenbruchzahl in Abhängigkeit von Substrat und Webmaschine von weniger als 0,1/100.000 Schuß gewährleisten.

Native Stärken ergeben Lösungen mit sehr hoher Viskosität bei niedrigen Konzentrationen. Zur Steigerung der möglichen Stärkeaufnahme durch die Garne wurden dünnkochende oder oxidierte Stärken entwickelt. Der sich daraus ergebende Trockensubstanzgehalt der Schlichtebäder führt zu einer geringeren Wasseraufnahme. Die Folge davon ist die Notwendigkeit, weniger Wasser von der Kette entfernen zu müssen.

Die Entwicklung von synthetischen Fasern, wie Polyamid, Polyester usw. verlangte ebenfalls nach dünnkochenden Stärken mit hohen Konzentrationen. In diesem Bereich werden jedoch die Grenzen der üblichen Stärken deutlich. Die Viskosität der Schlichteflotte nimmt bei Abkühlung zu. Retrogradation führt zu Hautbildung, die einerseits den Schlichtereffekt negativ beeinflusst und andererseits den Webnutzeffekt verschlechtert. Es wurden Zusätze von synthetischen Polymeren, wie Acrylaten bzw. Polyacrylalkoholen notwendig.

Die Entwicklung der veresterten und veretherierten Stärken hat eine Verbesserung der Schlichteeigenschaften gebracht. Doch konnten die bestehenden Einschränkungen der Verwendung nicht vollständig beseitigt werden.

Stärkeprodukte für die Textilindustrie müssen in einem engen Zusammenhang mit der Scherempfindlichkeit der Produkte gesehen werden. Herkömmliche Stärkederivate werden deshalb während der Herstellung durch Einführung von vernetzungsfähigen Substanzen modifiziert und scherstabiler gemacht.

Ein weiteres Problem anderer Art ist die Entsorgung der Abwässer in der Textilindustrie. Stärke und ihre Derivate sind im Abwasser abbaubar. Schlichten auf Basis organischer Polymerer sind nur teilweise oder gar nicht abbaubar und müssen aus dem Abwasser eliminiert werden. Für die vollständige Entsorgung ist weiterer Energieeinsatz nötig. Vielfach wird zur Schlichterückgewinnung eine Ultrafiltration verwendet. Diese stellt wieder andere Anforderungen an die Stärkeschlichte, wie z.B. leichtere Auswaschbarkeit ohne Zusatzmittel, wie dies etwa mit Enzymen bekannt ist.

Wichtige Eigenschaften der Schlichtematerialien für die Textilindustrie, wie Filmbildung, Elastizität der Filme und dergl., setzen schließlich Produkte mit besonders hoher Reinheit voraus, deren Herstellung wieder aufwendiger, teurer und gegebenenfalls umweltbelastender ist als die Herstellung mäßig reiner Produkte.

Der Einsatz von Amylopektin-Kartoffelstärke als Ausgangsmaterial für Textilschlichten bietet nun eine Möglichkeit, die oben genannten Probleme weitgehend zu lösen. Es hat sich herausgestellt, daß das Amylopektin-Stärke Korn deutlich stabiler als das gewöhnliche Stärkekorn ist. Viele Eigenschaften bei der Verarbeitung und beim Einsatz der Amylopektin-Stärke hängen mit dieser erhöhten Kornstabilität zusammen. So zeigt z.B. überraschenderweise die Amylopektin-Stärke eine um 5°C höher liegende Verkleisterungstemperatur, wodurch Reaktionen im Slurry und damit Produkte mit höherer Umsetzungsrate (Substitution) bzw. sehr hoher Reinheit hergestellt werden können.

Meist wird in den erfindungsgemäßen Textilfaserbehandlungsmitteln die Stärke in modifizierter oder derivatisierter Form, wie als Ether oder Ester, eingesetzt. Unter Derivatisierung wird im vorliegenden Zusammenhang gemäß der üblichen Praxis eine Veresterung, Veretherung und gegebenenfalls Vernetzung, jedoch nicht Pfropfpolymerisationsbildung verstanden.

