



⑫

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

④⑤ Veröffentlichungstag der Patentschrift :
20.04.94 Patentblatt 94/16

⑤① Int. Cl.⁵ : **D06M 15/15**

②① Anmeldenummer : **91114381.6**

②② Anmeldetag : **27.08.91**

⑤④ **Schlichtemittel für Stapelfaser- und Filamentgarne.**

③① Priorität : **15.09.90 DE 4029348**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung :
25.03.92 Patentblatt 92/13

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung :
20.04.94 Patentblatt 94/16

⑥④ Benannte Vertragsstaaten :
AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL

⑤⑥ Entgegenhaltungen :
DE-A- 1 594 905
US-A- 3 578 492
US-A- 3 651 210
US-A- 4 812 550
DERWENT ACCESSION no. 89-212 301, Que-
stel Telesystems (WPIL) DERWENT PUBLICA-
TIONS LTD., London
DERWENT ACCESSION no. 89-059 420, Que-
stel Telesystems (WPIL) DERWENT PUBLICA-
TIONS LTD., London

⑦③ Patentinhaber : **BASF Aktiengesellschaft**
Carl-Bosch-Strasse 38
D-67063 Ludwigshafen (DE)

⑦② Erfinder : **Kroner, Matthias, Dr.**
Hinterbergstrasse 101
W-6702 Bad Duerkheim (DE)
Erfinder : **Niessner, Manfred, Dr.**
Gotenstrasse 25
NL-6707 Schifferstadt (DE)
Erfinder : **Hartman, Heinrich, Dr.**
Weinheimer Strasse 46
W-6703 Limburgerhof (DE)
Erfinder : **Voelker, Dieter**
Pfalzring 184
W-6704 Mutterstadt (DE)
Erfinder : **Hartmann, Juergen, Dr.**
Bruesseler Ring 47
W-6700 Ludwigshafen (DE)
Erfinder : **Schoepke, Holger, Dr.**
Bannholzweg 49
W-6903 Neckargemuend (DE)

EP 0 476 371 B1

Anmerkung : Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die Erfindung betrifft die Verwendung wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren gefropften Proteinen, die erhältlich sind durch radikalisch initiierte Polymerisation von monoethylenisch ungesättigten Monomeren in Gegenwart von Proteinen als Schlichtemittel für Stapelfaser- und Filamentgarne.

In der Textilindustrie ist es allgemein üblich, Stapelfaser- und Filamentgarne mit wäßrigen Flotten natürlicher oder synthetischer Produkte zu behandeln, bevor sie auf dem Webstuhl weiterverarbeitet werden. Diese Garnvorbehandlung, die man in der Fachsprache als Schlichten bezeichnet, wird vorgenommen, um die mechanische Widerstandsfähigkeit der Gespinste zu erhöhen, so daß sie den hohen Beanspruchungen beim Webprozeß besser standhalten können als im rohen und unbehandelten Zustand. Als Schlichtemittel kommen vor allem Naturprodukte, wie Stärke oder Stärkederivate aber auch synthetische Polymere, wie Polyvinylalkohol oder Polyacrylate in Betracht. Auch Proteine wurden als Schlichtemittel verwendet, z.B. als Filamentschlichte für Viskose, Acetatseide und Wolle. Die Proteinschlichten sind jedoch auch auf diesen Anwendungsgebieten vielfach durch synthetische Polymere, Carboxymethylcellulose und Stärkederivate ersetzt worden. Eiweißschlichten auf der Basis tierischer Proteine, wie Kasein oder Knochen- bzw. Hautleim, müssen mit weichmachenden Zusätzen wie Glycerin, Kastoröl und dessen Seifen oder mit oberflächenaktiven Stoffen versetzt werden, um überhaupt als Schlichtemittel verwendet werden zu können. So dient beispielsweise eine Abmischung von Kasein mit Paraffinen als Emulsionsschlichte für Nylonfilamente.

Aus der DE-B-15 94 905 ist die Verwendung von wasserlöslichen Natrium- oder Ammoniumsalzen von Copolymerisaten aus Acrylnitril- und Acrylsäure zum Schlichten von Stapelfasergarnen bekannt. Gemäß der Lehre der DE-C-29 26 230 werden wasserlösliche Erdalkalisalze von Copolymerisaten aus (Meth)acrylsäure und (Meth)acrylnitril in Mischung mit Stärke oder Stärkederivaten als Schlichtemittel verwendet.

Andere synthetische Schlichtemittel sind beispielsweise Polyesterschlichten, die in den US-Patentschriften US-A-3 546 008, US-A-3 548 026 und US-A-4 268 645 beschrieben werden.

Aus der US-A-4 812 550 ist ein Verfahren zur Herstellung von gefropften Proteinen bekannt, bei dem man ethylenisch ungesättigte Monomere mit nicht mehr als 14 Kohlenstoffatomen im Molekül in Gegenwart von löslich gemachten Proteinen in wäßrigem Medium radikalisch polymerisiert. Die so erhältlichen Latices werden als Bindemittel für pigmentierte Papierstreichmassen verwendet. Ferner ist aus der US-A-3 651 210 bekannt, daß man spezielle Emulsionscopolymerisate mit löslich gemachten Proteinen umsetzen und die so modifizierten Proteine als Beschichtungsmittel zur Herstellung lederähnlicher Beschichtungen oder Filme verwenden kann. Die so erhältlichen Beschichtungen bzw. Filme sind biologisch abbaubar.

Nach dem Webprozeß werden die geschichteten Kettfäden vom Schlichtemittel befreit. Die Schlichtemittel gelangen dabei in das Abwasser der Textilbetriebe. Biologisch nicht abbaubare oder nicht eliminierbare Schlichtemittel belasten das Abwasser.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Schlichtemittel zur Verfügung zu stellen, die weitgehend biologisch abbaubar oder aus dem Abwasser eliminierbar sind und die gegenüber den bekannten Naturstoff-Schlichtemitteln verbesserte anwendungstechnische Eigenschaften aufweisen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit der Verwendung von wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren gefropften Proteinen, die erhältlich sind durch radikalisch initiierte Polymerisation von

(a) monoethylenisch ungesättigten Monomeren

in Gegenwart von

(b) Proteinen

im Gewichtsverhältnis (a):(b) von (0,5 bis 90):(99,5 bis 10) als Schlichtemittel für Stapelfaser- und Filamentgarne.

Monoethylenisch ungesättigte Monomere der Gruppe (a) zur Herstellung der gefropften Proteine sind beispielsweise C₃- bis C₈-monoethylenisch ungesättigte Carbonsäuren, z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Aconitsäure und Vinyllessigsäure. Außerdem können - soweit technisch zugänglich - die zugehörigen Anhydride der genannten Monomeren verwendet werden, z.B. Maleinsäureanhydrid und Itaconsäureanhydrid. Von den obengenannten Verbindungen verwendet man vorzugsweise Acrylsäure, Methacrylsäure oder deren Gemische zur Herstellung der gefropften Proteine. Die Carbonsäuren können bei der Pfropfcopolymerisation als freie Carbonsäuren oder in Form der Salze mit anorganischen oder organischen Basen eingesetzt werden. Zur Neutralisation der monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren eignen sich beispielsweise Natronlauge, Kalilauge, Erdalkalioxide und -hydroxide, Ammoniak, Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin, Triethanolamin, Diethanolamin, Morpholin, Methylamin oder Dimethylamin. Zur Neutralisation können auch Mischungen verschiedener Basen verwendet werden, z.B. Natronlauge und Ethanolamin.

