

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 825 292 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
25.02.1998 Patentblatt 1998/09

(51) Int Cl.⁶: **D06M 15/11, D06M 15/347**

(21) Anmeldenummer: **97890165.0**

(22) Anmeldetag: **18.08.1997**

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

(30) Priorität: **20.08.1996 AT 1491/96**

(71) Anmelder: **TEICH AKTIENGESSELLSCHAFT
3200 Obergrafendorf (AT)**

(72) Erfinder: **Haschke, Heinz, Dr.
2542 Kottingbrunn (AT)**

(74) Vertreter: **Dungler, Karin
Isovolta
Österreich. Isolierstoffwerke AG
Industriezentrum NÖ-Süd
Isovoltastrasse 3
2355 Wiener Neudorf (AT)**

(54) **Biologisch abbaubares Textilschlichtemittel**

(57) Es wird ein Textilschlichtemittel bestehend aus einem durch Säure katalysierte Acetalisierungsreaktion von Polyvinylalkohol mit Stärke, Stärke-Abbauprodukten oder Stärke-Derivaten herstellbaren Umsetzungs-

produkt vorgeschlagen.

Dieses Textilschlichtemittel ist biologisch abbaubar, wobei der Abbau der Molekülkette großteils Temperatur-unabhängig und nicht ausschließlich durch Mikroorganismen eingeleitet ist.

EP 0 825 292 A2

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein biologisch abbaubares Textilschlichtemittel, ein Verfahren zu dessen Herstellung sowie eine dieses Textilschlichtemittel enthaltende Zubereitung.

Es ist bekannt, wasserlösliche, Film-bildende Polymere, wie Polyvinylalkohol oder Stärkederivate sowie Gemische daraus als Textilschlichtemittel in geeigneten Zubereitungen - den sogenannten Textilschlichten (in der Fachliteratur auch "size-formulations" genannt) - zu verwenden. Dabei sind Textilschlichten Zubereitungen, die außer dem leicht wiederentfernbaren, wasserlöslichen Film-bildenden Polymeren, in der Regel auch noch Gleitmittel enthalten, um Fasern, welche unerwünschterweise Fäden ziehen, leichter verweben zu können. Bei Anwendung dieser Textilschlichten auf relativ hydrophoben Fasern wie Polyesterfasern oder Cellulosetriacetat- ("Kunstseide"-) Fasern werden zusätzliche geeignete Netzmittel, und wenn die Haftung des Textilschlichtemittels auf der Faser nicht ausreichend ist, auch noch sogenannte Plastiziser zugegeben (s. Encycl.Polym.Sci. Vol.12, S 599).

Die funktionell wichtigste Komponente einer Textilschlichte ist demnach das Polymere, also das Textilschlichtemittel per se.

Die Verfahren zur Anwendung derartiger Textilschlichten, die darauf beruhen, den gewünschten Faden-Schutzeffekt zu erzielen, nennt man Schlichteverfahren ("warp sizing", "textile sizing" oder einfach "sizing"; Encyl.Polym.Sci. Vol. 12, Seite 585).

Klassische Polysaccharide wie insbesondere natürliche Stärken sind Textilschlichtemittel. Sie haben allerdings den Nachteil, daß sie aufgrund ihrer chemischen Ähnlichkeit (Affinität) insbesondere zu Cellulosefasern wie Baumwolle an diesen so fest haften, daß relativ aufwendige Maßnahmen notwendig sind, um die Textilschlichtemittel nach dem Webvorgang wieder auszuwaschen (sog. "Desizing"), um so das Gewebe färbbar zu machen. So ist auch bekannt, als Desizing-Prozeß für Stärke-geschlichtete Textilien nicht bloß Auswaschprozessee, sondern gleichzeitig auch enzymatische Abbauprozesse anzuwenden, um die fest an der Faser haftende Stärke chemisch zu niedermolekularen Bruchstücken abzubauen, welche leichter auszuwaschen sind.

