(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer: **0 469 387 A1**

(12) # EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **91111913.9**

(22) Anmeldetag: **17.07.91**

(51) Int. Cl.5: **D06M 13/288**, D06M 15/432, D06M 13/192

(30) Priorität: **03.08.90 DE 4024663**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: **05.02.92 Patentblatt 92/06**

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

(71) Anmelder: **Pfersee Chemie GmbH**
Rehlinger Str. 1 Postfach 1153
W-8901 Langweid am Lech(DE)

(72) Erfinder: **Dermeik, Salman, Dr.**
Droste-Hülshoff-Strasse 9
W-8900 Augsburg(DE)

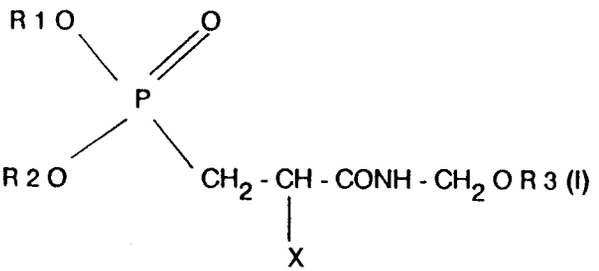
(54) **Zusammensetzungen mit Phosphonverbindungen und organischen Säuren als Flammschutzmittel.**

(57) Die Permanenz der Flammfestausrüstung von Fasermaterialien, insbesondere solchen auf Cellulosebasis, wird verbessert, wenn man eine Phosphonverbindung, welche eine N-Methylolgruppe enthält, zusammen mit einer organischen Carbonsäure als Ausrüstungsmittel verwendet. Insbesondere bei Verwendung von Oxalsäure als Carbonsäure kann das ausgerüstete Fasermaterial längere Zeit in feuchter Umgebung gelagert werden, ohne daß eine Zwischenwäsche erforderlich ist. Die Hydrolyseneigung der Ausrüstung in feuchter Atmosphäre wird verringert bei Verwendung der organischen Carbonsäure an Stelle von Mineralsäure.

EP 0 469 387 A1

Die vorliegende Erfindung betrifft eine wäßrige Zusammensetzung, enthaltend mindestens folgende Komponenten

a) eine Phosphonverbindung der Formel I



worin

R 1 und R 2 unabhängig voneinander für einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Phenylrest stehen, der ggf. ein oder mehrere Halogenatome als Substituenten enthalten kann, oder worin R 1 und R 2 zusammen eine Alkylenbrücke mit maximal 4 Kohlenstoffatomen darstellen, die gegebenenfalls durch ein oder mehrere Halogenatome substituiert sein kann,

X für H oder CH_3 steht,

und worin R^3 für Wasserstoff, einen Allylrest oder einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht,

b) eine Säure.

Sie betrifft ferner ein Verfahren zur Flammfestausrüstung von Fasermaterial unter Verwendung solcher Zusammensetzungen.

Zusammensetzungen der oben genannten Art sind aus der **GB-PS 11 39 380** bekannt.

Eine seit langem bekannte Methode, Fasermaterialien, insbesondere textile Fasermaterialien, welche aus Cellulosefasern bestehen oder Cellulosefasern enthalten, flammfest auszurüsten, besteht darin, auf die Materialien bestimmte Phosphonverbindungen aufzubringen. Dies ist beispielsweise in der DE-OS 1469281 beschrieben.

Es hat sich gezeigt, daß die Permanenz der Flammfestausrüstung, d.h. die verbleibende Effektivität des Flammschutzes nach Waschprozessen insbesondere auf cellulosischen Materialien verbessert werden kann, wenn man Phosphonverbindungen in Kombination mit Säuren auf die Cellulosematerialien aufbringt, die Materialien dann trocknet und anschließend einer thermischen Behandlung bei mehr als 100 ° C unterwirft. Dies beschreibt die **GB-PS 11 39 380**.

Gemäß der Lehre dieser Schrift werden hierzu die Phosphonverbindungen zusammen mit starken Mineralsäuren wie Phosphorsäure, Schwefelsäure oder Salzsäure eingesetzt, oder zusammen mit Verbindungen, die, ggfs. bei erhöhter Temperatur bzw. aufgrund von Reaktion mit Wasser, solche Säuren bilden. Beispiele hierfür sind NH_4Cl, PCl_3, PCl_5, $POCl_3$, SO_2Cl_2. Man kann annehmen, daß im Fall von (bevorzugt verwendeten) Phosphonverbindungen, welche N-Methylolgruppen enthalten, die Säure die Veretherung dieser N-Methylolgruppen mit den OH-Gruppen der Cellulose katalysiert, und daß die Permanenz der Flammfestausrüstung durch die chemische Bindung der Phosphonverbindung an die Cellulose bewirkt wird.

Nun hat sich jedoch gezeigt, daß die Arbeitsweise gemäß GB-PS 11 39 380 zwar eine Reihe von Vorteilen gegenüber anderen Möglichkeiten der Flammfestausrüstung von Cellulose mit sich bringt, daß jedoch auch einige Nachteile resultieren.

Zum einen wurde gefunden, daß die Effektivität (flammhemmende Wirkung) der Ausrüstung etwas abnimmt, wenn das Textilmaterial Haushaltswäschen unterzogen und zwischen diesen Wäschen längere Zeit nicht gewaschen wird. Die Effektivität nimmt aber auch dann ab, wenn das Textilmaterial längere Zeit in feuchter Umgebung gelagert wird. Gleichzeitig findet man eine Abnahme des "Gewebe-pH-Werts" bei längerer Lagerung. Unter "Gewebe-pH-Wert" ist der pH-Wert zu verstehen, den eine wäßrige Lösung aufweist, die man erhält, wenn man das Gewebe mit Wasser extrahiert (die Methode wird unten beschrieben). Die Abnahme der Effektivität der Flammfestausrüstung läßt sich über die Bestimmung des Brennverhaltens nach DIN 54 336 verfolgen. Es wurde ferner gefunden, daß bei gemäß GB-PS 11 39 380 ausgerüsteten Cellulosematerialien die Abnahme der Effektivität der Flammfestausrüstung Hand in Hand geht mit einer Abnahme des Phosporgehalts auf der Ware. Falls zusätzlich Stickstoffverbindungen wie z.B. Melaminderivate zusammen mit Phosphonverbindungen eingesetzt worden waren, findet man auch eine Abnahme des N-Gehalts auf der Ware nach längerer Lagerung in feuchter Umgebung oder nach Haushaltswäschen.