Als Verbindungen der Gruppe (a) kommen außerdem die Ester der obengenannten Carbonsäuren mit einwertigen oder mehrwertigen C₁- bis C₂₂-Alkoholen in Betracht. Geeignete Alkohole, die zur Veresterung der

oben beschriebenen monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren verwendet werden, sind beispielsweise Methanol, Ethanol, n-Propanol, iso-Propanol, n-Butanol, iso-Butanol, tert.-Butanol, 2-Ethylhexylalkohol, Stearylalkohol, Palmitylalkohol, Decylalkohol, Dodecylalkohol, Talgfettalkohol, Sorbit, Mannit, Glycerin, Ethylenglykol, Propylenglykol, Butandiol. Vorzugsweise verwendet man die Ester der Acrylsäure und Methacrylsäure mit Methanol, Ethanol, n-Propanol, n-Butanol, tert.-Butanol, 2-Ethylhexylalkohol, Stearylalkohol, Ethylenglykol und Propylenglykol. Von den genannten Estern werden besonders bevorzugt n-Butylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylhexylacrylat und Ethylacrylat in Mischung mit Acrylsäure und/oder Methacrylsäure in Gegenwart von Proteinen der Pffropfcopolymerisation unterworfen.

Außerdem eignen sich als Monomere der Gruppe (a) die Amide von C₃- bis C₈-Carbonsäuren, die sich von Ammoniak, C₁- bis C₂₂-Alkylaminen oder Dialkylaminen ableiten. Geeignete Amine zur Herstellung der Säureamide sind beispielsweise Methylamin, Dimethylamin, Stearylamin, Talgfettamin und Palmitylamin. Außerdem können die N-Methylolderivate der Amide bei der Pffropfcopolymerisation eingesetzt werden, z.B. N-Methylolacrylamid oder N-Methylolmethacrylamid. Die genannten N-Methylolderivate der Amide können auch verethert sein, z.B. mit C₁- bis C₂₂-Alkoholen, bevorzugte Monomere sind N-(Butoxymethyl)-acrylamid und N-(Isobutoxymethyl)-acrylamid.

Weitere geeignete Monomere (a) sind die Nitrile der Carbonsäuren, wie Acrylnitril oder Methacrylnitril, Vinylether von 1 bis 18 Kohlenstoffatomen enthaltenden Alkoholen, z.B. Vinylmethylether, Vinylisobutylether, Vinyl-n-butylether, Vinylethylether sowie Vinylester von gesättigten C₁- bis C₄-Carbonsäuren, insbesondere Vinylacetat, Vinylpropionat und Vinylbutyrat. Weitere geeignete Monomere sind Styrol und Alkylstyrole. Die Pffropfcopolymerisate enthalten die Monomeren (a) in Mengen von 0,5 bis 90, vorzugsweise 10 bis 85 Gew.-% in einpolymerisierter Form.

Als weitere wesentliche Komponente bei der Pffropfcopolymerisation werden (b) Proteine eingesetzt. Hierfür eignen sich sämtliche Proteine, von denen sich unter den Polymerisationsbedingungen ein Anteil von mindestens 20 Gew.-% im Polymerisationsmedium lösen. Geeignete Proteine sind beispielsweise in der oben zitierten US-A-4 812 550 beschrieben. Eine weitere Übersicht über geeignete Proteine findet man in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Weinheim 1980 Band 19, 491 bis 557. Bei den Proteinen handelt es sich um nachwachsende Rohstoffe. Sie stammen beispielsweise aus Häuten, Stütz- und Bindegewebe, Knochen und Knorpel: Collagen, Elastin, Gelatine, Ossein und Hautleim. Proteine aus der Milch sind Molkenproteine, Kasein und Lactalbumin. Aus Wolle, Borsten, Federn und Haaren kommt Keratin. Außerdem eignen sich Proteine aus Fischen und aus Eiern sowie aus Blut als Schlachtabfall, z.B. Blutproteine, Albumin, Globulin, Globin, Fibrinogen und Hämoglobin. Weitere geeignete Proteine stammen aus Pflanzen, wie Mais, Weizen, Gerste und Hafer: Glutelin, Prolamin, Zein und Gluten. Außerdem können Proteine aus Samen gewonnen werden, z.B. aus Sojabohnen, Kattunsamen, Erdnüssen, Sonnenblumen, Raps, Kokos, Leinsamen, Sesam, Saflor, Erbsen, Bohnen und Linsen. Außerdem können die Eiweißbestandteile von Klee, Luzerne, Gras, Kartoffeln, Maniok und Yam verwendet werden. Weitere Proteinlieferanten sind Bakterien, Pilze, Algen und Hefen, z.B. Pseudomonas, Lactobazillus, Penicillium, Blaualgen, Grünalgen, Chlorella, Spirulina und Überschußhefe. Proteine, die vorzugsweise als Komponente (b) zur Herstellung der Pffropfcopolymerisate eingesetzt werden, sind Kasein, Gelatine, Knochenleim, Proteine aus Sojabohnen, Getreide, insbesondere Weizen, Mais und Erbsen. Die Proteine werden beispielsweise durch Lösen, Mahlen, Sichten und Klassieren aus den natürlichen Rohstoffen gewonnen. Um sie in eine lösliche Form zu überführen, ist in vielen Fällen ein Aufschluß durch physikalische, chemische oder enzymatische Behandlung notwendig, z.B. Hydrolyse mit Säure oder Alkalien, Fermentation mit Hefen, Bakterien oder Enzymen, Extraktionsmethoden, um Nebenbestandteile zu entfernen, Koagulieren aus Auszügen durch Hitze, Elektrolytzusatz, pH-Veränderung oder Zusatz von Fällungsmitteln. Um reine Produkte herzustellen, bietet sich beispielsweise ein fraktioniertes Lösen und Fällen sowie ein Dialysieren an.

Bei der Copolymerisation werden (a) die monoethylenisch ungesättigten Monomeren in Gegenwart von (b) den Proteinen im Gewichtsverhältnis (a):(b) von (0,5 bis 90):(99,5 bis 10), vorzugsweise (10 bis 85):(90 bis 15) eingesetzt.

Die Monomeren (a) werden in Gegenwart von Proteinen radikalisch polymerisiert. Als Radikalspender kann man sämtliche dafür bekannten Verbindungen einsetzen. Diese Initiatoren können in Wasser löslich oder auch unlöslich sein. In Wasser lösliche Initiatoren sind beispielsweise anorganische Peroxide, wie Kalium-, Natrium- und Ammoniumperoxodisulfat sowie Wasserstoffperoxid. Außerdem eignen sich als Initiatoren organische Peroxide, Hydroperoxide, Persäuren, Ketonperoxide, Perketale und Perester, z.B. Methylthylketonhydroperoxid, Cumolhydroperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, 1,1-Di(tert.-butylperoxy)cyclohexan, Di(tert.-butyl)peroxid, tert.-Butyloxyperpivalat, tert.-Butylmonoperoxy-maleat, Dicyclohexylperoxydicarbonat, Dibenzoylperoxid, Diacetylperoxid, Didecanoylperoxid sowie Mischungen von Peroxiden. Außerdem eignen sich Redoxsysteme, die außer einer Peroxyverbindung noch eine reduzierende Komponente enthalten. Geeignete reduzierende Komponenten sind beispielsweise Cer-III- und Eisen-II-salze, Natriumsulfit, Natriumhydrogensulfit, Natrium-

dithionit, Ascorbinsäure und Natriumformaldehydsulfoxylat. Die Auswahl geeigneter Initiatoren erfolgt vorzugsweise in der Weise, daß man solche Radikale bildenden Verbindungen einsetzt, die bei der jeweils gewählten Polymerisationstemperatur eine Halbwertszeit von weniger als 3 Stunden aufweisen. Falls man die Polymerisation zunächst bei niedrigerer Temperatur startet und bei höherer Temperatur zu Ende führt, so ist es zweckmäßig, mit mindestens zwei bei verschiedenen Temperaturen zerfallenden Initiatoren zu arbeiten, nämlich zunächst einen bereits bei niedrigerer Temperatur zerfallenden Initiator für den Start der Polymerisation und dann die Hauptpolymerisation mit einem Initiator zu Ende zu führen, der bei höherer Temperatur zerfällt. Durch Zusatz von Schwermetallsalzen, z.B. Kupfer-, Kobalt-, Mangan-, Eisen-, Nickel- und Chromsalzen zu peroxidischen Katalysatoren kann deren Zerfallstemperatur erniedrigt werden. Geeignete Initiatoren sind außerdem Azoverbindungen, wie 2,2'-Azobisisobutyronitril, 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid, 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid, 2,2'-Azobis-(2,4-dimethylvaleronitril) und Dimethyl-2,2'-azobisisobutyrat. Besonders bevorzugt werden Wasserstoffperoxid, Kalium-,