Es hat sich gezeigt, daß modifizierte Stärken wie sauer oder oxidativ abgebaute Stärken verbesserte Desizing-Eigenschaften aufweisen; wegen ihres geringeren Molekulargewichtes im Vergleich zu natürlichen Stärken haben sie jedoch schlechtere Filmbildungseigenschaften auf der zu verarbeitenden Textilfaser. Es haben sich daher als Textilschlichtemittel eher Stärkederivate durchgesetzt, welche durch Propoxylierung von leicht sauer oder oxidativ abgebauten Stärken, Stärkeester oder Stärkeäther herstellbar sind. Trotzdem haben auch diese Produkte insgesamt Nachteile als Textilschlichtemittel - allein schon aufgrund der Tatsa-

che, daß natürliche Stärke nicht einheitlich ist, sondern im wesentlichen aus den zwei Hauptkomponenten, nämlich dem gut wasserlöslichen, über 1,6-glycosidische Bindungen verzweigten Amylopectin und der schlechter wasserlöslichen, linearen Amylose besteht. Auch die Modifizierungsprodukte dieses "Stoffgemisches" sowie deren Derivate sind somit nicht einheitlich. Dadurch werden heterogene Effekte bei der Textilschlichte und auch beim Desizing bewirkt. Die Verwendung von Stärken wie Maisstärke, insbesondere Wachsmaisstärke, welche einen sehr hohen Anteil lediglich an Amylopectin haben bzw. die Abtrennung des Amyloseanteils vor der Verwendung als Textilschlichtemittel hat sich als unwirtschaftlich erwiesen.

Unter den auf Polysacchariden basierenden Textilschlichten sind auch die wasserlöslichen Cellulose-Derivate, insbesondere Cellulose-Äther von Bedeutung. Diese haben aber den Nachteil, daß sie - im Gegensatz zu den meisten auf Stärke basierenden Textilschlichten - sehr schlecht biologisch abbaubar sind und daher für die Verwendung in großem Maßstab in der Textilindustrie aus ökologischen Gründen eher ungeeignet sind.

Zwar als Textilschlichtemittel geeignet, aber praktisch nicht biologisch abbaubar sind die wasserlöslichen, synthetischen Polymere wie Poly(meth)acrylsäure sowie Poly(meth)acrylsäureacrylate.

Als chemisch einheitliches, gut Film-bildendes Polymer mit gut einstellbaren Sizing- und Desizing-Eigenschaften hat Polyvinylalkohol (PVAL) besonders große Bedeutung erlangt. Allerdings ist die biologische Abbaubarkeit von Polyvinylalkohol bei weitem nicht so unproblematisch, als lange Zeit angenommen wurde: Neueste Untersuchungen haben gezeigt, daß höhermolekulare Polyvinylalkohole - und nur solche kommen zur Erreichung der für die Textilschlichte erforderlichen Haftungen auf der Faser infrage - von unadaptiertem Belebtschlamm, wie er in üblichen Kläranlagen vorliegt, nicht abgebaut werden. Nur durch speziell auf PVAL adaptiertem Belebtschlamm ist es möglich, höher molekulare Polyvinylalkohole abzubauen. Dadurch ergibt sich bereits das Problem, daß bei vorübergehendem Ausbleiben der PVAL-Fracht der Belebtschlamm einer Kläranlage, selbst wenn diese auf PVAL adaptiert ist, diese die Fähigkeit verliert, den im Textil-Sizing-Abwasser enthaltenen Belebtschlamm abzubauen. Dadurch kommt es beim Wiederaufstarten der PVAL-Beladung des zu reinigenden Abwassers zu längeren Anlaufzeiten für die neuerliche Adaptierung des Belebtschlammes in der Kläranlage. Bis zu diesem Zeitpunkt durchläuft die PVAL-Fracht allerdings nahezu unabgebaut die Kläranlage, siehe Sträßner H.P. Dissertation Univ. Hamburg 1994.

Noch schwerwiegender ist jedoch die erst jüngst bekannt gewordene Tatsache (H.Schönberger, U.Baumann und W.Keller in Textilveredelung 31 [1996] Nr.1/2 S19ff), daß die Abbaufähigkeit auch von adaptiertem Belebtschlamm so stark Temperatur-abhängig ist, daß sie ab 18°C mit fallender Temperatur stark abnimmt und

bereits bei 12°C praktisch zum Erliegen kommt. Aufgrund dieser Tatsache durchlaufen die PVAL-Frachten von Textilschichten, auch wenn sie durch adaptierte Kläranlagen geleitet werden, diese in den gemäßigten Klimazonen ca. 4 - 6 Monate lang pro Jahr weitgehend unabgebaut, nämlich in der Regel von Januar bis April und von Oktober bis Dezember.