Die genannten Befunde könnten ihre Erklärung darin finden, daß die starke Mineralsäure nicht nur - wie oben beschrieben - die Veretherung von N-Methylolgruppen mit cellulosischen OH-Gruppen katalysiert, sondern auch die Ether-Rückspaltung (Hydrolyse), wodurch Produkte entstehen, die bei Haushaltswäschen ausgewaschen werden. Obwohl beim Verfahren gemäß GB-PS 11 39 380 nach der Kondensation (Veretherung bei thermischer Behandlung) eine Nachwäsche (z.B. mit Sodalösung) erfolgt, um freie Säure zu entfernen, bildet sich bei Lagerung der Ware in feuchter Umgebung oder bei Haushaltswäschen Säure zurück. Die so erneut entstehende Säure katalysiert die Hydrolyse des Ethers aus N-Methylolphosphonverbindung und Cellulose, wodurch die Ausrüstungsprodukte wieder auswaschbar werden. Die Folge ist eine Abnahme der Effektivität der Flammfestausrüstung. Aus den genannten Gründen ist es bei gemäß GB-PS 11 39 380 ausgerüsteter Ware angebracht bzw. sogar nötig, die Ware während der Lagerung in gewissen Zeitabständen zu waschen, um die zwischenzeitlich erneut gebildete Säure zu entfernen.

Die Verwendung von Phosphorsäure zusammen mit einer N-Methylolphosphonverbindung, wie sie gemäß GB-PS 11 39 380 unter anderem empfohlen wird, führt außerdem dazu, daß die optimale Temperatur (Kondensationstemperatur) für die Nachbehandlung der ausgerüsteten Ware bei etwa 150 ° C liegt. Nun hat sich herausgestellt, daß eine höhere Kondensationstemperatur, z.B. 170 bis 180 ° C zwar zu einer noch besseren Fixierung der Flammfestausrüstung (N-Methylolphosphonverbindung) auf dem Gewebe führt, daß aber bei Anwendung von Phosphorsäure hierbei die Gefahr resultiert, daß das (cellulosische) Gewebe geschädigt wird (Verschlechterung der textilen Daten).

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, wäßrige Zusammensetzungen zur Verfügung zu stellen, welche eine effektive Flammfestausrüstung von Fasermaterialien, insbesondere Cellulosefasern enthaltenden Materialien ermöglichen. Diese Zusammensetzungen sollten eine verbesserte Permanenz der Flammfestausrüstung nach Lagerung in feuchter Umgebung bewirken als die mit bekannten Zusammensetzungen erzielten Ausrüstungseffekte. Gleichzeitig sollten die Zusammensetzungen es ermöglichen, daß die damit ausgerüsteten Fasermaterialien auch nach längerer Lagerung überhaupt nicht mehr oder nur in längeren Zeitabständen einer Zwischenwäsche unterzogen werden müssen, als dies bei bekannten Ausrüstungsprodukten der Fall ist.

Die Aufgabe wurde gelöst durch wäßrige Zusammensetzungen gemäß Oberbegriff von Patentanspruch 1, die dadurch gekennzeichet sind, daß die Säure (Komponente b)) eine aliphatische oder cycloaliphatische, gesättigte oder olefinisch ungesättigte ein- oder mehrwertige Carbonsäure oder ein Gemisch solcher Säuren ist.

Bevorzugte Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen gehen aus den Unteransprüchen hervor.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen weisen unter anderem folgende Vorteile auf:

1. Die Fixierung der als Flammschutz wirkenden Phosphonverbindung auf dem Fasermaterial kann bei höheren Temperaturen, z.B. bis zu 180 ° C, erfolgen (und ist dadurch effektiver) als bei dem Verfahren gemäß GB-PS 11 39 380 unter Verwendung von z.B. Phosphorsäure. Bei Verwendung von Phosphorsäure können Temperaturen von 170 bis 180 ° C zur Schädigung des Fasermaterials (textile Daten und Gewebevergilbung) führen.

2. Die Permanenz der Flammfestausrüstung ist bei Verwendung erfindungsgemäßer Zusammensetzungen besser als im Fall der Verwendung von Zusammensetzungen gemäß GB-PS 11 39 380. Diese bessere Permanenz zeigt sich in einem verbesserten Brennverhalten der ausgerüsteten Fasermaterialien sowie in einer geringeren Abnahme des Phosphorgehalts und pH-Werts des Fasermaterials sowohl nach Waschprozessen als auch nach Lagerung in feuchter Umgebung. Im Fall der - bevorzugten - Mitverwendung von Melaminderivaten (siehe Patentanspruch 5) nimmt auch der Stickstoffgehalt auf dem Fasermaterial nach Wäsche bzw. Lagerung weniger stark ab, als im Fall der Verwendung von Säuren gemäß GB-PS 11 39 380. Diese Befunde dürften damit zusammenhängen, daß im Fall erfindungsgemäßer Zusammensetzungen die Hydrolyse nach Lagerung in feuchter Umgebung weniger stark ausgeprägt ist (Hydrolyse der Bindungen zwischen Phosphonverbindung und Cellulose).

3. Die Menge an Phosphorverbindungen und Stickstoffverbindungen, welche nach Wäsche der Ware in das Abwasser gelangt, ist geringer als im Fall der Ausrüstung gemäß GB-PS 11 39 380, und zwar aus folgendem Grund:

Die Fixierung der Phosphonverbindung sowie der Stickstoffverbindung (z..B. in Form zusätzlich verwendeter Melaminderivate) auf dem Fasermaterial ist besser, die Hydrolysetendenz ist abgeschwächt. Natürlich ist der Unterschied im Phosphorgehalt des Abwassers noch deutlicher,wenn man beim Verfahren der GB-PS Phosphorsäure oder eine andere Phosphorverbindung wie ein Phosphor(-oxy-)halogenid einsetzt.