Ammonium- und Natriumperoxodisulfat und tert.-Butylperpivalat als Initiator bei der Pffropfpolymerisation eingesetzt. Bezogen auf die zu polymerisierenden Monomeren verwendet man 0,5 bis 10, vorzugsweise 1 bis 8 Gew.-% eines Initiators oder eines Gemisches von Polymerisationsinitiatoren. Die Einsatzmenge des Initiators kann erheblichen Einfluß auf das entstehende Pffropfpolymerisat haben.

Wenn man bei der Pffropfpolymerisation wasserunlösliche Monomere einsetzt, können Pffropfpolymerisate mit besonders vorteilhaften Eigenschaften dann erhalten werden, wenn man zuerst einen wasserlöslichen Initiator für die Hauptreaktion und anschließend zum Nachpolymerisieren und Entfernen von restlichen Monomeren aus dem Latex einen wasserunlöslichen Initiator zusetzt. Es kann jedoch auch vorteilhaft sein, einen Bruchteil der insgesamt notwendigen Initiatormenge zu Beginn der Polymerisation vorzulegen und den restlichen Teil der Initiatormenge über einen Zeitraum von 10 Minuten bis 10 Stunden, vorzugsweise 1 bis 3 Stunden, kontinuierlich oder absatzweise zuzufügen. Dieses Vorgehen ist besonders vorteilhaft bei langsam polymerisierenden Monomeren sowie zur Absenkung des Restmonomergehalts des Pffropfpolymerisats. Wenn man die Monomeren und den Initiator gleichzeitig in eine polymerisierende Mischung dosiert, so ist es vorteilhaft, die Zulaufzeit für den Initiator 10 Minuten bis 2 Stunden gegenüber der Monomerzulaufzeit länger zu wählen. So kann beispielsweise die Zeit für den Monomerzulauf 2 Stunden und für den Initiatorzulauf 3 Stunden betragen.

Die Pffropfpolymerisation kann gegebenenfalls in Gegenwart von Reglern durchgeführt werden. Geeignete Regler sind beispielsweise Mercaptoverbindungen, wie Mercaptoethanol, Mercaptopropanol, Mercaptobutanol, Mercaptoessigsäure, Mercaptopropionsäure, Butylmercaptan und Dodecylmercaptan. Als Regler eignen sich außerdem Allylverbindungen, wie Allylalkohol, Aldehyde wie Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd, n-Butyraldehyd und iso-Butyraldehyd, Ameisensäure, Ammoniumformiat, Propionsäure, Hydroxylaminsulfat und Butenole. Falls die Pffropfpolymerisation in Gegenwart von Reglern durchgeführt wird, kann man davon 0,05 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die bei der Polymerisation eingesetzten Monomeren, verwenden.

Die Polymerisation kann in wäßrigem Medium oder in einem organischen Lösemittel durchgeführt werden, in dem die Proteine zu mindestens 20 Gew.-% löslich sind. Geeignete organische Lösemittel sind beispielsweise Essigsäure, Ameisensäure, Alkohole, wie Methanol, n-Propanol, iso-Propanol, n-Butanol, tert.-Butanol, iso-Butanol, Ether, wie Tetrahydrofuran und Dioxan. Außerdem können Ketone, wie Aceton und Methylethylketon, als inertes Verdünnungsmittel bei der Pffropfpolymerisation verwendet werden. Besonders bevorzugt ist der Einsatz von Methanol, Ethanol, Isopropanol, Aceton, Tetrahydrofuran und Dioxan. Die Pffropfpolymerisation kann in Mischungen organischer Lösemittel sowie in Mischungen aus Wasser und organischen Lösemitteln, die sich in Wasser lösen, durchgeführt werden. Die Konzentration von Monomer und Protein in dem jeweils verwendeten Lösemittel beträgt 10 bis 70, vorzugsweise 15 bis 60 Gew.-%.

Die Pffropfpolymerisation wird in üblichen Vorrichtungen durchgeführt, die mit Mischorganen versehen sind, z.B. mit Rührern ausgestatteten Kolben, Kesseln, Autoklaven und zylinderförmigen Reaktoren. Die Pffropfpolymerisation kann auch in Kesselskaskaden oder in anderen miteinander verbundenen Polymerisationsvorrichtungen durchgeführt werden. Die Polymerisation kann diskontinuierlich oder kontinuierlich erfolgen. Als Polymerisationsvorrichtung eignen sich auch Kneten. Sofern wasserlösliche Monomere (a) bei der Pffropfpolymerisation eingesetzt werden, kann man die Polymerisation auch nach dem Verfahren der umgekehrten Suspensionspolymerisation oder nach dem Verfahren der Wasser-in-Öl-Emulsionspolymerisation vornehmen. Vorzugsweise erfolgt die Pffropfpolymerisation als Lösungspolymerisation und Emulsionspolymerisation. Bei Durchführung als Emulsionspolymerisation können auch Emulgatoren und Schutzkolloide in Mengen bis 5 Gew.-% zugesetzt werden. Bevorzugt wird jedoch in Abwesenheit von oberflächenaktiven Zusatzstoffen gearbeitet. Für spezielle Anwendungen kann die Fällungspolymerisation von Interesse sein. Die Polymerisation kann außer der Initiierung durch unter Polymerisationsbedingungen Radikale bildenden Verbindungen auch durch Einwirkung von UV-Strahlung oder der Einwirkung energiereicher Strahlen, z.B. α , β oder γ -Strahlen,

initiiert werden. Die Pfpfopolymerisation wird in dem Temperaturbereich von 20 bis 160, vorzugsweise 30 bis 100°C durchgeführt. Bei Temperaturen, die oberhalb des Siedepunktes des jeweils verwendeten Lösemittels liegen, wird die Pfpfopolymerisation üblicherweise in druckdicht ausgelegten Apparaturen durchgeführt. Vorzugsweise polymerisiert man unter Ausschluß von Luftsauerstoff in einer Inertgasatmosphäre, z.B. verwendet man als Inertgase Stickstoff, Argon, Helium oder Kohlendioxid. Reaktionstemperatur und Initiatormenge beeinflussen die Eigenschaften der entstehenden Pfpfopolymerisate.