Bei der Derivatisierung der Stärke bewirkt die genannte höhere Kornstabilität des Amylopektins eine Vereinfachung der Herstellungstechnologie. Die Amylopektin-Stärke ist weniger alkaliund weniger temperaturempfindlich als die amylosehaltige Stärke. Die herkömmlichen Veretherungs- und Veresterungsreaktionen können dadurch bei kürzeren Reaktionszeiten intensiviert und der Einsatz von Verkleisterungsschutzsalzen kann deutlich herabgesetzt werden. Die Einsparung an Reaktionszeit und die deutliche Reduktion der Einsatzchemikalien äußert sich nicht nur wirtschaftlich in verminderten Herstellungskosten, sondern auch in ökologischer Hinsicht. Einerseits sind die Salzfrachten und die CSB-Belastung der Reaktionsabwässer merklich geringer, andererseits kann auf den Einsatz von ökologisch bedenklichen Vernetzungsreagentien, wie z.B. Epichlorhydrin, teilweise oder völlig verzichtet werden.

Vorzugsweise liegt die Stärke als Reaktionsprodukt einer Veresterung mit Mono-, Di- oder Tricarbonsäuren mit einer Alkylkette mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen oder als ein Carbamat vor.

Besonders günstige Stärkederivate sind auch die Stärkeether, wie etwa Methyl-, Ethyl-, Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl-, Hydroxybutyl-, Carboxymethyl-, Cyanoethyl-, Carbamoylethylether, oder Gemische derselben. Ausgezeichnete Ergebnisse wurden z.B. mit Hydroxypropylstärke erreicht.

Häufig wird die Stärke auch durch Säuren, Oxidationsmittel, Scherkräfte oder enzymatische Vorgänge abgebaut.

Die Stärkeprodukte für Textilfaserbehandlungsmittel liegen in granulärer Form vor oder sie werden bevorzugt als modifizierte, nämlich kaltwasserquellbare oder kaltlösliche Produkte, eingesetzt. Zur Herstellung derselben kommen Verfahren, wie Extrusion, Walzen- oder Sprühtrocknung u. ä., zum Einsatz, die bereits seit geraumer Zeit zum Stand der Technik zählen. Die Verkleisterung bzw. der Aufschluß von granulärer Stärke mittels Walzentrocknung in einem dünnen Film zählt zu den gebräuchlichsten Verfahren. Dabei wird durch den Einfluß von Temperatur und Scherkräften die Stärke entweder aufgeschlossen oder ein bereits aufgeschlossener Kleister wird getrocknet. In beiden Fällen verursacht die Walzentrocknung eine weitergehende Auflösung der nativen Stärkestrukturen. zur optimalen Entfaltung der Eigenschaften der Stärkederivate für den Textilbereich ist der richtige Aufschlußgrad von großer Bedeutung.

Neue Schlichtetechnologien haben gezeigt, daß Kaltschlichten kostengünstiger als das konventionelle Schlichten ist. Für das Kaltschlichten sind Produkte mit hohem Aufschlußgrad notwendig. Wieder führt hier die erhöhte Stabilität des Amylopektin-Stärkekorns zu günstigeren Verfahrensmerkmalen.

Überraschenderweise zeigt die Amylopektin-Kartoffelstärke auch Eigenschaften, die die bisher bekannten Amylopektinstärken aus Wachsmais nicht besitzen. Die Klebkraft der Kleister aus Amylopektin-Kartoffelstärke ist um etwa 20 % höher. Die Viskositätswerte liegen um ca. 50 % höher. Die Werte für die Höchstzugkraft-Arbeit liegen ebenfalls um ca. 40 % höher.