Reiner, "unplastizisiert" Polyvinylalkohol hat allerdings relativ schlechte Haftungseigenschaften auf vielen Fasern. Erst mit passenden Plastizisern ist die Schlichtewirkung zufriedenstellend, wobei die guten Desizing-Eigenschaften beibehalten werden.

Als besonders geeignete Plastiziser haben sich Zucker, Zuckeralkohole wie Sorbitol, Harnstoff sowie Thioharnstoff erwiesen.

Gemäß der US-A 4,775,715 haben zwar Polyvinylalkoholderivate wie quaternisierter PVAL verbesserte Eigenschaften als Textilschlichtemittel; durch die Quaternisierung ist jedoch die Molekülstruktur derart verändert, daß die biologische Abbaubarkeit praktisch überhaupt nicht mehr gegeben ist.

Gemäß der EP-A-252 303 wird daher vorgeschlagen, die positiven Eigenschaften von PVAL und Stärken bzw. deren beider Derivate miteinander zu kombinieren, indem man Gemische beider Stoffgruppen als Textilschlichtemittel einsetzt. Die problematischen Eigenschaften beider Komponenten wie deren mangelhafte biologische Abbaubarkeit bleiben jedoch weiterhin in derartigen Mischungen erhalten. Ferner müssen zur Erzielung brauchbarer Haftungs- und Filmbildungseigenschaften höher-molekulare Polyvinylalkohole, also solche mit Polymerisationsgraden von etwa 1500 eingesetzt werden. Insbesondere gilt dies bei Verwendung von teilverseiften Polyvinylalkoholen, welche noch zu einem gewissen Anteil acetyliert und dadurch noch leichter wasserlöslich sind (siehe JP-A 61/006373). Gerade für diese, nicht ganz niedrigmolekularen Polyvinylalkohole gelten ganz besonders die Feststellungen von H.Schönberger, U.Baumann, W.Keller (loc.cit.) bezüglich ihrer mangelhaften biologischen Abbaubarkeit bei Temperaturen unterhalb von 18°C. Dieser unerwünschte Temperaturabhängigkeits-Effekt dürfte darin begründet sein, daß die biologische Abbaubarkeit reiner Polyvinylalkohole, wie sie als Textilschlichtemittel infrage kommen - selbst dann, wenn die Mikroorganismen an Polyvinylalkohol adaptiert sind - einem biochemischen Mechanismus folgt, der hohe Aktivierungsenergien erfordert. Hohe Aktivierungsenergien sind insbesondere dann notwendig, wenn höhermolekulare Polyvinylalkohol-Ketten in der Mitte der Kohlenstoffkette über OH-Radikale gespalten werden müssen.

Aufgabe der Erfindung ist es daher, ein Textilschlichtemittel anzugeben, welches zumindestens ebenso gute Sizing- sowie Desizing-Eigenschaften wie Polyvinylalkohol und dessen Derivate, jedoch verbesserte Eigenschaften hinsichtlich biologischer Abbaubarkeit aufweist. Unter verbesserter biologischer Abbaubarkeit ist ein großteils Temperatur-unabhängiger sowie

nicht ausschließlich durch Mikroorganismen eingeleiteter Abbau der Molekülkette zu verstehen.

Erfindungsgemäß wird ein Textilschlichtemittel, bestehend aus einem durch Säure katalysierte Acetalisierungsreaktion von Polyvinylalkohol mit Stärke, Stärke-Abbauprodukten oder Stärke-Derivaten herstellbaren Umsetzungsprodukt, vorgeschlagen.

Bevorzugt werden dazu eingesetzt ganz- oder teilverseifte Polyvinylalkohole mit einem mittleren Polymerisationsgrad von $P_{\text{(Gewichtsmittel)}} = 300 - 1500$, insbesondere von 300 - 700.