Bei kleineren Polymerisationsansätzen, bei denen die Polymerisationswärme ausreichend schnell abgeführt werden kann, kann man die zu polymerisierenden Monomeren und das Protein zusammen mit mindestens einem Polymerisationsinitiator vorlegen und durch Erhitzen auf die jeweils notwendige Polymerisationstemperatur polymerisieren. Vorteilhafter ist jedoch, wenn man das Protein (b) und zunächst nur einen Teil der Monomeren (a) und des Initiators in der Polymerisationsvorrichtung vorlegt und die restlichen Monomeren (a) und den Initiator nach Maßgabe des Fortschritts der Polymerisation kontinuierlich oder absatzweise zufügt. Die Reihenfolge, gemäß der die Reaktionsteilnehmer in den Polymerisationsreaktor dosiert werden, kann beliebig variiert werden. So ist es beispielsweise möglich, eine Proteinlösung bzw. eine Dispersion eines Proteins in einem Reaktor vorzulegen, auf die erforderliche Polymerisationstemperatur zu erhitzen und die Monomeren und Initiatoren kontinuierlich oder absatzweise zuzufügen. Setzt man bei der Pfpfopolymerisation mehrere Monomere ein, so können die einzelnen Monomeren nacheinander, als Mischung oder auch aus getrennten Dosiereinrichtungen gleichzeitig in die Polymerisationszone dosiert werden. Bei größeren Polymerisationsansätzen und vorzugsweise bei wasserunlöslichen Monomeren (a) kann es vorteilhaft sein, eine Mischung aus Wasser, Lösemitteln, Reglern, Basen und den gesamten Mengen an Monomeren (a) und Proteinen (b) herzustellen und diese Mischung kontinuierlich oder absatzweise, gleichzeitig mit dem Initiator, nach Fortschritt der Polymerisation in das Polymerisationsgefäß zu dosieren. Diese Verfahrensvarianten können jedoch erhebliche Auswirkungen auf die Wirksamkeit der Pfpfopolymerisate als Schlichtemittel haben.

Ebenso kann der pH-Wert des Reaktionsmedium einen Einfluß auf die Eigenschaften des Pfpfopolymerisats haben. Die Löslichkeit der Proteine unterhalb und oberhalb des isoelektrischen Punkts kann bei der Pfpfopolymerisation ausgenutzt werden. Saure oder basische Monomere können in Form der entsprechenden Salze eingesetzt werden. Beispielsweise findet Acrylsäure als freie Säure oder als Ammonium-, Alkali- bzw. Erdalkalisalz Anwendung. Die Pfpfopolymerisation kann in dem pH-Bereich von 1 bis 14, vorzugsweise 6 bis 12 durchgeführt werden. Durch pH-Wertänderungen können die Pfpfopolymerisate beispielsweise aus Lösungen ausgefällt werden. Hiervon kann man bei der Aufarbeitung, Reinigung und Isolierung der Pfpfocopolymerisate Gebrauch machen. Es kann von Vorteil sein, 2 oder mehrere Proteine bei der Pfpfopolymerisation einzusetzen. Die Reihenfolge der dabei eingesetzten Proteine kann günstige Auswirkungen auf die Eigenschaften der entstehenden Pfpfocopolymerisate haben. In manchen Fällen ist es von Vorteil, die emulgierende Fähigkeit eines Proteins auszunutzen, indem man zuerst ein wasserunlösliches Monomer mit einem Protein emulgiert und anschließend ein weiteres Protein zufügt und das Reaktionsgemisch der Pfpfocopolymerisation unterwirft. Bei wasserunlöslichen Monomeren, z.B. n-Butylacrylat, N-Butoxymethylacrylamid, N-Isobutoxymethylmethacrylamid, 2-Ethylhexylacrylat oder Methylmethacrylat kann, in einer bevorzugten Ausführungsform, zuerst eine dreiphasige Mischung aus Monomer, Wasser und unlöslichem Protein, z.B. Kasein, hergestellt werden. Danach löst man durch Zugabe von Alkalien, z.B. Natronlauge, Kalilauge, Ammoniaklösung, Triethylamin, Alkanolamin, Morpholin oder anderen alkalisch reagierenden Stoffen, das Protein auf. Die emulgierende Wirkung des sich auflösenden Proteins ist bei dieser Verfahrensvariante besonders gut.

Werden Ammoniak, Triethylamin oder andere flüchtige Basen als Neutralisationsbasen für das Protein verwendet, so können die nach der Pfpfopolymerisation erhaltenen Filme durch Erhitzen auf 50°C bis 150°C, besonders gut im Vakuum, in eine Form überführt werden, die sich in Wasser nur dann redispersieren lassen, wenn der pH-Wert über 7 liegt. In reinem Wasser sind die so hergestellten und behandelten Filme der Pfpfocopolymeren nur noch leicht quellbar bzw. unlöslich. Durch Zugabe einer Base erzielt man jedoch eine spontane Redispersierung. Dies kann ausgenutzt werden, um die Garne mit einer wasserunempfindlichen Schutzhülle zu versehen, die sich gezielt nur im alkalischen Milieu wieder leicht entfernen läßt. Beispielsweise kann ein mit n-Butylacrylat gepfropft Kasein, das mit Ammoniaklösung neutralisiert und anschließend durch Entfernen der Lösemittel im Vakuum als Film isoliert und 10 Minuten bei 80°C im Trockenschrank gelagert wurde, gerade noch in Wasser redispersiert werden, während der Film nach 1stündiger Verweilzeit bei 80°C wasserunlöslich ist. Der Film kann dann mindestens 1 Woche unter Wasser gelagert werden, ohne seine Form zu verlieren. Nach Zugabe einiger Tropfen Natronlauge löst er sich zu einer feinteiligen Emulsion, die von der ursprünglichen Emulsion nicht zu unterscheiden ist.

Die jeweils bei der Pfpfopolymerisation eingesetzten Proteine können davor oder nach der Pfpfopolymerisation noch auf verschiedenste Weise chemisch modifiziert werden. Beispielsweise kann es von Vorteil sein, das Protein vor der Polymerisation hydrolytisch oder enzymatisch partiell abzubauen. Je nach Reaktionsbedingungen kann während der Pfpfopolymerisation ein teilweiser hydrolytischer Abbau der Proteine erfolgen.

Die Pffropfpolymerisate können im Anschluß an die Pffropfpolymerisation noch in verschiedener Weise modifiziert werden, z.B. können Pffropfpolymerisate von Alkylacrylaten auf Proteine unter Abspaltung von Alkohol verseift werden.

5 Auch können vor oder nach der radikalischen Pffropfung funktionelle Gruppen der Proteine mit reaktiven Carbonsäurederivaten, wie z.B. Carbonsäureanhydride umgesetzt werden. Beispiele für Carbonsäureanhydride sind Acetanhydrid, Bernsteinsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid.

Die so erhältlichen, mit monoethylenisch ungesättigten Monomeren gepffropften Proteine, die entweder in gelöster oder dispergierter Form vorliegen, haben K-Werte von 10 bis 200, vorzugsweise 15 bis 180 (bestimmt nach H. Fikentscher in 1 %ig in Wasser bei 25°C und pH 7). Die Pffropfcopolymerisate zeigen im geschlossenen Flaschentest einen dem Proteinanteil entsprechenden biologischen Abbau, im Eliminierungstest nach Zahn-Wellens sind sie sehr gut eliminierbar. Zur Lagerung in Gegenwart von Wasser setzt man ein handelsübliches Konservierungsmittel zu. In luftgetrocknetem Zustand sind die Pffropfpolymerisate auch ohne Konservierungsmittel stabil lagerbar.