	Amylopektin-Stärke aus	
	Wachsmais	Kartoffel
Spezifische Klebkraft (mN/tex*%SA)	2,67	3,29
Höchstzugkraft-Arbeit (cN*mm)	522	843

Die verbesserte Klebkraft in Verbindung mit dem günstigen Viskositätsverhalten führt, insbesondere auf dem Gebiet der Textilschlichterei, zu positiven Veränderungen des Scheuerverhaltens, zu verringerter Neigung zur Ausbildung von Klammern, reduziertem Abrieb und verminderter Haarigkeit der geschlichteten Kettgarne. Die Klarheit der Amylopektin-Kartoffelstärkekleister ist höher und es besteht eine geringere Neigung zu Retrogradation (bleibt 3 h bei Raumtemperatur ohne Gelbildungstendenz oder Gelbildungserscheinung). Die Lagerstabilität des Kleisters ist überraschend hoch. Bei Raumtemperatur nimmt die Viskosität eines Amylopektin-Stärkekleisters nach 7 Tagen nur um maximal 10 % zu.

Durch diese Eigenschaften ist der Einsatz der Amylopektin-Kartoffelstärke in der Textilschlichterei außerordentlich interessant. Somit betrifft die Erfindung auf jeden Fall auch die Verwendung der Amylopektin-Kartoffelstärke bzw. ihrer depolymerisierten und/oder derivatisierten Formen als Bestandteil eines Textilschlichtemittels.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung liegen auch Textilschlichtemittel selbst, die ein oben erwähntes Textilfaserbehandlungsmittel in Kombination mit an sich für diesen Zweck bekannten organischen Polymeren und/oder Schlichtefett enthalten.

Ein anderes Gebiet der Textilfaserbehandlung ist, wie erwähnt, die Behandlung von Gewebematten, Teppichen, Textiltapeten und dergl. mit Bindemitteln auf Stärkebasis. Bei der Herstellung dieser Produkte werden allgemein den Appretur- oder Imprägnierflotten Bindemittel zugesetzt, um den genannten Produkten die entsprechenden Festigkeiten zu verleihen.

Die bisher verwendeten Bindemittel beruhen auf der Basis von vollsynthetischen oder natürlichen Polymeren. Bindemittel aus natürlichen Polymeren können z.B. auf der Basis von Proteinen, Polysacchariden oder Harzen aufgebaut sein.

Um den Fasermaterialien die notwendigen Eigenschaften zu verleihen, die deren schnelle und effiziente Verarbeitung gewährleisten, reichen die Eigenschaften der Bindemittel oft nicht aus. Abgesehen von den zahlreichen Modifikationen physikalischer oder chemischer Natur an den jeweiligen Polymeren wird häufig zur "in situ" Vernetzung der Bindemittel auf den Geweben oder Matten gegriffen. Zum Einsatz kommen dabei Vernetzungsmittel verschiedenster Reaktivität, wie z.B. Harze, die aus Reaktionsprodukten von Stickstoffverbindungen mit Verbindungen aus der Aldehydgruppe, die eine oder mehrere funktionelle Aldehydgruppen enthalten, bestehen. Vor allem werden Produkte aus Harnstoff, Melamin oder stickstoffhaltigen Heterozyklen, wie z.B. Ethylenharnstoff und Formaldehyd oder Glyoxal eingesetzt.

Andere Vernetzungsmittel basieren auf anorganischen Verbindungen, die zur Reaktion mit den funktionellen Gruppen der Bindemittel befähigt sind, wie z.B. Salze mehrwertiger Kationen oder Anionen. Dabei werden in der jüngsten Zeit vor allem Silikate oder Zirkonsalze verwendet.

Des weiteren werden zur Vernetzung befähigte funktionelle Gruppen bereits in die Bindemittel eingebaut. Man spricht dann von selbstvernetzenden Bindemitteln, was aber nur bedeutet, daß der Vernetzer bereits enthalten ist und nicht eigens zugesetzt werden muß.