4. Zwar ist auch im Fall erfindungsgemäßer Zusammensetzungen nach der Fixierung der Phosphonverbindung auf dem Fasermaterial (Behandlung bei erhöhter Temperatur, z.B. bis zu 180 ° C) eine Wäsche

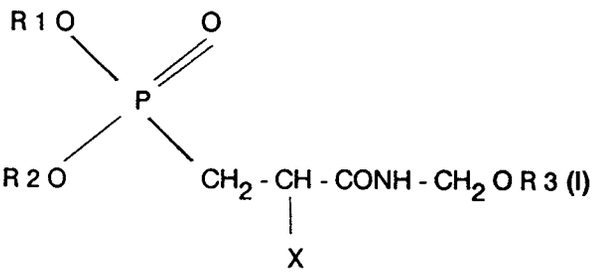
mit einer alkalischen Lösung oder Dispersion angezeigt, um die freie Säure zu entfernen. Ein großer Vorteil liegt jedoch darin, daß nach Lagerung der ausgerüsteten Ware im Gegensatz zu bekannten Ausrüstungsprozessen eine regelmäßige Wäsche entweder ganz entfallen kann oder nur in wesentlich längeren Zeitabständen erfolgen muß. Die Ursache hierfür dürfte darin liegen, daß bei Lagerung weniger freie Säure nachgebildet wird. Dies wird erhärtet durch den Befund, daß bei Cellulosematerial, das mit erfindungsgemäßen Zusammensetzungen ausgerüstet ist, nach Wäsche und Lagerung ein höherer (weniger saurer) "Gewebe-pH-Wert" gefunden wird als bei mit bekannten Zusammensetzungen ausgerüsteter Ware. Bei mittels Verfahren nach dem Stand der Technik ausgerüsteter Ware müssen die nachgebildeten Anteile an freier Säure öfter ausgewaschen werden, damit sie nicht die Hydrolyse der Phosphonverbindung-Cellulose-ether katalysieren.

5. Werden neben Phosphonverbindungen noch Stickstoffverbindungen wie Melaminderivate verwendet, so ist auch deren Fixierung auf dem Fasermaterial permanenter (erkennbar über geringere Abnahme des Stickstoffgehalts auf dem Fasermaterial nach Lagerung bzw. Wäsche) als im Fall von Zusammensetzungen, die aus dem Stand der Technik, z.B. aus der GB-PS 11 39 380 bekannt sind.

Die bessere Fixierung bzw. Permanenz der Melaminderivate bringt einerseits eine weitere Erhöhung der Effektivität der Flammfestausrüstung mit sich, andererseits werden durch besser fixierte Melaminderivate die Knitterfesteigenschaften der Celluloseartikel permanenter.

Die erfindungsgemäßen wäßrigen Zusammensetzungen enthalten neben Wasser mindestens

a) eine Phosphonverbindung der Formel (I)

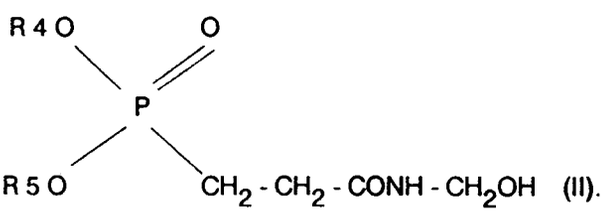


und

b) eine Säure.

In Formel I stehen R 1 und R 2 jeweils unabhängig voneinander entweder für einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder für einen Phenylrest oder sie bilden zusammen eine Alkylenbrücke mit maximal 4 Kohlenstoffatomen. Der Alkylrest, der Phenylrest oder die Alkylenbrücke können jeweils ein oder mehrere Halogenatome als Substituenten aufweisen; bevorzugt hierfür sind Chlor- oder Bromatome als Substituenten. Der Substituent X steht für Wasserstoff oder eine Methylgruppe. Der Rest R 3 steht für Wasserstoff, einen Allylrest oder einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen. Dieser Alkylrest kann linear oder verzweigt sein. Der Alkylrest bzw. der Allylrest können ein oder mehrere Halogenatome als Substituenten aufweisen, bevorzugt sind wiederum Chlor oder Brom als Substituenten.

Besonders günstige Ergebnisse werden erhalten, wenn die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen eine Phosphonverbindung der nachfolgenden Formel II enthalten



In dieser Formel stellen die Reste R 4 und R 5 unabhängig voneinander jeweils eine Methyl- oder Ethylgruppe dar, z.B. stehen sowohl R 4 als auch R 5 für eine Methylgruppe.

Geeignete Phosphonverbindungen der Formeln I und II sowie ihre Herstellung sind in der GB-PS 11 39 380 und in der DE-OS 14 69 281 beschrieben.

Neben der genannten Phosphonverbindung enthalten die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen noch eine aliphatische oder cycloaliphatische, ein- oder mehrwertige Carbonsäure. Sie können auch ein Gemisch von Säuren der genannten Arten enthalten. Bevorzugt werden hierfür Carbonsäuren mit 2 bis 6 C-Atomen, die zwei oder mehr, insbesondere zwei oder drei -COOH-Gruppen enthalten. Außer Carboxylgruppen können die Säuren weitere funktionelle Gruppen enthalten, insbesondere Hydroxylgruppen. Beispiele für geeignete Säuren sind unter anderem Glykolsäure, Maleinsäure, Malonsäure, Weinsäure, Bernsteinsäure und Äpfelsäure.

Besonders gute Ergebnisse wurden mit Oxalsäure erhalten.

Es ist von Vorteil, wenn die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen außer den genannten Komponenten a) (Phosphonverbindung) und b) (Carbonsäure) noch eine oder mehrere der im Folgenden beschriebenen Komponenten c) bis e) enthalten.

Komponente c):

Hierbei handelt es sich um ein wasserlösliches substituiertes Melamin, dessen Aminogruppen teilweise oder vollständig methyloliert sind oder um ein Gemisch solcher Melamine. Im Normalfall handelt es sich hierbei nicht um ein chemisch einheitliches Produkt, da bei der Methylolierung (mit Formaldehyd) ein Gemisch von N-methylolierten Melaminen mit unterschiedlicher Anzahl von an Stickstoff gebundenen Methylolgruppen pro Molekül anfallen. Die durchschnittliche Anzahl von an N gebundenen Methylolgruppen pro Molekül kann bei für die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen gut geeigneten substituierten Melaminen beispielsweise 4 oder 5 betragen. Alle oder ein Teil der vorhandenen N-Methylolgruppen können hierbei in mit einem aliphatischen Alkohol veretherter Form vorliegen, insbesondere in mit Methanol veretherter Form. Die Herstellung geeigneter substituierter Melamine ist in der DE-PS 20 05 166 beschrieben.