Bevorzugt sind Verseifungsgrade der Polyvinylalkohole von 70 bis 100 Mol%; - insbesondere solche von 85 - 99 Mol%.

Die für die Umsetzung infragekommenden Stärken/ Stärkeabbauprodukte bzw. Stärkederivate sind native Stärke, wie Kartoffel- oder Maisstärke. Bevorzugt werden abgebaute Stärken mit einem mittleren Molekulargewicht zwischen 2.000 und 500.000, insbesondere, schwach oxidativ abgebaute wasserlösliche Stärken mit $M = 100.000$ bis 300.000 und/oder sauer abgebaute Stärken mit $M = 3.000$ bis 300.000 eingesetzt. Im Zuge der Acetalisierungsreaktion zur Herstellung der erfindungsgemäßen Textilschlichtemittel tritt durch die Anwesenheit des sauren Katalysators auch noch ein weiterer Abbau der Stärke bzw. des Stärkederivats ein. Dieser ist bedingt durch die angewendete Acetalisierungstemperatur, Acetalisierungszeit, den Wassergehalt und durch die Konzentration des sauren Katalysators im Reaktionsgemisch. Dieser weitere Abbau ist erwünscht, und es werden die oben genannten Acetalisierungsbedingungen und eingesetzten Ausgangsprodukte zur Herstellung des erfindungsgemäßen Textilschlichtemittels aufeinander und auf die gewünschten Eigenschaften des Textilschlichtemittels abgestimmt. Beispielsweise verbessert der weitere Stärke-Abbau die Desizing-Eigenschaften des schließlich erhaltenen Textilschlichtemittels bzw. bewirkt ein geringer Stärke-Abbau während der Acetalisierung stärkere Haftungseigenschaften des Textilschlichtemittels auch auf weniger haftungsfreudigen Fasern.

Da in der Regel bei den oxidativen Abbauprozessen auch polycarbonylische Bruchstücke wie Dialdehydstärke entstehen können, kommen für die erfindungsgemäßen Textilschlichtemittel nur schwach oxidativ abgebaute Stärkederivate mit niedrigem Anteil an polycarbonylischen Bruchstücken infrage, deren Wasserlöslichkeit somit erhalten bleibt und die bei ihrer Umsetzung mit Polyvinylalkohol keine vernetzten und daher wasserunlöslichen Nebenprodukte bilden.

Besonders bevorzugt sind leicht äthoxylierte oder propoxylierte Derivate der vorgenannten Stärkeabbauprodukte, insbesondere solche bei denen der Äthoxylierungs- bzw. Propoxylierungsgrad zwischen 0,01 und 0,1 Mol ÄO bzw. PO pro Mol C_6 -Einheiten (des Stärke- bzw. Stärkeabbauprodukt-Moleküls) liegt.

Die erfindungsgemäße Herstellung der Textilschlichtemittel ist dadurch gekennzeichnet, daß die

säurekatalysierte Acetalisierungsreaktion in wäßriger Lösung, in einer Suspension oder in Schmelze durchgeführt wird.

Bevorzugt wird die Acetalisierungsreaktion in Schmelze mit einem Wassergehalt von maximal 20 Gew.-%, vorzugsweise maximal 12 Gew.-%, durchgeführt.

Da die Acetalisierung eine Gleichgewichtsreaktion unter Abspaltung von Wasser ist, werden im wäßrigen Medium längere Reaktionszeiten, nämlich etwa 2 bis 6 Stunden, benötigt, während bei der Durchführung in Schmelze lediglich einige Minuten bis ca. 1 Stunde genügen.

Die Mengenverhältnisse von Stärke bzw. Stärkederivat zu Polyvinylalkohol können im Bereich von 5:95 bis 60:40 Gewichtsteilen gewählt werden. Bevorzugt sind 20:80 bis 50:50 Gew. Teile Stärke zu Polyvinylalkohol.

Als Säurekatalysatoren kommen im Prinzip alle bekannten Säuren infrage, welche Acetalisierungsreaktionen begünstigen. Besonders bevorzugt sind Phosphorsäure oder p-Toluolsulfonsäure.