Somit liegt die vorliegende Erfindung auch in der Verwendung der oben genannten, bevorzugt depolymerisierten und/oder derivatisierten Amylopektin-Kartoffelstärke als Bestandteil eines Textilbindemittels, in welchem gegebenenfalls zusätzlich an sich für diesen Zweck bekannte Polymerdispersionen, Hydrophobierungsmittel und/oder Vernetzungsmittel enthalten sind.

Gebräuchliche Appreturformulierungen sind z.B. folgendermaßen aufgebaut:

Bindemittel: Stärke oder Stärkederivat in kaltlöslicher bzw. kaltwasserquellender Form, gegebenenfalls Dispersionen von z.B. synthetischen Acrylat-Styrol-Copolymerisaten oder VinylacetatCopolymerisaten;

Vernetzungsmittel: Harnstoff-Formaldehyd-Harz oder MelaminFormaldehyd-Harz oder Harnstoff-Glyoxal-Vorkondensat oder Melamin-Glyoxal-Vorkondensat oder Derivate von Diethylenharnstoff-Glyoxal-Vorkondensaten, Ammoniumzirkoncarbonate, Kaliumzirkoncarbonate oder Zirkonacetat, Silikate ein- oder mehrwertiger Kationen;

Hydrophobierungsmittel: Paraffinemulsionen, Chlorparaffinemulsionen;

Lösungsmittel: Wasser, niedere Alkohole oder deren Gemische.

Auf Grund der intensiven Diskussion ökologischer Argumente werden in letzter Zeit die auf Polysaccharidbasis beruhenden Bindemittel immer häufiger eingesetzt. Ein Großteil der verwendeten Polysaccharide besteht aus Stärkeprodukten aus den verschiedensten Quellen und Derivaten hiervon.

Wie dem Fachmann hinlänglich bekannt ist, haben von allen Stärkeprodukten die Kartoffelstärkederivate auf Grund ihrer hohen spezifischen Klebkraft, die von anderen Stärkearten nicht erreicht wird, als Bindemittel besondere Bedeutung erlangt. Die hohe Klebkraft wird durch den besonderen Aufbau des Kartoffelstärkekorns bewirkt d.h. die Stabilität des Stärkekorns kann die Wirksamkeit, im speziellen die Bindekraft der Stärkeprodukte, beeinflussen. Da das Amylopektin-Kartoffelstärkekorn, wie erwähnt, eine ganz hervorragende Stabilität aufweist, empfiehlt sich die Verwendung von Amylopektin-Kartoffelstärke in besonderem Maße.

Um den Appreturflotten geeignetes Fließverhalten bzw. entsprechende Rheologie zu verleihen, werden die Stärken oder deren Derivate in ihrem Aufschlußgrad von schwach kaltquellend bis zu sehr gut kaltlöslich modifiziert, da sich gezeigt hat, daß der Aufschlußgrad der Stärke die Rheologie der Flotten wesentlich beeinflussen bzw. steuern kann.

Weitere Eigenschaften der Appreturflotte hängen ebenfalls stark mit der Rheologie der Flotten zusammen. Auftrag, Maschinenlaufgeschwindigkeit, Griff des imprägnierten Produktes, Scherstabilität der Flotte, Lagerstabilität, Naßfestigkeit und Hydrophobie der Produkte stehen daher in intensivem Zusammenhang mit der Art der eingesetzten Stärke oder des Stärkederivates.

Beim Aufschluß der granulären Stärke werden in Abhängigkeit vom Grad der Hydratisierung inter- und intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen aufgebrochen und die Hydroxylgruppen der Stärkemoleküle hydratisiert. Das heißt, daß bei höherem Aufschlußgrad mehr hydratisierte Hydroxylgruppen als Reaktionspartner für Vernetzungsmittel zur Verfügung stehen und stärker aufgeschlossene Stärken daher effizientere Bindemittel darstellen.