15 Die beschriebenen Pffropfpolymerisate werden als Schlichtemittel für Stapelfaser- und Filamentgarne verwendet. Bei diesen Garnen handelt es sich um Materialien aus Cellulosefasern wie beispielsweise Baumwolle, Viskose, Leinen, Jute, Ramie; und Polyester/Cellulosefasermischungen, Polyester, Polyacrylnitril, Viskose-Rayon, Wolle, Polyester/Wollemischungen, Acetat, Triacetat und Polyamid. Die Auflage an Schlichtemittel auf den Garnen beträgt üblicherweise 0,5 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Garne. Die Pffropfpolymerisate können sowohl allein als auch zusammen mit weiteren Komponenten eingesetzt werden. Außerdem können sie in jedem beliebigen Verhältnis miteinander gemischt werden, um gezielte Eigenschaften zu erzeugen. Beispielsweise kann ein relativ weiches Pffropfpolymer aus 60 % Ethylhexylacrylat und 40 % Kasein in Form der wäßrigen Emulsion in jedem beliebigen Verhältnis mit einer wäßrigen Emulsion eines relativ spröden Pffropfpolymer aus 60 % Methylmethacrylat und 40 % Kasein gemischt werden. Durch das Mischungsverhältnis der Hart- und Weichkomponente läßt sich die gewünschte Härte der resultierenden Filme dieser Mischungen einstellen. Auf diese Weise ist es möglich, durch gezieltes Mischen zweier oder mehrerer Pffropfcopolymerer gezielte Filmeigenschaften einzustellen.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Pffropfpolymerisate zeichnen sich durch ihre gute Schlichtewirkung bei gleichzeitig hoher Filmhärte und damit geringer Neigung zum Verkleben der geschlichteten Kettfäden aus. Desweiteren zeigen sie hohe Klebkraftwerte sowie Mischungsstabilität, Lagerstabilität und neigen unter Verarbeitungsbedingungen nicht zum Gelieren. Sie zeichnen sich außerdem durch leichte Auswaschbarkeit vor der Weiterverarbeitung der Gewebe aus, die unter Verwendung der Schlichtemittel hergestellt wurden. Ein besonderer Vorteil ist die umweltschonende Entsorgung der nach dem Auswaschen im Abwasser enthaltenen Pffropfpolymeren, weil die natürlichen Anteile der Pffropfpolymeren biologisch abbaubar und die synthetischen Anteile gut eliminierbar sind.

Ein Pffropfpolymer aus beispielsweise 40 % Kasein und 60 % n-Butylacrylat ist im Zahn-Wellens-Test nach 2 Tagen bereits zu 93 % aus dem wäßrigen Überstand der Untersuchungslösung eliminiert worden.

Die K-Werte wurden nach H. Fikentscher, Cellulosechemie, Band 13, 58-64 und 71-74 (1932), bestimmt. Dabei bedeutet $K = k \cdot 10^3$. Die Messungen wurden an 1 gew.-%igen wäßrigen Lösungen der Pffropfpolymerisate bei 25°C und einem pH-Wert von 7 durchgeführt. Die Angaben in % bedeuten Gew.-%. Als Konservierungsmittel für die wäßrigen Lösungen und Dispersionen der Pffropfpolymeren wurde Proxel XL 2 in Form einer 10 %igen wäßrigen Lösung verwendet.

Beispiele

Herstellung der Pffropfpolymerisate

Pffropfpolymerisat 1

50 In einer 2 l fassenden Glasapparatur, die mit einem Ankerrührer, Zulaufeinrichtungen für Monomere, Initiatorlösungen und Natronlauge, Rückflußkühler und Stickstoffein- und -auslaß ausgestattet ist, wird eine Lösung von 150 g Knochenleim in 100 g Wasser vorgelegt und unter einer Stickstoffatmosphäre auf 80°C erwärmt. Sobald die angegebene Temperatur erreicht ist, fügt man 30 g festes Kasein und 22 g einer 5 %igen wäßrigen Natronlauge zu. Man erhält eine viskose, homogene Lösung, zu der man gleichbeginnend aus 2 Zulaufgefäßen 120 g n-Butylacrylat innerhalb von 2 Stunden und 100 g einer 4 %igen wäßrigen Natriumperoxydisulfatlösung innerhalb von 3 Stunden zutropft. Nach Beendigung der Initiatorzugabe wird das Reaktionsgemisch noch 3 Stunden bei 80°C gerührt und anschließend durch Zugabe von 300 g Wasser verdünnt. Danach fügt man 1 g des üblichen Konservierungsmittels für Kasein zu und filtriert das Reaktionsgemisch. Man erhält eine milchige Emulsion mit einem Feststoffgehalt von 32 %. Der K-Wert des Pffropfpolymerisats beträgt 16,6.

Das Pffropfpolymerisat enthält 0,12 % nicht polymerisiertes n-Butylacrylat.

Pffropfpolymerisat 2

5

In der oben beschriebenen Apparatur werden 225 g Knochenleim in 160 g Wasser durch Erhitzen auf eine Temperatur von 80°C unter einer Stickstoffatmosphäre gelöst. Zu dieser Lösung läßt man 15 g n-Butylacrylat innerhalb von 10 Minuten und gleichzeitig 30 g einer 3 %igen wäßrigen Natriumperoxodisulfatlösung innerhalb von 15 Minuten zulaufen. Nach weiteren 15 Minuten tropft man gleichzeitig 275 g einer 27 %igen wäßrigen Acrylsäurelösung innerhalb von 2 Stunden und 100 g einer 4 %igen wäßrigen Natriumperoxodisulfatlösung innerhalb von 2,5 Stunden zu. Nach Beendigung der Initiatorzugabe wird das Reaktionsgemisch noch 3 Stunden bei 80°C gerührt und anschließend mit einer Lösung von 170 g 25 %iger wäßriger Natronlauge neutralisiert und mit 1 g des handelsüblichen Konservierungsmittels versetzt. Man fügt 370 g Wasser zu und erhält eine trübe Lösung mit einem Feststoffanteil von 32 %. Der K-Wert des Pffropfpolymerisats beträgt 86, der Restmonomergehalt 0,005 %.

15

Pffropfpolymerisat 3

In der bei der Herstellung des Pffropfpolymerisats 1 beschriebenen Apparatur werden 120 g Kasein (in der Säureform vorliegend) und 500 g Wasser unter Stickstoff bei einer Temperatur von 20°C suspendiert. Man gibt dann in einer Portion 180 g n-Butylacrylat zu und rührt die Mischung 15 Minuten bei 20°C. Danach werden 32 g einer 12,5 %igen wäßrigen Natronlauge innerhalb von 15 Minuten tropfenweise zugegeben. Nach Beendigung der Natronlaugezugabe wird die Mischung noch 40 Minuten bei 20°C gerührt. Man fügt dann 100 g einer 3 %igen wäßrigen Kaliumperoxodisulfatlösung in einer Portion zu und erhöht die Temperatur des Reaktionsgemisches auf 75°C. Sobald diese Temperatur erreicht ist, dosiert man 70 g einer 3 %igen wäßrigen Kaliumperoxodisulfatlösung innerhalb von 2 Stunden zu und rührt das Reaktionsgemisch noch 4 Stunden bei 70°C nach Beendigung der Initiatorzugabe. Man fügt dann 1 g des Konservierungsmittels zu und erhält so einen weißen Latex mit einem Feststoffgehalt von 29 %. Der K-Wert des Pffropfpolymerisats beträgt 20,8. Das Polymerisat hat einen Restmonomergehalt von 0,03 % n-Butylacrylat.

20

25

30

Pffropfpolymerisat 4

In der oben beschriebenen Apparatur werden 60 g Kasein, 500 g Wasser, 75 g n-Butylacrylat und 15 g Methylacrylat bei 20°C in einer Stickstoffatmosphäre gerührt und mit 29 g einer 7 %igen wäßrigen Natronlauge neutralisiert. Die Mischung wird noch 30 Minuten bei 20°C gerührt und anschließend mit 100 g einer 3 %igen wäßrigen Kaliumperoxodisulfatlösung versetzt. Das Reaktionsgemisch wird auf eine Temperatur von 75 bis 80°C erwärmt. Bei dieser Temperatur fügt man 70 g einer 3 %igen wäßrigen Kaliumperoxodisulfatlösung innerhalb von 2 Stunden zu und verfährt im übrigen wie bei der Herstellung des Pffropfpolymerisats 3 beschrieben. Man erhält eine Emulsion mit einem Feststoffgehalt von 17,5 %. Das Pffropfpolymerisat hat einen K-Wert von 19,7.

35

40

Pffropfpolymerisat 5 und 6

Diese Pffropfpolymerisate werden mit den in der folgenden Tabelle angegebenen Einsatzstoffen nach der für die Herstellung des Pffropfpolymerisats 3 gegebenen Vorschrift hergestellt.

45

50

55

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55

Tabelle

Propfpoly- merisat	Protein [g] isoliert aus	Wasser [g]	n-Butylacrylat [g]	12,5 %ige Natron- lauge [g]	3 %ige KPS [g]	3 %ige KPS [g]	t-BPP [g]	K-Wert
5	120 Weizen	550	180	32	100	70	1	18,3
6	120 Soja	500	180	40	100	70	1	21,5

KPS = wäßrige Kaliumperoxodisulfatlösung
t-BPP = tert.-Butylperpivalat, 75 %ig in Aliphaten

Pfropfpolymerisat 7

In der für die Herstellung des Pfropfpolymerisats 1 beschriebenen Apparatur werden 200 g Knochenleim in 140 g Wasser bei 80°C unter einer Stickstoffatmosphäre gelöst. Man tropft dann zu der entstandenen Lösung 260 g einer 23 %igen wäßrigen Acrylsäurelösung innerhalb von 2 Stunden und gleichzeitig 100 g einer 4 %igen wäßrigen Natriumperoxodisulfatlösung innerhalb von 3 Stunden zu. Nach Beendigung der Initiatorzugabe wird das Reaktionsgemisch noch 1 Stunde bei 80°C gerührt, abgekühlt und durch Zusatz von 170 g einer 20 %igen wäßrigen Natronlauge neutralisiert. Die Polymerlösung hat einen Feststoffgehalt von 31 %. Das Pfropfpolymerisat hat einen K-Wert von 79,4.

Pfropfpolymerisat 8

Wie bei der Herstellung des Pfropfpolymerisats 3 angegebenen, werden 120 g Kasein in 500 g Wasser aufgeschlämmt und mit 30 g n-Butylacrylat versetzt. Nach Zugabe von 8 g 50 %iger wäßriger Natronlauge und intensiven Emulgierens wird die Polymerisation durch Zugabe von 100 g 3 %iger wäßriger Kaliumperoxodisulfatlösung gestartet und durch kontinuierliche Zugabe von 60 g 3 %iger Kaliumperoxodisulfatlösung zu Ende geführt. Die restlichen Monomeranteile werden durch Zugabe von 0,5 g tert.-Butylperpivalat weitgehend entfernt. Man erhält eine 18 gew.-%ige trübe Lösung des Pfropfpolymerisats mit einem K-Wert von 26,2. Der Restgehalt an n-Butylacrylat beträgt 0,08 %.

Pfropfpolymerisat 9

In der für die Herstellung des Pfropfpolymerisats 1 verwendeten Apparatur werden 150 g Knochenleim und 100 g Wasser unter einer Stickstoffatmosphäre gerührt und auf eine Temperatur von 85°C erwärmt. Zu der entstehenden Lösung läßt man eine Mischung aus 75 g Acrylsäure und 75 g n-Butylacrylat innerhalb von 2 Stunden und gleichzeitig damit 100 g einer 4 %igen wäßrigen Natriumperoxodisulfatlösung innerhalb von 3 Stunden zulaufen. Nach Beendigung der Initiatorzugabe wird das Reaktionsgemisch noch 2 Stunden bei 80°C gerührt und anschließend durch Zugabe von 170 g einer 25 %igen wäßrigen Natronlauge neutralisiert. Man fügt 500 g Wasser und 1 g eines handelsüblichen Konservierungsmittel zu und erhält so einen 27 %igen Latex. Der K-Wert des Polymerisats beträgt 92. Das Pfropfpolymerisat hat einen Restgehalt an n-Butylacrylat von 0,03 %.

Pfropfpolymerisat 10

In der bei der Herstellung des Pfropfpolymerisats 1 beschriebenen Apparatur werden 120 g Kasein in 400 g Wasser aufgeschlämmt und mit 8 g 50 %iger wäßriger Natronlauge versetzt. Zu der entstehenden wäßrigen Lösung fügt man innerhalb von 10 Minuten 30 g Acrylsäure und dann tropfenweise so viel 10 %ige wäßrige Natronlauge, bis sich der entstandene Niederschlag wieder gelöst hat. Man fügt dann 100 g einer 4 %igen wäßrigen Kaliumperoxodisulfatlösung zu und erhitzt das Reaktionsgemisch unter einer Stickstoffatmosphäre auf 70°C. Die Polymerisationszeit beträgt 3 Stunden. Danach wird das Reaktionsgemisch verdünnt. Man erhält eine wäßrige Polymerlösung mit einem Feststoffgehalt von 18 %. Das Pfropfpolymerisat hat einen K-Wert von 28,9.

Pfropfpolymerisat 11

In der bei der Herstellung des Pfropfpolymerisats 1 beschriebenen Apparatur werden 120 g Kasein in 450 g Wasser bei einer Temperatur von 20°C aufgeschlämmt. Dann gibt man unter einer Stickstoffatmosphäre 40 g Methylmethacrylat und eine Lösung aus 26 g Acrylsäure und 29 g 50 %iger wäßriger Natronlauge in 50 g Wasser jeweils in einer Portion zu und neutralisiert die entstehende Mischung durch hinzufügen von 32 g 12,5 %iger wäßriger Natronlauge innerhalb von 10 Minuten unter intensivem Rühren. Nach Zugabe von 100 g 3 %iger wäßriger Kaliumperoxodisulfatlösung wird das Reaktionsgemisch auf eine Temperatur von 75 bis 80°C erwärmt und bei Erreichen dieser Temperatur innerhalb von 2 Stunden mit 100 g einer 2 %igen wäßrigen Kaliumperoxodisulfatlösung versetzt. Nach Beendigung der Initiatorzugabe wird das Reaktionsgemisch noch 4 Stunden bei 80°C gerührt. Man erhält einen Latex mit einem Feststoffanteil von 19 %. Das Pfropfpolymerisat hat einen K-Wert von 37,7 und enthält 0,002 % nichtpolymerisiertes Methylmethacrylat.

Pfropfpolymerisat 12

In der für die Herstellung des Pfropfpolymerisats 1 verwendeten Apparatur werden 120 g Kasein in 600 g Wasser bei einer Temperatur von 20°C suspendiert und auf einmal mit 80 g N-(n-Butoxymethyl)-acrylamid versetzt. Nach Zugabe von 32 g 12,5 %iger wäßriger Natronlauge entsteht nach 40 minütigem Rühren eine feinteilige Emulsion. Man versetzt sie mit 100 g einer 3 %igen wäßrigen Kaliumperoxodisulfatlösung, erwärmt die Mischung auf 80°C und tropft bei dieser Temperatur 100 g einer 2 %igen wäßrigen Kaliumperoxodisulfatlösung innerhalb von 2 Stunden zu. Die Emulsion wird nach Beendigung der Initiatorzugabe noch 4 Stunden bei 75°C gerührt, mit 300 g Wasser verdünnt und mit 1 g des Konservierungsmittel versetzt. Sie hat einen Feststoffgehalt von 20 %. Der K-Wert des Pfropfpolymerisats beträgt 45,6.