Nachdem der gewünschte Acetalisierungsgrad erreicht ist, ist es zweckmäßig den sauren Katalysator zu neutralisieren. Dazu kommen alle Basen wie Ammoniak, Natron- oder Kali-Lauge, oder organische Basen infrage.

Die während der Acetalisierungsreaktion erzielten Umsetzungsgrade können leicht durch Probennahme und ¹³C-NMR-Spektroskopie verfolgt werden.

Die Umsetzung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren beträgt 30 bis 90%, vorzugsweise mit 40 - 80%, insbesondere mit 50 - 70% bezogen auf 100% des theoretisch erreichbaren Acetalisierungsumsatzes.

Besonders bevorzugt ist die Herstellung der erfindungsgemäßen Textilschlichtemittel im Knet- oder Extruder ausgehend von Stärke- bzw. Stärkederivat, welcher(m) gerade so viel Wasser, zugegeben wird, daß unter Einwirkung der im Aggregat erzielbaren Scherkräfte und unter Erwärmung eine an sich bekannte Thermoplastifizierung der Stärke bzw. des Stärkederivates eintritt. Anschließend wird ein Polyvinylalkohol/Wasser/Weichmacher-Gemisch eingearbeitet, dessen Wassergehalt und Weichmachergehalt in ebenfalls bekannter Weise so eingestellt wird, daß eine nahezu homogene Schmelze entsteht. Zu dieser Schmelze wird der Säurekatalysator zugegeben.

Durch Auswahl des Polyvinylalkoholtyps kann einerseits über dessen Polymerisationsgrad und Verseifungsgrad und andererseits durch Einstellung des Reaktanden-Verhältnisses und Auswahl des jeweiligen Stärke-Typs das Sizing/Desizing-Verhalten des Textilschlichtemittels je nach Bedarf entsprechend eingestellt werden.

Besonders niedermolekulare Polyvinylalkohole sind an sich besser biologisch abbaubar, da - wegen der signifikanten Anzahl an Kettenenden - der dem β -Oxidations-Mechanismus des natürlichen Fettsäurestoffwechsels analoge Abbau bevorzugt von den Ketten-

den her erfolgt, was bei höhermolekularen Polyvinylalkoholen nicht der Fall sein kann. Somit zeigen besonders niedermolekulare Polyvinylalkohole auch kürzere bis fast gar keine Adaptationsperioden, bis deren mikrobieller Abbau voll einsetzt. Der Mangel derartiger herkömmlicher, besonders niedermolekularer Polyvinylalkohole führt bei deren Verwendung als Textilschlichtemittel bereits zu sehr zum Desizing; dieser wird bei den erfindungsgemäßen Umsetzungsprodukten dadurch kompensiert, daß durch die an den PVAL acetalisch gebundenen Stärkereste die Haftung auf der Textilfaser wiederum stark erhöht wird.

Die erfindungsgemäßen Textilschlichtemittel zeigen daher auch keine bzw. kaum Induktionsperioden, bei denen der biologische Abbau praktisch noch nicht einsetzt, während die Mikroorganismen-Adaptation noch nicht eingesetzt hat.

Aufgrund des besonderen biologischen Abbaumechanismus zeigen die erfindungsgemäßen Textilschlichtemittel auch nur eine Depression der biologischen Abbaubarkeit/Abbaugeschwindigkeit mit fallender Temperatur, wie sie etwa vergleichbar ist mit derjenigen für reine Stärkeprodukte.

Erfindungsgemäß wird ferner eine Zubereitung für Textilschichten vorgeschlagen, welche aus folgenden Komponenten besteht: dem erfindungsgemäßen acetalischen Polyvinylalkohol-Stärke-Umsetzungsprodukt als Hauptkomponente,

0 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 10 Gew.-% eines üblichen Plastizisers,
0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 5 Gew.-% Gleitmittel sowie
0 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 2 Gew.-% Netzmittel.

Diese Zubereitungen können direkt in einem Extruder oder Knet- oder Knet- hergestell werden, wobei die Additive in Form von Plastiziser, Gleit- und Netzmittel als Schmelze in die ebenso als Schmelze vorliegende Hauptkomponente eingetragen oder eingeknetet werden. Anschließend wird die Zubereitung strangextrudiert und zu einem Granulat weiterverarbeitet.