Auf Grund der Anforderungen an die Verarbeitungseigenschaften der Appreturflotte ist der maximal mögliche Aufschlußgrad aber limitiert, da bei hoch aufgeschlossenen Stärken das Fließverhalten der Appreturflotten nicht mehr verarbeitungsgerecht ist. Daher wird üblicherweise der mögliche Aufschlußgrad der Stärken durch Vorvernetzung mit den bekannten Vernetzungsreagentien, wie z.B. Epichlorhydrin, Trimetaphosphat oder Phosphoroxychlorid, begrenzt. Diese Verfahren erlauben die Herstellung von Produkten mit ausreichend konstantem Aufschlußgrad, aber limitierter Wirkung als Bindemittel, da auf Grund der sterischen Anordnung der vorvernetzten Stärken bzw. der Amylose/Amylopektin-Molekülaggregate die Zugängigkeit der Wasserstoffbrückenbindungen derart eingeschränkt wird, daß nur mehr ein Bruchteil der vorhandenen Hydroxylgruppen der Stärkemoleküle hydratisiert werden kann und als Reaktionspartner für die "in situ" Vernetzung auf den Geweben zur Verfügung steht.

Eine Kartoffelstärke oder Derivate derselben, die ohne Vorvernetzung konstante Aufschlußgrade ermöglichen und dabei eine bedeutend größere Anzahl an hydratisierten Hydroxylgruppen aufweisen, verleihen den Appreturflotten eine geeignete Rheologie und stellen daher ein optimales Bindemittel für die Herstellung von Fasermatten oder Faserpapeten bzw. Teppichen dar. Die Amylopektin-Kartoffelstärke ist ein derartiges vorteilhaftes Stärke-Ausgangsmaterial, das eine Vorvernetzung überflüssig macht. In der hydratisierten Form liegen die Amylopektinmoleküle maximal

aufgeschlossen vor, bewirken aber ausgezeichnete Fließeigenschaften der Appreturflotten. Die erreichten Eigenschaften der damit hergestellten Textilfasertapeten bzw. Gewebematten liegen bei gleichen Einsatzmengen deutlich über den Standardwerten mit herkömmlichen Kartoffelstärken. Außerdem erlaubt die Reduktion der Einsatzmengen in der Appreturflotte eine deutliche Senkung der Herstellungskosten. Andererseits können bei gleich hohen Einsatzmengen an Stärkeprodukt die Einsatzmengen an Vernetzungsmittel bei gleichbleibenden Eigenschaften der imprägnierten Gewebe deutlich reduziert werden.

Wegen der verminderten Einsatzmengen wird bei gleich hohen Naßfestigkeiten und Hydrophobierungswerten ein deutlich weicherer Griff der behandelten Tapeten, Matten und dergl. erhalten.

Die erfindungsgemäßen Textilfaserbehandlungsmittel weisen meist eine um 20 bis 30 % verringerte Einsatzmenge der Amylopektin-Stärke im Verhältnis zu üblicher Kartoffelstärke auf.

Die Appreturflotten erweisen sich als über das gewohnte Maß hinaus lagerstabil und neigen nicht zum Nachdicken, wie das bei herkömmlichen Formulierungen der Fall ist.

Die folgenden Beispiele erläutern die Vorteile, die durch die erfindungsgemäßen Textilfaserbehandlungsmittel erreicht werden können.