Der Vorteil eines Zusatzes der Komponente c) (substituiertes Melamin) besteht darin, daß dieser Zusatz zur Verbesserung der Knittereigenschaften von ausgerüsteten cellulosischen Materialien beiträgt und die Effektivität der Flammfestausrüstung weiter erhöht.

Die Komponente c) wird zwar in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen in Form eines wasserlöslichen Produktes eingesetzt, bei Temperaturbehandlung der ausgerüsteten Fasermaterialien, z.B. bei 150 °C bis 180 °C, bilden sich jedoch Produkte, die nicht mehr mit Wasser ausgewaschen werden.

Komponente d):

Die Komponente d) ist ein Produkt, das durch Umsetzung von Dicyandiamid (DCDA) mit Formaldehyd und nachfolgende, mindestens teilweise, Veretherung, insbesondere Veretherung mit Methanol, entsteht.

Der Vorteil des Zusatzes von Komponente d) besteht darin, daß sie einerseits die Effektivität der Flammfestausrüstung erhöht, andererseits wegen der in ihr enthaltenen basischen Gruppen als Puffer gegen Freisetzung von Säure bei gelagerter Ware dienen kann.

Besonders vorteilhaft und geeignet als Komponente d) ist ein Produkt, das bei der Umsetzung von Dicyandiamid (DCDA) mit Formaldehyd im Molverhältnis von 1 : 1 bis 1 : 2,5 bei einem pH-Wert von 5,0 bis 10,0 und bei einer Temperatur von weniger als 80 °C entsteht und dessen N-Methylolgruppen zu mindestens 30 % mit einem gesättigten aliphatischen Alkohol mit 1 bis 4 C-Atomen verethert sind. Bevorzugt werden solche Produkte in Form wäßriger Lösungen eines pH-Werts von 4,5 bis 8,5 (bei 20 °C) als Komponente d) für die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen verwendet. Diese wäßrigen Lösungen enthalten neben den genannten Umsetzungsprodukten vorzugsweise noch eine Säure, die gegebenenfalls teilweise oder vollständig neutralisiert sein kann. Geeignet hierfür ist insbesondere Amidosulfonsäure bzw. deren Salze.

Diese wäßrigen, Komponente d) enthaltenden, Lösungen können hergestellt werden, indem man Dicyandiamid DCDA mit Formaldehyd im Molverhältnis von 1 : 1 bis 1 : 2,5 bei einer Temperatur von weniger als 80 °C und bei einem pH-Wert von 5,0 bis 10,0 in einem gesättigten aliphatischen Alkohol mit 1 bis 4 C-Atomen als Lösungsmittel miteinander umsetzt, der Lösung nach beendeter Umsetzung eine Säure hinzufügt, die Lösung so lange erwärmt, bis mindestens 30 % aller N-CH_2-O-Gruppen, vorzugsweise 50 bis 80 % verethert sind, die Säure teilweise oder vollständig neutralisiert, mindestens 75 % des Alkohols aus der Lösung entfernt, zum Rückstand Wasser hinzufügt, ggf. den pH-Wert auf einen Wert von 4,5 bis 8,5 einstellt und ggf. ein Formaldehyd abfangendes Mittel zusetzt, z.B. Harnstoff, oder einen substituierten Harnstoff oder einen mehrwertigen Alkohol oder ein Polyglykol. Es ist günstig, wenn bei diesem Herstellungsverfahren pro Mol eingesetztes DCDA 0,05/n bis 0,3/n insbesondere 0,1/n bis 0,2/n Mol an Säure hinzugefügt werden, wobei n die Wertigkeit der Säure ist und/oder wenn die Säure durch Zugabe von

Ammoniumcarbonat teilweise oder vollständig neutralisiert wird,
der pH-Wert der wäßrigen Lösung durch Zugabe von Diammoniumhydrogenphosphat eingestellt wird,
0,05 bis 0,3, insbesondere 0,1 bis 0,2 Mol Diammoniumhydrogenphosphat pro Mol an ursprünglich eingesetztem DCDA der Lösung hinzugefügt werden,
gleichzeitig mit der Zugabe von Wasser oder daran anschließend Borsäureanhydrid, Borsäure und/oder ein Salz der Borsäure hinzugefügt wird, vorzugsweise in einer solchen Menge, daß die wäßrige Lösung 1,5 bis 11 Gew.% Borverbindung enthält, berechnet als B_2O_3 und bezogen auf die Gesamtmenge aller in Wasser gelöster Bestandteile,
der als Lösungsmittel verwendete Alkohol Methanol ist,
mindestens 75 % des Lösungsmittels unter vermindertem Druck bei einer Temperatur von nicht mehr als 50 °C durch Destillation entfernt werden, und/oder, wenn
DCDA mit Formaldehyd im Molverhältnis von 1 : 1,15 bis 1 : 1,8 umgesetzt wird.

Produkte, welche als Komponente d) geeignet sind und deren Herstellung sind in der DE-Patentanmeldung mit dem Aktenzeichen P 40 24 473.3 vom 2. August 1990 beschrieben.

Eine Möglichkeit, ein als Komponente d) geeignetes Produkt herzustellen, besteht im folgenden Verfahren:
168 g (2 Mol) Dicyandiamid (DCDA) und 75,9 g 95 %iger Paraformaldehyd (2,4 Mol an monomerem Formaldehyd) werden in 384 g (12 Mol) Methanol eingerührt. In einem Kolben mit Rückflußkühler wird das Gemisch auf 60 °C aufgeheizt und 30 Minuten bei etwa 60 °C gehalten. Anschließend wird auf 40 °C abgekühlt und 29,1 g (0,3 Mol) Amidosulfonsäure in fester Form zugegeben. Die Temperatur steigt dabei auf 50 °C an. Nach beendeter Säurezugabe wird 10 Minuten unter Rückfluß gekocht. Man kühlt auf 40 °C ab und erhält eine klare Lösung. Es werden bei 40 °C ca. 35 g Ammoniumcarbonat in fester Form zugegeben. Anschließend werden bei 40 °C Badtemperatur etwa 310 g Methanol unter vermindertem Druck abdestilliert. Zum Rückstand fügt man nach Abkühlen eine Lösung von 29 g Diammoniumhydrogenphosphat in 216 g Wasser und heizt ca. 5 Minuten auf etwa 47 °C. Eine Probe des Ausgangsgemisches vor Beginn der Umsetzung wurde zur Bestimmung des pH-Werts im Volumenverhältnis 1 : 1 mit Wasser (pH 7,14) verdünnt. Die erhaltene Probe wies einen pH-Wert bei 20 °C von 8,9 auf. Nach der Methylolierung, jedoch noch vor Zugabe von Amidosulfonsäure, besaß das Reaktionsprodukt einen pH-Wert von 8,35. Nach Zugabe der Amidosulfonsäure betrug der pH-Wert 4,31, nach Zugabe von Ammoniumcarbonat 7,0. Nach Zugabe von Wasser und Diammoniumhydrogenphosphat und anschließendem Erhitzen wurde ein pH-Wert von 6,6 gemessen.