Diese Granulate sind einfach zu transportieren und gut lagerfähig. Sie können bei Bedarf durch Anquellen in kaltem Wasser oder Wasser-/Alkohol-Gemischen sowie anschließendes Erwärmen auf die Anwendungskonzentration gebracht werden.

Vorteilhaft ist es auch, wenn bei flüchtigeren oder thermisch instabilen Komponenten diese nur in geringen Anteilen in die Schmelze eingetragen werden und der Hauptanteil erst beim Anquellen bzw. Lösevorgang zugegeben wird.

Als Plastiziser kommen alle für Textilschichten bekannten Verbindungen infrage. Bevorzugt sind Borsäure-freie und Boratfreie, nicht-oxidierende und nicht stark basische Verbindungen wie Harnstoff, Mono- und/oder Oligosaccharide sowie Zuckeralkohole wie Glucose,

Fructose, Saccharose, Maltose oder Sorbitol.

Als Gleitmittel eignen sich wasserdispergierbare Öle oder Ölemulsionen wie sie üblicherweise in Textilschichten eingesetzt werden.

Als Netzmittel werden die für Textilschichten üblichen Tenside eingesetzt. Bevorzugt sind die sogenannten weichen Tenside, welche biologisch gut abbaubar sind.

Es wird ferner eine Verwendung der erfindungsgemäßen Schlichte-Zubereitung angegeben, welche dadurch gekennzeichnet ist, daß man die erfindungsgemäße Textilschlichte-Zubereitung in Granulatform in kaltem Wasser oder in Wasser-Alkohol-Gemischen anquellen läßt, durch Temperaturerhöhung in Lösung bringt und auf diese Weise Lösungen bzw. Suspensionen mit einem Gehalt von 10 bis 40, vorzugsweise 15 bis 30 Gew% - bezogen auf das Gesamtgewicht von Polyvinylalkohol und Stärke im eingesetzten Granulat - herstellt und daß man diese Lösungen in an sich bekannter Weise im sogenannten Beaming-, Sizing- oder Slashing-Verfahren einsetzt.

Soll die erfindungsgemäße Textilschlichte-Zubereitung für die Behandlung hydrophiler Fasern wie Baumwolle verwendet werden, so ist es vorteilhaft, keine zusätzlichen Plastiziser außer dem in der Acetalrezeptur enthaltenen und auch als Plastiziser wirkenden Glycerin einzusetzen.

Bei dieser Verwendung erfolgt die Quellung/Lösung vorzugsweise in Wasser/Äthylalkohol-Gemischen mit 0 bis 60 Gew-% Alkoholanteil, vorzugsweise 0 bis 20 Gew-% Alkoholanteil, insbesondere in reinem Wasser.

Die Erfindung wird durch nachstehendes Beispiel näher erläutert.

1. Herstellung des Textilschlichtemittels:

In einem Zweischnecken-Extruder wird ein Gemisch von Polyvinylalkohol (MOWIOL® 4-88) mit 10 Gew-% Glycerin und 5 Gew-% Wasser (beides bezogen auf Polyvinylalkohol) bei 105°C aufgeschmolzen und homogenisiert. Dann wird in die Schmelze ein vorher homogenisiertes, thermoplastifiziertes und dann granuliertes Gemisch einer oxidativ schwach abgebauten, propoxylierten (3 Mol PO pro 100 C₆-Einheiten) Stärke (St) mit mittlerem Molekulargewicht M = 200.000 zusammen mit 20 Gew-% (bezogen auf die St-Menge) eingeknetet. Das Mengenverhältnis Polyvinylalkohol:Stärke beträgt 60:40 Gew-Teile.

Gleichzeitig mit der Eintragung der St-Menge wird verdünnte, wäßrige Phosphorsäure (15 Gew-%ige H₃PO₄) bis auf einen Gesamtgehalt von 1,5 Gew-% zugesetzt.