Beispiel 1:

Schlichte für Viskosegewebe:

Garn: Nm 50/1 100 % Viskose

Ges. Kettfaden 4316

Bandbreite 160 cm

Ansatz für 100 l Schlichteflotte:

Standard-Kartoffelstärke:

Stärkeether: 4 kg Hydroxypropylstärke

Propoxygehalt 20 %

Viskosität bei 80°C und

4,5 % Trockensubstanz 58 [mPa.s]

0,1 kg Schlichtefett

Amylopektin-Kartoffelstärke:

Stärkeether: 3,2 kg Hydroxypropylstärke

Propoxygehalt 20 %

Viskosität bei 80°C

und 4 % Trockensubstanz 75 [mPa.s]

0,1 kg Schlichtefett

Beispiel 2

Schlichte für Baumwollgewebe:

Garn: Nm 34/1 100 % Baumwolle

Ges. Kettfaden 3633

Bandbreite 164 cm

Ansatz für 100 l Schlichteflotte:

Oxidativ abgebaute Standard-Kartoffelstärke:

7,3 kg Stärke

Viskosität bei 80°C und

5 % Trockensubstanz 150 [mPa.s]

0,15 kg Schlichtefett

Oxidativ abgebaute Amylopektin-Kartoffelstärke:

6,0 kg Stärke

Viskosität bei 80°C und

5 % Trockensubstanz 200 [mPa.s]

0,1 kg Schlichtefett

Aus diesen Beispielen ist ersichtlich, daß bei Verwendung von Amylopektin-Kartoffelstärke eine Reduktion der Einsatzmenge bis zu 20 % bei gleichbleibenden Kettgarneigenschaften wie Klebkraft möglich ist.

Beispiel 3

Standardformulierung zur Imprägnierung von Glasfasertapeten:

1050 Liter Wasser

60 kg Kartoffelstärkeether

5 45 kg Copolymerdispersion

22 kg Hydrophobierungsmittel

10 30 kg Vernetzungsmittel auf Basis von Zirkonsalzen und Silikaten

Der Ersatz des Kartoffelstärkeethers durch einen 2-Hydroxypropylstärkeether basierend auf Amylopektin-Kartoffelstärke ermöglichte bei gleich hohen Naßfestigkeitswerten einerseits die Reduktion der Einsatzmenge an Bindemittel bis zu 30 %, andererseits konnte die Einsatzmenge an Vernetzungsmittel um 40 % herabgesetzt werden. Der Griff der Glasfasertapete war deutlich weicher. Die Appretur wurde mit einem klassischen EinwalzenFoulardverfahren auf die Glasfasertapete aufgetragen. Die Verarbeitung der hergestellten Glasfasertapete erfolgte nach den üblichen Verfahren.

In der folgenden Tabelle werden die erhaltenen Eigenschaften der imprägnierten Glasfasertapeten in Abhängigkeit von der Rezeptur gegenübergestellt:

Bindemittel	Rezeptur	Naßfestigkeit [g] ¹	Hydrophobie [cm] ²
Standard-Stärke-derivat	1	1450 g	2,5 cm
Amylopektin-Kart.st.-derivat	2	1480 g	2 cm
Amylopektin-Kart.st.derivat	3	1510 g	2,5 cm

Ad 1) Naßfestigkeit

30 Zur Bestimmung der Naßfestigkeit wurde nach einer Quellzeit von 1 Minute in Deionat die Zugkraft bestimmt, die zum Bruch der Verbindung von Kettfaden und Schußfaden führt. Die Zugkraft wird in Gramm Zugkraft angegeben.

ad 2) Hydrophobie

35 Es wird die Höhe einer Lösungsmittelfront an einem definierten Meßstreifen nach einem definierten Zeitraum in Zentimetern angegeben. Die ermittelte Saughöhe ist direkt mit der Wasseraufnahmefähigkeit des Meßstreifens korrelierbar.