Hieran kann sich gegebenenfalls Zugabe einer Borverbindung der genannten Art anschließen.

Komponente e):

Komponente e), ist ein mindestens teilweise veretherter N, N'-Dimethylol-dihydroxyethylenharnstoff. Verethert ist er vorzugsweise mit einem aliphatischen Alkohol mit 1 bis 4 C-Atomen. Bei der Veretherung des erwähnten substituierten Harnstoffs fällt normalerweise ein Gemisch von Verbindungen mit unterschiedlichem Veretherungsgrad an.

Geeignete als Komponente e) verwendbare Produkte und ihre Herstellung sind in der DE-AS 22 49 272 beschrieben.

Die Komponente e) dient als Mittel zur Knitterfestausrüstung von Fasermaterialien, welche Cellulosefasern enthalten oder aus Cellulosefasern bestehen.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind besonders gut für die Flammfestausrüstung von Fasermaterialien geeignet, insbesondere von textilen Flächengebilden, welche Cellulosefasern enthalten oder aus Cellulosefasern bestehen. Hierbei ist es vorteilhaft, wenn die Zusammensetzungen einen pH-Wert bei 20° C von 2,0 bis 4,5, insbesondere von 2,0 bis 3,5 aufweisen. Es hat sich gezeigt, daß die Menge an Carbonsäure, mit welcher ein pH-Wert in diesem Bereich erhalten wird, gut ausreicht, um - nach entsprechender Temperaturbehandlung (Kondensation) - eine Fixierung der Phosphonverbindung auf dem Fasermaterial zu bewirken, sodaß die Flammfestausrüstung gute Permanenz besitzt. Noch höhere Mengen an Säuren, bzw. pH-Werte von weniger als 2, sind zwar gegebenenfalls möglich, bringen aber im Normalfall keine Vorteile. Sie können in manchen Fällen sogar nachteilig sein.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen bestehen zweckmäßigerweise zu 40 bis 70 Gew.% aus Wasser und zu 30 bis 60 Gew.% aus der Summe der Komponenten a) bis e) (letztere als wasserfreie Substanzen berechnet).

Das relative Mengenverhältnis der Komponenten a) bis e) zueinander beträgt vorzugsweise: (bezogen auf wasserfreie Substanzen)
300 bis 500 Gew.teile a)

0 bis 50 Gew.teile c)
0 bis 10 Gew.teile d)
0 bis 10 Gew.teile e)
und Komponente b) in einer solchen Menge, daß der pH-Wert dieser Zusammensetzung bei 20 °C zwischen 2,0 und 4,5, vorzugsweise zwischen 2,0 und 3,5 liegt.

Die erfindungsgemäßen wäßrigen Zusammensetzungen eignen sich ausgezeichnet zur Flammfestausrüstung von Fasermaterialien, insbesondere Materialien welche aus Cellulosefasern bestehen oder Cellulosefasern enthalten. Sie verleihen diesen Materialien permanenten Flammschutz sowie vor allem im Fall des Zusatzes einer oder mehrerer der Komponenten c) bis e) weitere günstige Eigenschaften wie Knitterfesteigenschaften. Als Fasermaterialien kommen beispielsweise textile Flächengebilde wie Gewebe oder Gewirke in Frage.

Das Aufbringen der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen auf die Fasermaterialien kann nach allgemein üblichen Methoden erfolgen, z.B. mittels eines Foulard-Verfahrens. Gegebenenfalls werden hierzu die Zusammensetzungen, die, wie oben erwähnt, vorzugsweise 40 bis 70 Gew.% Wasser enthalten, auf die gewünschte Gebrauchskonzentration eingestellt.

Je nach Art der verwendeten erfindungsgemäßen Zusammensetzung (Konzentration, Mengenverhältnisse der Komponenten zueinander) kann es vorkommen, daß diese nicht über längere Zeiträume ein homogenes stabiles System darstellt, sondern bei Lagerung in zwei Phasen trennt. In diesem Fall empfiehlt es sich natürlich, die Komponenten (von denen jede einzelne in Form einer wäßrigen Lösung oder Dispersion eingesetzt werden kann) erst relativ kurz vor der Anwendung miteinander zu vermischen.

Die erfindungsgemäßen wäßrigen Zusammensetzungen können gegebenenfalls noch einen oder mehrere Dispergatoren enthalten, entweder um ihre Stabilität zu erhöhen oder z.B. weil als Komponenten c) und e) handelsübliche Produkte (in Form von Dispersionen) verwendet werden, die bereits Dispergatoren enthalten.

Nach der Behandlung des Faser-, insbesondere Cellulosematerials, mit einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung, z.B. in einem Foulard-Verfahren, wird die Ware in üblicher Weise getrocknet. Um die Phosphonverbindung sowie ggf. zusätzlich die Produkte, welche die Knitterfestausrüstung bewirken, auf dem Fasermaterial zu fixieren, wird anschließend eine thermische Behandlung (Kondensation) durchgeführt. Vorzugsweise beträgt hierbei die Temperatur mehr als 120 °C und liegt insbesondere im Bereich von 140 bis 180 °C. Die Verweilzeit der ausgerüsteten Ware bei dieser erhöhten Temperatur hängt von der gewählten Temperatur ab und liegt beispielsweise bei 1 bis 10 Minuten.