Die Zugabegeschwindigkeiten und die Extruderdrehzahl werden so eingestellt, daß eine Reaktionszeit von 7,5 Minuten bei 105°C zur Verfügung steht. Nach dieser Reaktionszeit wird das Reaktionsgemisch mit wäßriger Ammoniaklösung neutralisiert, wobei die wäßrige Ammoniaklösung in das letzte Extrudergehäu-

se zudosiert wird.

Die 13C-NMR-Analyse ergab einen Acetalisierungsgrad von 68% d.Th.. Anschließend wird aus dem Extrudat in an sich bekannter Weise ein Granulat hergestellt. Dieses weist einen relativ hohen Wassergehalt bedingt durch die Zugabe an wäßrigem Neutralisationsmittel, auf und kann daher leicht angelöst werden.

2. Verfahren zur erfindungsgemäßen Textilschlichteherstellung sowie dessen Anwendung:

Ebenfalls ins letzte Extrudergehäuse zugegeben wird Sorbitol (6 Gew-%) sowie ein Fettalkohol-Äthoxylat (0,5 Gew%; 10 ÄO). 100 kg des wie unter 1. beschriebenen hergestellten Textilschlichtemittels werden in Granulatform in 200 kg kaltem Wasser 2 Stunden lang unter langsamem Rühren anquellen gelassen und anschließend nach Zugabe von weiteren 700 kg Wasser und Erwärmung auf 75°C kolloidal gelöst.

Der kolloidalen Lösung werden noch 1,5 Gew-% bezogen auf reinen Öl-Inhalt einer handelsüblichen, wasserverdünnbaren Öl-Emulsion wie Silicon-Öl als Gleitmittel zugesetzt.

Die so hergestellte Textilschlichte wird im slashing-Verfahren auf Baumwollfasern und in einem zweiten Versuch auf Polyester-(TERYLENE®)-Fasern aufgebracht.

In beiden Fällen ist eine zufriedenstellende Verwebung möglich.

Zum Desizing wird das Gewebe in heißem Wasser bei 75°C ausgewaschen. Anschließend werden Proben vom Abwasser und vom Gewebe genommen.

Der Restgehalt an Schlichtemittel auf dem Gewebe liegt nach dem Desizing-Vorgang unter 0,01 Gew-%.

Die biologische Abbaubarkeit des Schlichtemittel-inhalts im Desizing-Abwasser wird nach dem mod. Sturm-Test bestimmt. Es konnten folgende Resultate ermittelt werden:

Testtag	Mineralisierung zu CO ₂ in % des TOC	
	bei 20°C	bei 12°C
7	30	23
14	54	45
21	69	60
28	76%	71%

Es werden also weder eine, eine Adaptationszeit signalisierende, Induktionsperiode, noch ein zu starker Abbaubarkeitsabfall bei tieferer Temperatur festgestellt.

Üblicherweise werden Substrate, die im oben genannten Sturm-Test nach 28 Tagen eine Mineralisierung von mehr als 60% zeigen, als gut biologisch abbaubar bezeichnet. Solche, die mehr als 70% zeigen, werden sogar als sehr gut biologisch abbaubar bezeichnet.

Patentansprüche

1. Textilschlichtemittel bestehend aus einem durch Säure katalysierte Acetalisierungsreaktion von Polyvinylalkohol mit Stärke, Stärke-Abbauprodukten oder Stärke-Derivaten herstellbaren Umsetzungsprodukt. 5
2. Textilschlichtemittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Umsetzungsprodukt aus einem ganz- oder teilverseiften Polyvinylalkohol mit einem mittleren Polymerisationsgrad P (Gewichtsmittel) von 300 - 1500, insbesondere 300 - 700, herstellbar ist. 10
3. Textilschlichtemittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Verseifungsgrad des teilverseiften Polyvinylalkohols in einem Bereich von 70 - 100 Mol%, insbesondere 85 - 99 Mol%, liegt. 15
4. Textilschlichtemittel nach einem der Ansprüche 1 - 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Umsetzungsprodukt aus abgebauter Stärke mit einem mittleren Molekulargewicht zwischen 2.000 und 500.000, insbesondere schwach oxidativ abgebauter, wasserlöslicher Stärke mit einem Molekulargewicht von 100.000 bis 300.000 und/oder sauer abgebauter Stärke mit einem Molekulargewicht von 3000 bis 300.000 als Ausgangsprodukte herstellbar ist. 20
5. Textilschlichtemittel nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die abgebaute Stärke äthoxilierte oder propoxilierte Derivate von Stärkeabbauprodukten mit einem Äthoxilierungs- bzw. Propoxilierungsgrad von 0,01 - 0,1 Mol ÄO bzw. PO pro Mol C₆-Einheiten sind. 25
6. Herstellung eines Textilschlichtemittels nach einem der Ansprüche 1 - 5, dadurch gekennzeichnet, daß die säurekatalysierte Acetalisierungsreaktion in wäßriger Lösung, in einer Suspension oder in einer Schmelze durchgeführt wird. 30
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Acetalisierungsreaktion in Schmelze mit einem Wassergehalt von maximal 20 Gew.%, vorzugsweise maximal 12 Gew%, durchgeführt wird. 35
8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Mengenverhältnisse von Stärke bzw. Stärkederivat zu Polyvinylalkohol in einem Bereich von 5:95 bis 60:40 Gewichtsteilen, vorzugsweise in einem Bereich von 20:80 bis 50:50 Gewichtsteilen, liegen. 40
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 - 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung der säurekatalysierten Acetalisierungsreaktion zur Herstellung des Textilschlichtemittels bis zu einem Umsetzungsgrad in einem Bereich von 30 - 90 %, vorzugsweise 40 - 80 %, insbesondere 50 - 70 %, bezogen auf 100 % des theoretisch erreichbaren Acetalisierungsumsatzes, geführt wird. 45
10. Zubereitung für Textilschlichten, bestehend aus einem Textilschlichtemittel gemäß einem der Ansprüche 1 - 5 sowie 0 - 30 Gew.%, vorzugsweise 0 - 10 Gew.% eines Plastisizers, 0,1 - 10 Gew.%, vorzugsweise 0,2 - 5 Gew.% Gleitmittel sowie 0 - 5 Gew.%, vorzugsweise 0,1 - 2 Gew.% Netzmittel. 50
11. Verwendung einer Textilschlichte-Zubereitung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß man die Textilschlichte-Zubereitung in Granulatform in kaltem Wasser oder in Wasser/ Alkohol-Gemischen anquellen läßt, diese durch Temperaturerhöhung in Lösung bzw. Suspension bringt, und daß man diese Lösung bzw. Suspensionen mit einem Gehalt von 10 - 40, vorzugsweise 15 - 30 Gew.%, herstellt, und daß man anschließend diese Lösungen in an sich bekannter Weise in sogenanntem Beaming-, Sizing- oder Slashing-Verfahren einsetzt. 55

talysierten Acetalisierungsreaktion zur Herstellung des Textilschlichtemittels bis zu einem Umsetzungsgrad in einem Bereich von 30 - 90 %, vorzugsweise 40 - 80 %, insbesondere 50 - 70 %, bezogen auf 100 % des theoretisch erreichbaren Acetalisierungsumsatzes, geführt wird.

10. Zubereitung für Textilschlichten, bestehend aus einem Textilschlichtemittel gemäß einem der Ansprüche 1 - 5 sowie 0 - 30 Gew.%, vorzugsweise 0 - 10 Gew.% eines Plastisizers, 0,1 - 10 Gew.%, vorzugsweise 0,2 - 5 Gew.% Gleitmittel sowie 0 - 5 Gew.%, vorzugsweise 0,1 - 2 Gew.% Netzmittel.

11. Verwendung einer Textilschlichte-Zubereitung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß man die Textilschlichte-Zubereitung in Granulatform in kaltem Wasser oder in Wasser/ Alkohol-Gemischen anquellen läßt, diese durch Temperaturerhöhung in Lösung bzw. Suspension bringt, und daß man diese Lösung bzw. Suspensionen mit einem Gehalt von 10 - 40, vorzugsweise 15 - 30 Gew.%, herstellt, und daß man anschließend diese Lösungen in an sich bekannter Weise in sogenanntem Beaming-, Sizing- oder Slashing-Verfahren einsetzt.