Rezeptur 1

40 1050 Liter Wasser

60 kg 2-Hydroxypropyl-Kartoffelstärke

45 45 kg Styrol-Acrylat-Copolymerdispersion

22 kg Paraffinemulsion

50 30 kg Ammoniumzirkoncarbonatlösung (20 % Zirkonoxid)

6 kg Natriumsilikat

Rezeptur 2

55 1050 Liter Wasser

42 kg 2-Hydroxypropyl-Amylopektin-Kartoffelstärke

45 kg Styrol-Acrylat-Copolymerdispersion

22 kg Paraffinemulsion

5 30 kg Ammoniumzirkoncarbonatlösung (20 % Zirkonoxid)

6 kg Natriumsilikat

Rezeptur 3

10

1050 Liter Wasser

60 kg 2-Hydroxypropyl-Amylopektin-Kartoffelstärke

15

45 kg Styrol-Acrylat-Copolymerdispersion

22 kg Paraffinemulsion

20

20 kg Ammoniumzirkoncarbonatlösung (20 % Zirkonoxid)

3 kg Natriumsilikat

Patentansprüche

25

1. Textilfaserbehandlungsmittel zur Verwendung bei der Herstellung bzw. Nachbehandlung von Geweben und Gewirken, welches Mittel auf der Basis von Kartoffelstärke beruht und gegebenenfalls in Mischung mit an sich für diesen Zweck bekannten Zusatzmitteln vorliegt, dadurch gekennzeichnet, daß die Kartoffelstärke aus einer Amylopektin-Kartoffelstärke, d.h. einer Kartoffelstärke mit im Verhältnis zu üblicher Kartoffelstärke verringertem Amylosegehalt, besteht.

30

2. Textilfaserbehandlungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Kartoffelstärke einen Amylosegehalt von weniger als 20 % hat.

35

3. Textilfaserbehandlungsmittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Kartoffelstärke einen Amylosegehalt von 0 % bis 8 % hat.

4. Textilfaserbehandlungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Kartoffelstärke einen Amylosegehalt von 0 % bis 5 % hat.

40

5. Textilfaserbehandlungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Stärke eine solche ist, die aus durch molekularbiologische Methoden veränderten Kartoffeln gewonnen wurde.

6. Textilfaserbehandlungsmittel nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Stärke eine solche ist, die aus durch antisense-Inhibition eines GBSS-Gens gentechnisch veränderten Kartoffeln gewonnen wurde.

45

7. Textilfaserbehandlungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Stärke in granulärer Form vorliegt.

8. Textilfaserbehandlungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Stärke in kalt-quellender oder kaltlöslicher Form vorliegt.

50

9. Textilfaserbehandlungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, gekennzeichnet durch eine um 20 bis 30 % verringerte Einsatzmenge der Amylopektin-Stärke im Verhältnis zu üblicher Kartoffelstärke.