Nach der Temperaturbehandlung (Kondensation) ist es zweckmäßig, das ausgerüstete Fasermaterial zur Entfernung der freien Säure mit einer wäßrigen, alkalisch reagierenden Lösung zu waschen, z.B. bei 60 °C - 80 °C. Gegebenenfalls wird dieser Lösung noch ein Tensid zugesetzt. Besonders bewährt hat sich, vor allem für den Fall, daß als Säure (Komponente b)) Oxalsäure verwendet worden war, eine Wäsche mit einer wäßrigen Natriumcarbonatlösung. Gute Ergebnisse wurden beispielsweise erhalten mit einer wäßrigen 20 g/l Natriumcarbonat enthaltenden Lösung, die daneben 2 g/l eines Netzmittels enthielt, z.B. in Form eines nichtionischen ethoxilierten Produkts.

Die Erfindung wird nunmehr durch Ausführungsbeispiele veranschaulicht. Hierbei wurden die nachfolgend beschriebenen Bestimmungsmethoden angewandt.

Die Effektivität der Flammfestausrüstung wurde über das Brennverhalten von ausgerüsteten Gewebeproben bestimmt. Hierzu wurden Brennzeit und Einbrennlänge ermittelt. Die Bestimmung der Brennzeit erfolgte nach DIN 54 336. Die Brennzeit ist die Zeit (in Sekunden) zwischen der Wegnahme der Zündflamme und dem Verlöschen von Flammen an der Probe. Zur Bestimmung der Einbrennlänge wird die Gewebeprobe wie bei der Ermittlung der Brennzeit angezündet. Nach Entfernung der Zündflamme und Verlöschen der Flamme auf der Probe wird die Einbrennlänge in mm gemessen. Sie ist die Entfernung vom unteren Probenrand (an den die Zündflamme gehalten worden war) bis zum oberen Ende der Verkohlungszone.

Die Permanenz der Flammfestausrüstung bzw. die Hydrolyse bei Lagerung in feuchter Luft und nach Waschvorgängen wurde über die Veränderung des Phosphor- und Stickstoffgehalts auf der Faser sowie über die Veränderung des "Gewebe-pH-Werts" bestimmt. Der Stickstoff wurde nach der allgemein üblichen Kjeldahl-Methode bestimmt, der Phosphor nach Aufschluß der Gewebeprobe mittels konzentrierter H_2SO_4/HNO_3 kolorimetrisch als Molybdat-Vanadat. Der "Gewebe-pH-Wert" wird in Anlehnung an DIN 54276 ermittelt, indem man eine 2 g schwere Gewebeprobe mehrere Stunden mit 100 ml destilliertem Wasser bei Raumtemperatur schüttelt und dann den pH-Wert der wäßrigen Lösung mißt. Der Phosphor- und Stickstoffgehalt des Gewebes werden in Gew.%, bezogen auf Gewebegewicht, angegeben.

Bei den unten beschriebenen Ergebnissen bedeuten höhere Werte für Brennzeit und Einbrennlänge geringere Effektivität der Flammfestausrüstung; eine stärkere Abnahme des P-Gehalts, des N-Gehalts und des Gewebe-pH-Werts bedeuten verstärkte Hydrolyse der Ausrüstung, die zu auswaschbaren Produkten

führt.

Die Gewebeproben wurden erhalten, indem man Köper aus 100 % Baumwolle, ungefärbt, mittels eines Foulard-Prozesses mit den entsprechenden Formulierungen behandelte, abquetschte (Flottenaufnahme nach Abquetschen 80 - 84 Gew.%), trocknete (10 Minuten / 110 °C), kondensierte (zwecks Fixierung der Ausrüstung auf dem Gewebe), eine Nachwäsche durchführte und nochmals trocknete (10 Minuten / 110 °C). Die Kondensationsbedingungen wurden variiert und sind unten bei den einzelnen Beispielen aufgeführt. Die Nachwäsche wurde, wenn nicht anders angegeben, unter folgenden Bedingungen durchgeführt:

Mit einer wäßrigen Lösung, die 20 g/l Natriumcarbonat (Soda) enthielt und der 2 g/l eines nichtionogenen Netzmittels (Ethoxilats) zugesetzt waren, wurden die Gewebeproben 20 Minuten bei 60 °C gewaschen und anschließend einer Maschinenspülung (Klarspülung mit Wasser) bei 30 °C unterzogen.

Nach dem letzten Trockenprozeß wurde an den Proben, die zur Bestimmung des P- und N-Gehaltes sowie der Brennzeit und der Einbrennlänge dienten, eine Kochwäsche durchgeführt. Die Proben zur Bestimmung des "Gewebe-pH-Werts" wurden keiner Kochwäsche unterzogen. Nach der Kochwäsche wurde 10 Minuten bei 110 °C getrocknet. Vor Durchführung der einzelnen Bestimmungen wurden die Proben bei 60 °C und 100 % relativer Feuchtigkeit konditioniert. Die Einbrennlänge wurde jeweils nur einmal nach Konditionierung bestimmt, die anderen Daten mehrfach nach unterschiedlichen Lagerzeiten. Bei den nachfolgenden Beispielen wurden folgende Komponenten verwendet:

Komponente A): 90 Gew.% Phosphonverbindung der Formel II (siehe Patentanspruch 4) mit $R^4 = R^5 = CH_3$, 10 Gew.% Wasser

Komponente B): 58 Gew.% Pentamethylolmelamin teilverethert mit Methanol, 33 Gew.% Wasser, je ca. 2 % Ethylenglykol, Na-Toluolsulfonat, Methanol, Formaldehyd.

Komponente C): 50 Gew.% eines mit Methanol teilveretherten Umsetzungsproduktes von Dicyandiamid mit Formaldehyd, 50 Gew.% Wasser (entsprechend Komponente d) von Anspruch 6)

Von diesen Komponenten wurden die jeweils in den Beispielen angegebenen Mengen zusammen mit weiteren Zusätzen (Oxalsäure bzw. Phosphorsäure) gemischt. Anschließend wurde mit Wasser auf 1 l Gesamtvolumen aufgefüllt. Mit den so erhaltenen Formulierungen wurden die Gewebe foulardiert.