Pfropfpolymerisat 13

Beispiel 12 wird mit der einzigen Ausnahme wiederholt, daß man anstelle von N-(n-Butoxymethyl)-acrylamid jetzt N-(Isobutoxymethyl)-acrylamid einsetzt. Der K-Wert des Pfropfpolymerisats beträgt in diesem Fall 44,8.

Pfropfpolymerisat 14

In der bei der Herstellung des Pfropfpolymerisats 1 beschriebenen Apparatur werden 140 g Wasser vorgelegt und auf 85°C erhitzt. Bei dieser Temperatur trägt man dann 200 g Gelatine portionsweise ein und rührt die Mischung solange, bis man eine klare Lösung erhält. Dann tropft man gleichzeitig aus 2 Dosiergefäßen 50 g einer 4 %igen wäßrigen Natriumperoxodisulfatlösung und eine Lösung von 60 g Methacrylsäure in 320 g Wasser jeweils innerhalb von 2 Stunden zu und rührt danach das Reaktionsgemisch noch 2 Stunden bei 85°C. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch durch Zusatz von 56 g 50 %iger wäßriger Natronlauge neutralisiert. Die Polymerlösung besitzt einen Feststoffgehalt von 31 %. Der K-Wert des Pfropfpolymerisats beträgt 96.

Pfropfpolymerisat 15

a) Herstellung der Weichkomponente

In der bei der Herstellung des Pfropfpolymerisats 1 beschriebenen Apparatur werden 120 g Kasein, 500 g Wasser und 180 g Ethylhexylacrylat unter einer Stickstoffatmosphäre bei einer Temperatur von 20°C innig gemischt. Nach Zugabe von 8 g 50 %iger wäßriger Natronlauge löst sich das Kasein auf. Man erhält dabei eine feinteilige, glatte Emulsion, die 40 Minuten bei 20°C gerührt wird. Man fügt dann 25 g einer 13 %igen wäßrigen Natriumperoxodisulfatlösung zu und erhitzt das Reaktionsgemisch auf 75°C. Sobald diese Temperatur erreicht ist, werden weitere 25 g 13 %iger wäßriger Natriumperoxodisulfatlösung innerhalb von 2 Stunden zutropft. Das Reaktionsgemisch wird nach Beendigung der Initiatorzugabe noch 2 Stunden bei 75°C gerührt, mit 1 g 75 %igem tert.-Butylperpivalat, das in einer Portion zugegeben wird, versetzt und weitere 2 Stunden bei 75°C gerührt. Der Feststoffgehalt der Emulsion wird durch Zugabe von Wasser auf 25 % eingestellt. Das Pfropfpolymerisat hat einen K-Wert von 21,4. Der Restgehalt an nichtpolymerisiertem Ethylhexylacrylat beträgt 0,1 %.

b) Herstellung der Hartkomponente

Man verfährt wie unter a) angegeben, verwendet jedoch anstelle von Ethylhexylacrylat als Monomer 180 g Methylmethacrylat. Unter identischen Verfahrensbedingungen erhält man einen Latex, dessen Feststoffgehalt auf 25 % eingestellt wird. Das Pfropfpolymerisat hat einen K-Wert von 18,3. Der Restgehalt an nichtpolymerisiertem Methylmethacrylat beträgt 0,012 %.

Die gemäß a) und b) erhaltenen Latices werden so gemischt, daß die entstehende Mischung 70 % des Latex gemäß a) und 30 % des Latex gemäß b) enthält. Die Mischung wird anschließend mit 1 g des Konservierungsmittels versetzt. Sie ist wochenlang stabil.

Anwendungstechnische Eigenschaften der Pfropfpolymerisate

Die oben beschriebenen Pfropfpolymerisate 1 bis 15 werden als Schlichtemittel für Stapelfaser- und Filamentgarne verwendet. Zur Beurteilung der anwendungstechnischen Eigenschaften der Pfropfpolymerisate

te wurden A) die Filmeigenschaften und B) als Maß für die Schlichtewirkung die Pilling-Werte sowie die Pseudokettfadenbruch-Werte ermittelt.

5 A) Bestimmung der Filmeigenschaften mittels der Pendelhärte

Zur Ermittlung der Filmeigenschaften wurde die Filmhärte der Filme geprüft. Die Prüfung erfolgte auf dem Pendelgerät nach König (DIN 53 157).

10 Zur Herstellung der Filme wurden aus den oben beschriebenen Pffropfpolymeren 1 bis 15 2 mm dicke Filme hergestellt. Anschließend wurden die Filme für die Dauer von 3 Stunden bei 80°C getrocknet und danach 24 Stunden bei 65 % bzw. 80 % relativer Feuchtigkeit und 20°C gehalten. Anschließend wird auf dem Pendelgerät gemäß der Vorschrift geprüft.

15 B) Bestimmung der Schlichtewirkung

Die Prüfung der Schlichtewirkung erfolgt auf dem Reutlinger Webtester, der die Belastung der Kettgarne beim Webvorgang simuliert, indem geschlichtete Garne unter einer bestimmten Spannung mittels Metallstiften wiederholt mechanisch beansprucht werden (J. Trauter u. R. Vialon, Textil Praxis International 1985, 1201). Die Anzahl dieser Beanspruchungen (Tourenzahl), bei der eine bestimmte Schädigung des Garns festzustellen ist, stellt ein Maß für die Qualität des Schlichtemittels dar.

Als Kriterium für die Schlichtewirkung dienen

a) die Pilling-Werte (der Pilling-Wert ist die Tourenzahl, bei der die Bildung eines Knötchens am sechsten Garn zu beobachten ist.) und

25 b) die Pseudo-Kettfadenbruch-Werte (der Pseudo-Kettfadenbruch-Wert ist die Tourenzahl, bei dem das sechste Garn erschläfft.).

Hohe Pilling- und Pseudo-Kettfadenbruch-Werte bedeuten eine gute Schlichtewirkung.

Zur Bestimmung der Schlichtewirkung wurden Garne aus Baumwolle mit 8 %igen wäßrigen Flotten, sowie Garne aus Polyester/Baumwolle im Gewichtsverhältnis 65/35 mit 14 %igen wäßrigen Flotten der jeweils im folgenden angegebenen Pffropfpolymeren bei Raumtemperatur geschlichtet.

30 Zur Bestimmung der Schlichtewirkung der Pffropfpolymeren in Mischung mit Stärke (Hydroxypropyl-Kartoffelstärke) wurde Baumwolle bei Raumtemperatur mit 11 %igen wäßrigen Flotten (67 % Stärke/33 % Pffropfpolymer) geschlichtet.

Die Schlichtung wurde auf einer Laborschlichtemaschine (DE-C-2 714 897) durchgeführt. Anschließend wurden die geschlichteten Garne für die Dauer von 24 Stunden bei 68 % relativer Feuchtigkeit und 20°C gehalten.

Die Beispiele zeigen die Ergebnisse der Prüfungen (Filmeigenschaften und Schlichtewirkung). Die erfindungsgemäß zu verwendenden Pffropfpolymerisate 1 bis 15 sind zähelastisch und homogen und zeigen bezüglich der Schlichtewirkung gute Pilling- und Pseudo-Kettfadenbruch-Werte.

40

45

50

55

Pendelhärten von Pfropfpolymerisaten

Beispiele 1 bis 11

5

	Beispiel	Schlichtemittel	Pendelhärte	
			65 %	80 % relative Luftfeuchte
10	1	Pfropfpolymerisat 1	45	9
	2	Pfropfpolymerisat 9	45	9
		Knochenleim (Vergleich)	119	8
15	3	Pfropfpolymerisat 3	44	13
	4	Pfropfpolymerisat 8	79	30
	5	Pfropfpolymerisat 10	15	7
	6	Pfropfpolymerisat 11	14	8
	7	Pfropfpolymerisat 12	36	12
20	8	Pfropfpolymerisat 13	46	17
	9	Pfropfpolymerisat 15	42	11
		Kasein (Vergleich)	109	42
25	10	Pfropfpolymerisat 5	18	5
		Weizenkleber (Vergleich)	*	*
	11	Pfropfpolymerisat 14	25	7
30		Gelatine (Vergleich)	161	34

* Die Filme waren derart spröde, daß sie beim Trocknen von der Unterlage abplatzten und daher die Pendelhärte nicht gemessen werden konnte.