55

10. Textilfaserbehandlungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Stärke in derivatisierter Form vorliegt.

11. Textilfaserbehandlungsmittel nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Stärke Ester- und/oder Ethergruppen trägt.
- 5 12. Textilfaserbehandlungsmittel nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Stärke das Produkt einer Veresterung mit Mono-, Di- oder Tricarbonsäuren mit einer Alkylkette mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen oder ein Carbamat ist.
- 10 13. Textilfaserbehandlungsmittel nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Stärke als Methyl-, Ethyl-, Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl-, Hydroxybutyl-, Carboxymethyl-, Cyanoethyl-, Carbamoylethylether oder als Gemisch hievon vorliegt.
14. Textilfaserbehandlungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Stärke durch Säuren, Oxidationsmittel, Scherkräfte oder enzymatisch abgebaut ist.
- 15 15. Textilfaserbehandlungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 14 zur Verwendung als Textilschlichtemittel.
16. Textilfaserbehandlungsmittel nach Anspruch 15 zur Verwendung als Zusatzmittel in der Kettgarnpräparation im Webprozeß.
- 20 17. Textilfaserbehandlungsmittel nach Anspruch 15 oder 16 zur Verwendung als Glättungs- und Verstärkungsmittel des Kettfadens bzw. zur Erhöhung der Abriebfestigkeit im Webprozeß.
- 25 18. Textilschlichtemittel nach einem der Ansprüche 15 bis 17, enthaltend ein Textilfaserbehandlungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 14 und an sich für diesen Zweck bekannte organische Polymere und/oder Schlichtefett.
- 30 19. Textilschlichtemittel nach Anspruch 18, enthaltend Hydroxypropylstärke auf Basis Amylopektin-Kartoffelstärke.
20. Textilschlichtemittel nach Anspruch 18 oder 19, enthaltend eine bis zu 20 % verminderte Menge an Stärkeprodukt auf Basis von Amylopektin-Kartoffelstärke im Vergleich zu Textilschlichtemitteln auf Basis üblicher Kartoffelstärke.
- 35 21. Textilfaserbehandlungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 14 zur Verwendung als Textilbindemittel für Gewebe und Gewirke aus natürlichen, halbsynthetischen, synthetischen organischen oder anorganischen Fasern, wie Zellulosefasern, Hanf, Leinen, Kunststoff-Fasern, Glasfasern bzw. Kohlefasern.
- 40 22. Textilfaserbehandlungsmittel nach Anspruch 21 zur Verwendung als Textilbindemittel bei der Herstellung von Teppichen, Textiltapeten oder Glasfasergewebematten.
23. Textilbindemittel zur Verwendung nach Anspruch 21 oder 22, enthaltend ein Textilfaserbehandlungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 14 und an sich für diesen Zweck bekannte Polymerdispersionen, Hydrophobierungsmittel und Vernetzungsmittel.
- 45 24. Textilbindemittel nach Anspruch 23, enthaltend Hydroxypropylstärke auf Basis von Amylopektin-Kartoffelstärke.
25. Textilbindemittel nach Anspruch 23 oder 24, enthaltend eine um bis zu 30 % verminderte Menge an Stärkeprodukt auf Basis von Amylopektin-Kartoffelstärke im Vergleich zu Textilbindemitteln auf Basis üblicher Kartoffelstärke.
- 50 26. Textilbindemittel nach Anspruch 23 oder 24, enthaltend eine um bis zu 40 % verminderte Menge an Vernetzungsmittel im Vergleich zu Textilbindemitteln auf Basis üblicher Kartoffelstärke.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 97 89 0128

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	GB 952 693 A (OWEN-CORNING FIBERGLASS CORPORATION)	1,2,7,8, 21	D06M15/11
A	* Seite 2, Zeile 28 - Seite 3, Zeile 59 *	14-20	
A	GB 923 058 A (OWENS-CORNING FIBERGLASS CORPORATION)	1-5, 7-11,13, 14,21-24	
A	* Seite 1, Zeile 10 - Seite 3, Zeile 4 *		
A	* Ansprüche; Beispiele 2,3 *		
A	WO 93 15140 A (PPG INDUSTRIES INC)	1-5,7, 10,13, 14, 16-19, 21,23	
A	* das ganze Dokument *		
A	US 3 081 183 A (ROSCELLI, G. A. ET AL.)	1-4, 7-15,21	
A	* das ganze Dokument *		
A	US 5 089 298 A (MCNALLY BARTLEY F ET AL.)	1-4,21	D06M C08L
A,D	EP 0 353 212 A (GRACE W R & CO)	1-4,10, 21	
A,D	* Seite 3, Zeile 30 - Seite 4, Zeile 1 *		
A,D	* Ansprüche *		
A,D	EP 0 703 314 A (AVEBE COOP VERKOOP PROD)	1	
A,P	* Ansprüche *		
A,P	EP 0 737 777 A (AVEBE COOP VERKOOP PROD)	1	
A,P	* Ansprüche *		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	
DEN HAAG		12. November 1997	
Prüfer		Herrmann, J	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
<p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet</p> <p>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie</p> <p>A : technologischer Hintergrund</p> <p>O : mündliche Offenbarung</p> <p>P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p> <p>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument</p> <p>L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument</p> <p>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

EPO FORM 1503 (03.92) (P04023)