Beispiele 1 a bis 1 d (Vergleich Oxalsäure-Phosphorsäure)

Formulierungen:

1 a) (erfindungsgemäß)
385 g/l A
80 g/l B
14 g/l Oxalsäure
pH-Wert: 2,4
1 b): wie 1 a)
1 c) (erfindungsgemäß):
385 g/l A
80 g/l B
7 g/l Oxalsäure
pH-Wert: 3,1
1 d) (Vergleich):
385 g/l A
80 g/l B
25 g/l Phosphorsäure
pH-Wert: 2,4
Kondensationsbedingungen:

1 a, 1 c und 1 d:	150 °C / 5 Minuten
1 b:	170 °C / 5 Minuten

Beispiele 2 a) bis 2 d)

Hier wurde der Einfluß der Menge an Oxalsäure untersucht.

Formulierungen:

Jeweils
385 g/l A
80 g/l B
zusätzlich:

2 a) (nicht erfindungsgemäßer Vergleich):	25 g/l Phosphorsäure pH der Formulierung: 2,5
2 b)	14 g/l Oxalsäure, pH 2,5
2 c)	10 g/l Oxalsäure, pH 2,8
2 d)	5 g/l Oxalsäure, pH 3,4

Kondensationsbedingungen: 150° C/5 Minuten

In weiteren Versuchen, deren Ergebnisse hier nicht im einzelnen wiedergegeben werden, stellte sich heraus, daß auch noch mit geringeren Mengen an Oxalsäure z.B. mit 2 oder 3 g/l (pH-Werte der Lösung bis 4 und mehr) gearbeitet werden kann.

Beispiele 3 a bis d

Hier wurde der Zusatz von Komponente C) untersucht.

Formulierungen:

Jeweils
385 g/l A
80 g/l B
14 g/l Oxalsäure
zusätzlich

3 a:	5 g/l C, pH der Formulierung: 2,2
3 b:	10 g/l C, pH der Formulierung: 2,2
3 c:	20 g/l C, pH der Formulierung: 2,2
3 d:	30 g/l C, pH der Formulierung: 2,2

Kondensationsbedingungen: 150° C/5 Minuten In den nachfolgenden Tabellen I bis III sind die Ergebnisse wiedergegeben. Dabei bedeutet ein * in der Spalte "Brennzeit", daß die Flamme nicht von selbst verlöschte, d.h. daß das Gewebe durchbrannte.

Tabelle I (Beispiele 1 a bis d)

	Beispiel 1 a erfindungsgemäß	1 b erfindungsgemäß	1 c erfindungsgemäß	1 d (Vergleich)
Einbrennlänge (mm)	30	30	30	35
Brennzeit (in s) nach Lagerung (in Tagen)				
0 Tage	0	0	0	0
2 Tage	0	0	0	0
4 Tage	0	0	0	0
7 Tage	2	1	1	*
12 Tage	*	*	*	*
P-Gehalt (Gew.%) nach Lagerung (in Tagen)				
0	2,2	2,3	1,9	2,0
2	2,1	2,2	1,9	1,9
4	1,8	2,1	1,8	1,8
7	1,6	2,0	1,5	1,5
12	0,9	1,3	0,8	0,9
N-Gehalt (Gew.%)				
0 Tage	1,8	1,8	1,8	1,6
2 "	1,8	1,8	1,8	1,5
4 "	1,6	1,7	1,7	1,3
7 "	1,3	1,4	1,4	0,9
12 "	0,7	0,9	0,9	0,6
Gewebe - pH				
0 Tage	9,5	9,5	9,5	9,7
2 "	8,0	8,0	7,9	8,0
4 "	7,3	7,3	7,3	7,3
7 "	6,0	6,2	6,2	6,5
12 "	4,8	4,6	4,6	4,6

Tabelle II (Beispiele 2 a bis d)

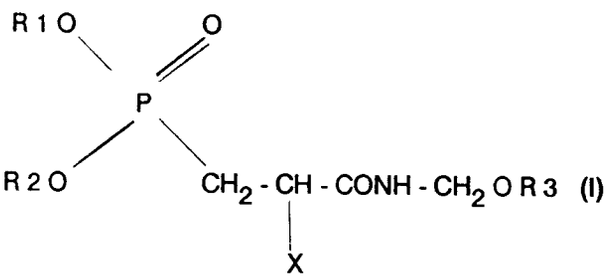
ß	Beispiel 2 a (Vergleich)	2 b erfindungsgemäß	2 c erfindungsgemäß	2 d erfindungsgemä
Einbrennlänge (mm)	28	20	28	35
Brennzeit (in s) nach Lagerung (in Tagen)				
0 Tage	0	0	0	0
2 Tage	0	0	0	0
4 Tage	0	1	0	0
7 Tage	1	1	0	0
12 Tage	*	2	4	5
17 Tage	*	*	*	*
P-Gehalt (Gew.%) nach Lagerung				
0	2,2	2,4	2,1	1,6
2	2,0	2,2	2,2	1,6
4	1,8	2,2	2,1	1,6
7	1,7	2,0	1,9	1,6
12	1,1	1,7	1,6	1,4
17	0,7	1,3	1,3	1,3
N-Gehalt (Gew.%)				
0	1,7	1,8	1,8	1,7
2	1,6	1,8	1,8	1,7
4	1,4	1,7	1,7	1,6
7	1,1	1,6	1,5	1,5
12	0,7	1,0	1,1	1,3
17	0,6	0,9	0,9	1,2
Gewebe - pH				
0	8,5	9,7	9,7	9,7
2	7,4	9,0	9,1	9,3
4	6,9	8,2	8,9	9,0
7	6,5	7,5	7,5	8,2
12	5,1	6,1	6,1	7,0
17	4,4	5,0	5,0	6,8

Tabelle III (Beispiele 3 a bis d)

	Beispiel 3 a	3 b	3 c	3 d
Einbrennlänge (mm)	20	18	18	18
Brennzeit (in s) nach Lagerung (in Tagen)				
0 Tage	0	0	0	1
2 Tage	1	1	1	1
4 Tage	0	0	0	0
7 Tage	0	0	0	0
12 Tage	1	5	5	4
17 Tage	*	*	7	*
P-Gehalt (Gew.%) nach Lagerung				
0	2,1	2,0	1,9	1,8
2	2,1	2,0	1,8	1,8
4	2,1	1,9	1,8	1,7
7	2,0	1,8	1,7	1,6
12	1,7	1,5	1,3	1,4
17	1,2	1,3	1,2	1,1
N-Gehalt (Gew.%)				
0	1,9	1,9	1,9	1,9
2	1,8	1,8	1,8	1,9
4	1,8	1,8	1,8	1,8
7	1,6	1,6	1,7	1,6
12	1,2	1,2	1,3	1,4
17	0,9	0,9	1,0	1,0
Gewebe - pH				
0	8,8	8,8	8,8	8,8
2	9,0	9,0	9,0	9,0
4	9,1	9,0	9,0	8,7
7	8,1	8,0	8,0	7,9
12	6,8	7,2	7,4	7,2
17	5,3	5,6	6,3	5,6