35

Erfahrungsgemäß weisen gut wirksame Schlichtemittel Pendelhärten von 10 bis 80 bei 65 % relativer Luftfeuchte und 5 bis 30 bei 80 % relativer Luftfeuchte auf. Durch Pfropfung werden die spröden und zu harten Proteine, mit Pendelhärte über 80 bzw. 30, derart modifiziert, daß anwendungstechnisch gute Filme entstehen.

40 Schlichtewirkung von Pfropfpolymerisaten:

Beispiele 12 bis 17

Anwendungstechnische Eigenschaften der Pfropfpolymerisate 1 bis 6 auf Polyester/Baumwolle. Die Schlichteaufgabe auf den Garnen betrug 15 %.

50

55

			Schlichtewirkung	
	Beispiel	Schlichtemittel	Pilling	Pseudo-Kettfadenbruch
5				
	12	Pfropfpolymerisat 1	317	1657
	13	Pfropfpolymerisat 2	280	828
		Knochenleim (Vergleich)	< 100	224
10				
	14	Pfropfpolymerisat 3	710	2481
	15	Pfropfpolymerisat 4	298	1878
		Kasein (Vergleich)	207	303
15				
	16	Pfropfpolymerisat 5	407	1735
		Weizenkleber (Vergleich)	< 100	253
	17	Pfropfpolymerisat 6	1071	2148
20		Knochenleim (Vergleich)	< 100	172

Beispiele 18 bis 21

25 Anwendungstechnische Eigenschaften der Pfropfcopolymerisate 1, 2, 5 und 6 auf Baumwolle. Die Schlichteaufgabe auf den Garnen betrug 10 %.

			Schlichtewirkung	
	Beispiel	Schlichtemittel	Pilling	Pseudo-Kettfadenbruch
30				
	18	Pfropfpolymerisat 1	340	1176
	19	Pfropfpolymerisat 2	465	1021
		Knochenleim (Vergleich)	< 100	412
35				
	20	Pfropfpolymerisat 5	167	493
		Weizenkleber (Vergleich)	< 100	167
40				
	21	Pfropfpolymerisat 6	233	570
		Sojaprotein (Vergleich)	< 100	182

Beispiel 22 und 23

45 Anwendungstechnische Eigenschaften der Pfropfpolymerisate 2 und 7 in Abmischung mit Stärke (67 % Hydroxypropyl-Kartoffelstärke mit 33 % Pfropfpolymerisat bzw. als Vergleich mit 33 % Knochenleim) auf Baumwolle. Die Schlichteaufgabe auf den Garnen betrug 15 %.

50			Schlichtewirkung	
	Beispiel	Schlichtemittel	Pilling	Pseudo-Kettfadenbruch
	22	Pfropfpolymerisat 2	283	602
55	23	Pfropfpolymerisat 7	382	680
		Knochenleim (Vergleich)	173	377

Wie aus den Beispielen 1 bis 23 zu entnehmen ist, kann man Proteine durch radikalische Pfropfung mit

ethylenisch ungesättigten Monomeren derart modifizieren, daß ihre Eigenschaften als Textilschlichte erheblich verbessert werden.

5

Patentansprüche

1. Verwendung von wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren gepfropften Proteinen, die erhältlich sind durch radikalisch initiierte Polymerisation von
 - (a) monoethylenisch ungesättigten Monomeren in Gegenwart von
 - (b) Proteinen
 im Gewichtsverhältnis (a):(b) von (0,5 bis 90):(99,5 bis 10) als Schlichtemittel für Stapelfaser- und Filamentgarne.
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die gepfropften Proteine erhältlich sind durch radikalisch initiierte Polymerisation von
 - (a) Monomeren aus der Gruppe von monoethylenisch ungesättigten C₃- bis C₅-Carbonsäuren, deren Estern, Amiden, Nitrilen, Vinylestern gesättigter C₂- bis C₄-Carbonsäuren, Styrol und Mischungen der genannten Monomeren in Gegenwart von
 - (b) Kasein, Gelatine, Knochenleim und/oder Proteinen aus Soja, Getreide, Mais und Erbsen.
3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die gepfropften Proteine erhältlich sind durch radikalisch initiierte Polymerisation von
 - (a) Acrylsäure, Methacrylsäure, Estern aus Acrylsäure oder Methacrylsäure und einwertigen C₁- bis C₈-Alkoholen sowie N-(C₁- bis C₄-Alkyloxymethyl)acrylamid und N-(C₁- bis C₄-Alkyloxymethyl)methacrylamid
 - in Wasser in Gegenwart von
 - (b) Kasein.

30

Claims

1. The use of a water-soluble or water-dispersible grafted protein obtainable by free-radically initiated polymerization of
 - (a) a monoethylenically unsaturated monomer in the presence of
 - (b) a protein
 in a weight ratio (a):(b) of (0.5-90):(99.5-10) as a sizing agent for staple fiber and filament yarns.
2. A use as claimed in claim 1, wherefor the grafted protein is obtainable by free-radically initiated polymerization of
 - (a) a monomer selected from the group consisting of monoethylenically unsaturated C₃-C₅-carboxylic acids, esters, amides and nitriles, vinyl esters of saturated C₂-C₄-carboxylic acids, styrene and mixtures thereof in the presence of
 - (b) casein, gelatin, bone glue or a protein from soybeans, cereals, corn or peas.
3. A use as claimed in claim 1 or 2, wherein the grafted protein is obtainable by free-radically initiated polymerization of
 - (a) acrylic acid, methacrylic acid, an ester of acrylic or methacrylic acid with a monohydric C₁-C₈-alcohol, an N-(C₁-C₄-alkyloxymethyl)acrylamide or an N-(C₁-C₄-alkyloxymethyl)methacrylamide
 - in water in the presence of
 - (b) casein.

55

Revendications

1. Utilisation de protéines greffées solubles ou dispersables dans l'eau, qui sont obtenues par polymérisation avec amorçage radicalaire de

- (a) monomères à insaturation monoéthylénique
 en présence de
 (b) protéines,
 5 dans un rapport pondéral (a):(b) (0,5-90):(99,5-10), comme agents d'encollage pour des fils de fibres
 coupées ou de filaments continus.
2. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée en ce que les protéines greffées sont obtenues par po-
 lymérisation avec amorçage radicalaire de
 10 (a) monomères du groupe des acides carboxyliques en C₃-C₅ à insaturation monoéthylénique, de leurs
 esters, amides et nitriles, des esters vinyliques d'acides carboxyliques en C₂-C₄ saturés, du styrène
 et de mélanges de ces monomères, en présence de
 (b) caséine, gélatine, colle d'os et/ou protéines de soja, de blé, de maïs et de pois.
- 15 3. Utilisation selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que les protéines greffées sont obtenues par
 polymérisation avec amorçage radicalaire de
 (a) acide acrylique, acide méthacrylique, acrylates ou méthacrylates de monoalcools en C₁-C₈, ainsi
 que de N-[Calkyl en C₁-C₄]oxyméthyllacrylamide et de N-[(alkyl en C₁-C₄)oxyméthyllméthacrylamide
 dans de l'eau en présence de
 20 (b) caséine.

25

30

35

40

45

50

55