Patentansprüche

1. Wäßrige Zusammensetzung, enthaltend mindestens folgende Komponenten
   a) eine Phosphonverbindung der Formel I

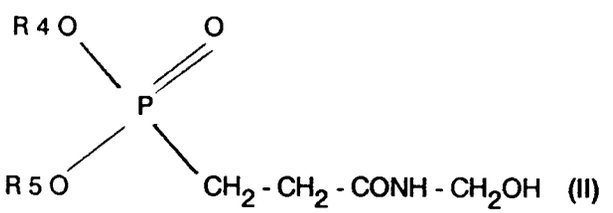


worin
R 1 und R 2 unabhängig voneinander für einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Phenylrest stehen, der ggf. ein oder mehrere Halogenatome als Substituenten enthalten kann, oder worin R 1 und R 2 zusammen eine Alkylenbrücke mit maximal 4 Kohlenstoffatomen darstellen, die gegebenenfalls durch ein oder mehrere Halogenatome substituiert sein kann,
X für H oder CH_3 steht,
und worin R 3 für Wasserstoff, einen Allylrest oder einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht,
b) eine Säure
dadurch gekennzeichnet, daß die Säure (Komponente b)) eine aliphatische oder cycloaliphatische, gesättigte oder olefinisch ungesättigte ein- oder mehrwertige Carbonsäure oder ein Gemisch solcher Säuren ist.

2. Zusammensetzung nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Säure eine zwei- oder dreiwertige aliphatische Carbonsäure mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen ist.

3. Zusammensetzung nach Patentanspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Säure Oxalsäure ist.

4. Zusammensetzung nach einem oder mehreren der Patentansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Phosphonverbindung (Komponente a)) eine Verbindung der Formel (II)



ist, worin R 4 und R 5 unabhängig voneinander für eine Methyl- oder Ethylgruppe stehen.

5. Zusammensetzung nach einem oder mehreren der Patentansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich als Komponente
c) ein wasserlösliches substituiertes Melamin enthält, dessen Aminogruppen teilweise oder vollständig methyloliert sind, wobei ein Teil oder alle dieser N-Methylolgruppen mit einem aliphatischen Alkohol, insbesondere Methanol, verethert sein können.

6. Zusammensetzung nach einem oder mehreren der Patentansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich als Komponente
d) ein Produkt enthält, das durch Umsetzung von Dicyandiamid mit Formaldehyd und nachfolgende mindestens teilweise Veretherung der gebildeten N-Methylolgruppen, insbesondere Veretherung mit Methanol, entsteht.

7. Zusammensetzung nach einem oder mehreren der Patentansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich als Komponente

e) einen mindestens teilweise veretherten N,N'-Dimethylol-dihydroxyethylen-harnstoff enthält.

8. Zusammensetzung nach einem oder mehreren der Patentansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen pH-Wert im Bereich von 2,0 bis 4,5 insbesondere 2,0 bis 3,5 bei 20 ° C aufweist.

9. Zusammensetzung nach einem oder mehreren der Patentansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie 40 bis 70 Gew.% Wasser enthält und daß sie die Komponenten a), b) sowie ggf. c) und/oder d) und/oder e), in folgenden relativen Mengenverhältnissen zueinander enthält:

300 bis 500 Gew.teile a)
0 bis 50 Gew.teile c)
0 bis 10 Gew.teile d)
0 bis 10 Gew.teile e)
und Komponente b) in einer solchen Menge, daß der pH-Wert dieser Zusammensetzung bei 20 ° C zwischen 2,0 und 4,5, vorzugsweise zwischen 2,0 und 3,5 liegt.

10. Verfahren zur Flammfestausrüstung von Fasermaterial, insbesondere Material, das Cellulosefasern enthält oder aus Cellulosefasern besteht, dadurch gekennzeichnet, daß das Fasermaterial mit einer Zusammensetzung gemäß einem der Patentansprüche 1 bis 9 behandelt, getrocknet und einer thermischen Behandlung von mehr als 120 ° C ausgesetzt wird.

11. Verfahren nach Patentanspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlung mit der Zusammensetzung mittels eines Foulardverfahrens erfolgt und die thermische Behandlung bei einer Temperatur im Bereich von 140 bis 180 ° C durchgeführt wird.

12. Verfahren nach Patentanspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Fasermaterial nach der thermischen Behandlung mit einer wäßrigen Lösung gewaschen wird, der ggf. ein Tensid zugesetzt ist und die einen alkalischen pH-Wert aufweist.

13. Verfahren nach Patentanspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß mit einer wäßrigen Na_2CO_3-Lösung gewaschen wird.

Europäisches Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 91 11 1913

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
D,Y	GB-A-1 139 380 (CIBA LIMITED) * das ganze Dokument *	1-13	D 06 M 13/288 D 06 M 15/432 D 06 M 13/192
Y	FR-A-2 055 485 (BASF AG.) * Seite 3, Zeile 20 - Seite 4, Zeile 6; Ansprüche *	1-13	
A	DE-A-2 458 845 (BASF) * Seite 10, Absatz 4 - Seite 11; Ansprüche *	1-13	
A	DE-A-2 147 481 (CIBA - GEIGY AG.) * Ansprüche *	1-13	
A,D	FR-A-1 395 178 (CIBA) & DE-A-1 469 281		

RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
D 06 M

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt

Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
Den Haag	07 Oktober 91	BLAS V.M.

KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE

- X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet
- Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie
- A: technologischer Hintergrund
- O: nichtschriftliche Offenbarung
- P: Zwischenliteratur
- T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze
- E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- D: in der Anmeldung angeführtes Dokument
- L: aus anderen Gründen angeführtes Dokument

& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument