

19



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 616 071 A1**

12

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **94102173.5**

51 Int. Cl.<sup>5</sup>: **D06M 13/358**, **D06M 13/364**,  
**D06P 1/642**

22 Anmeldetag: **12.02.94**

30 Priorität: **13.03.93 DE 4308075**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**21.09.94 Patentblatt 94/38**

84 Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH DE DK FR GB IT LI NL SE**

71 Anmelder: **Pfersee Chemie GmbH**  
**Rehlingerstrasse 1**  
**D-86462 Langweid a. Lech (DE)**

72 Erfinder: **Bernheim, Michael, Dr.**  
**Sonnenweg 3**  
**D-86482 Aystetten (DE)**  
Erfinder: **Walz, Dieter**  
**Hirtenberg 11**  
**D-86356 Neusäss-Hainhofen (DE)**  
Erfinder: **Stechele, Werner**  
**Nebelhornstrasse 16**  
**D-86420 Diedorf (DE)**  
Erfinder: **Rössler, Erich**  
**Parkstrasse 13**  
**D-86391 Stadtbergen-Leitershofen (DE)**

54 **Verfahren zur Behandlung von Fasermaterialien mittels Triazinderivaten.**

57 Cyanursäure, Cyanurchlorid, Teilhydrolysate des Cyanurchlorids, Metallsalze dieser Verbindungen oder von Polyoxyethylenderivaten dieser Verbindungen eignen sich zur Behandlung von Cellulose enthaltenden Fasermaterialien wie z.B. Textilien. Den Textilien werden durch diese formaldehydfreien Vernetzer Knitterfest- und Pflegeleichtigenschaften vermittelt. Das erfindungsgemäße Verfahren zur Behandlung von Fasermaterialien erfordert relativ niedrige Trocknungstemperaturen und läßt sich mit einer Reaktivfärbung kombinieren.

EP 0 616 071 A1

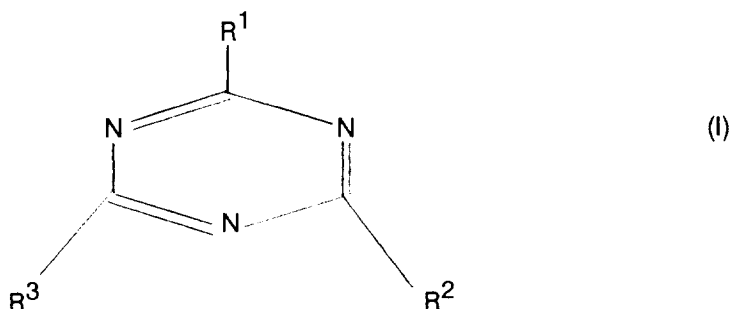
Die nachfolgend beschriebene Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung von Fasermaterialien, welche zu 20 bis 100 Gew.% aus Cellulosefasern bestehen.

Es ist bekannt, Fasermaterialien, wie z.B. Textilien, welche Cellulosefasern enthalten oder aus Cellulosefasern bestehen, mit bestimmten Produkten zu behandeln, um ihnen Krumpf- bzw. Knitterfesteigenschaften zu verleihen. Hierfür werden unter anderem Produkte verwendet, welche sich durch Addition von Formaldehyd an Amidgruppen erhalten lassen. Diese N-Methylol-Verbindungen enthalten im Normalfall noch Reste an freiem Formaldehyd, und sie spalten bei thermischer Behandlung in gewissem Ausmaß Formaldehyd ab, was zu Geruchsbelästigungen und Unverträglichkeiten führen kann. Diesen Nachteil von N-Methylolverbindungen kann man vermindern oder umgehen, indem man formaldehydarme oder formaldehydfreie Produkte als Vernetzer für Cellulose einsetzt. Hierfür kommen Produkte in Frage, deren N-Methylolgruppen verethert sind oder Produkte, welche überhaupt keine -N-CH<sub>2</sub>-O-Gruppierungen enthalten. Ein Beispiel für die zuletzt genannte Klasse von Verbindungen sind N,N'-Dialkyl-4,5-dihydroxiimidazolidinone (N,N'-Dialkyl-dihydroxy-ethylenharnstoffe), die sich durch Umsetzung von N, N'-Dialkylharnstoffen mit Glyoxal erhalten lassen. Auch Veretherungsprodukte der zuletzt genannten Verbindungen mit mehrwertigen Alkoholen sind als Vernetzer für cellulosische Materialien bekannt, siehe z.B. EP-A 0 330 979.

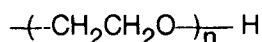
Der Nachteil bisher bekannter formaldehydfreier Cellulosevernetzer besteht darin, daß nicht in allen Fällen das gewünschte Effektniveau erreicht wird. Daneben erfordern bekannte Produkte für ausreichende Vernetzungsreaktion mit Cellulose oft Temperaturen von 150 °C oder höher, was abgesehen von Energiekosten auch noch aus anderen Gründen unerwünscht sein kann. Bisher bekannte formaldehydfreie Vernetzer erfordern außerdem relativ hohe oder sehr hohe Einsatzmengen und Auflagen und führen häufig zu unerwünschter Vergilbungsneigung der behandelten Fasermaterialien.

Die Aufgabe, die der nachstehend beschriebenen Erfindung zugrundelag, bestand darin, ein Verfahren zur hochwirksamen formaldehydfreien Krumpf- bzw. Knitterfestausrüstung von Fasermaterialien zu entwickeln, welche Cellulosefasern enthalten oder aus Cellulosefasern bestehen. Das Verfahren sollte es ermöglichen, die Reaktion des Vernetzers mit Cellulose (Kondensation) bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen, d.h. Temperaturen von weniger als 150 °C durchzuführen, und sollte zu einem höheren Niveau des Knitterfest- bzw. Pflegeleichteffekts führen als dies mit bekannten formaldehydfreien Vernetzern möglich ist.

Die Aufgabe wurde gelöst durch ein Verfahren zur Behandlung von Fasermaterialien, welche zu 20 bis 100 Gew.% aus Cellulosefasern bestehen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß auf die Fasermaterialien mindestens ein Produkt der allgemeinen Formel (I)



aufgebracht wird, worin R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> unabhängig voneinander jeweils für Cl oder OR<sup>4</sup> stehen und alle anwesenden R<sup>4</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff, ein Metall oder für



stehen, wobei n eine Zahl von 1 bis 6, vorzugsweise von 1 bis 4, ist.

Dieses Verfahren ist geeignet zur Knitterfestausrüstung von Fasermaterialien, welche mindestens 20 Gew.% Cellulosefasern enthalten. Bei einem Gehalt von weniger als 20 Gew.% ist der Effekt der Krumpffrei- bzw. Knitterfestausrüstung zu gering, um die Vorteile des Verfahrens zur Geltung kommen zu lassen. Die Fasermaterialien können Cellulosefasern im Gemisch mit anderen Fasern, insbesondere aus Polyester oder Polyamid, enthalten, oder sie können ausschließlich aus Cellulosefasern bestehen. Als Cellulosefasern kommen sowohl natürliche Fasern wie Baumwolle als auch Fasern aus regenerierter Cellulose wie z.B. Viskose in Frage.

Geeignete Fasermaterialien, welche nach dem erfindungsgemäßen Verfahren behandelt werden können, sind vor allem textile Gewebe oder Maschenwaren.

Das erfindungsgemäße Verfahren weist eine Reihe von Vorteilen auf: Die Fasermaterialien, auf welche die oben genannten Produkte aufgebracht worden sind, können bei 80 bis 130 °C getrocknet werden, um bereits gute Pflegeleichteffekte zu erzielen: Temperaturen bis zu 150 °C und mehr, wie sie im Fall der Verwendung bekannter formaldehydfreier Vernetzer erforderlich sind, müssen nicht angewandt werden. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren läßt sich die Applikation einer Vernetzer enthaltenden alkalischen Flotte auch mittels Naßverweil-Verfahren durchführen. Dies bedeutet, daß nach Applikation und einem Abquetschprozeß z.B. im Rahmen einer Foulardierung, das Fasermaterial, z.B. in Form eines textilen Flächengebildes, geschützt gegen Austrocknung bei Raumtemperatur gelagert und nach einer gewissen Verweilzeit von z.B. 20 Stunden mit Wasser gespült und getrocknet wird. Während der Lagerung im nassen Zustand findet hierbei mindestens teilweise Vernetzung statt.

Die ausgerüsteten und getrockneten Fasermaterialien besitzen nach Applikation des Vernetzers im Naßvernetzungsverfahren vielfach einen höheren Weißgrad als im Fall der Durchführung bekannter Verfahren. Der Verrottungsschutz der ausgerüsteten Fasermaterialien ist zudem vielfach erheblich besser als bei bekannten Verfahren. Das erfindungsgemäße Verfahren läßt sich außerdem in vorteilhafter Weise mit anderen Prozessen kombinieren, wie z.B. mit einer Reaktivfärbung in alkalischem Medium oder anderen in alkalischem Medium durchzuführenden Prozessen. Das erfindungsgemäße Verfahren bietet außerdem vielfach den Vorteil einer geringeren Beeinträchtigung der Lichteinheit bei Substantiv- und Reaktivfärbungen als dies bei bekannten Verfahren der Fall ist.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird auf die Fasermaterialien, die vorzugsweise textile Gewebe oder Gewirke sind, mindestens ein Produkt der oben und in Anspruch 1 angegebenen Formel (I) aufgebracht. Es können jedoch auch Gemische von mehreren unter die Formel (I) fallenden Produkten aufgebracht werden. Daneben können gleichzeitig mit einem oder mehreren Produkten der Formel (I) weitere gewünschte Produkte auf die Fasermaterialien aufgebracht werden, wie z.B. Mittel zur wasserabweisenden, ölabweisenden oder flammhemmenden Ausrüstung. Es hat sich beispielsweise gezeigt, daß das erfindungsgemäße Verfahren so durchgeführt werden kann, daß die Fasermaterialien mit wäßrigen Lösungen oder Dispersionen behandelt werden, welche neben einem oder mehreren Produkten, die unter die oben und in Anspruch 1 angegebene Formel (I) fallen, noch Ammoniumphosphat, Ammoniumpolyphosphat und/oder ein Phosphat einer organischen Base enthalten. Die organische Base kann z.B. Guanidin, Harnstoff, Dicyandiamid oder Guanylharnstoff sein. Hierdurch wird eine sehr gute flammhemmende Ausrüstung der behandelten Fasermaterialien erzielt. Die Applikation solcher Produktgemische kann mittels einer einzigen Behandlungsflotte, z.B. mittels Foulardierung, erfolgen, wenn diese Produktgemische homogene Mischungen darstellen. Besonders vorteilhaft aus ökonomischen und ökologischen Gründen ist es, das erfindungsgemäße Verfahren so durchzuführen, daß ein Produkt der Formel (I) oder ein Produktgemisch in Form einer alkalischen wäßrigen Lösung oder Dispersion dieses Produkts bzw. dieser Produkte auf die Fasermaterialien aufgebracht und die Fasermaterialien anschließend getrocknet werden. Die Trocknung erfolgt dabei vorzugsweise in einem Temperaturbereich von 80 bis 130 °C; im Bedarfsfall können jedoch auch andere Temperaturen angewandt werden, z.B. bis zu 140 °C. Neben dem erwähnten Zusatz anderer Produkte zur Behandlungsflotte kommt in einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens die Kombination der Pflegeleicht- bzw. Knittertestausrüstung mit einer Reaktivfärbung in einem einzigen Arbeitsgang in Frage. In diesem Fall wird der Behandlungsflotte außer einem oder mehreren Produkten der Formel (I) sowie gegebenenfalls weiteren Produkten noch ein Reaktivfarbstoff zugesetzt. Diese bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens kommt vor allem für alkalische Behandlungsflotten in Frage, deren pH-Wert bei 20 °C vorzugsweise in einem Bereich von 7 bis 13 liegt.

Es ist normalerweise im Hinblick auf die Stabilität der Lösungen oder Dispersionen von Vorteil, wenn die für das erfindungsgemäße Verfahren einzusetzenden Lösungen oder Dispersionen, vorzugsweise wäßrigen Lösungen oder Dispersionen während ihrer Lagerung einen pH-Wert aufweisen, der nicht unter 7,0 und nicht über 10,0, in manchen Fällen nicht über 9,0 liegt. Wenn bei der Herstellung von Lösungen von Teilhydrolysaten des Cyanurchlorids, die für das erfindungsgemäße Verfahren verwendet werden sollen, höhere pH-Werte resultieren, empfiehlt es sich, die Lösungen oder Dispersionen anschließend auf einen pH-Wert von 7 bis 10 einzustellen und in dieser Form zu lagern. Die Einstellung oder Stabilisierung des gewünschten pH-Werts, z.B. im Bereich von 7 bis 10, kann z.B. durch  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{KHCO}_3$  oder  $\text{NaHCO}_3$  erfolgen. Erst kurze Zeit vor der Anwendung sollte diejenige Menge Alkali, z.B. NaOH oder KOH zugegeben werden, die für die Behandlung der Fasermaterialien (Vernetzungsreaktion mit Cellulose) und/oder für die Reaktivfärbung erforderlich ist.

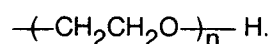
Unter die Produkte (1.3.5-Triazin-Derivate) der Formel (I) fallen unter anderem Cyanurchlorid und dessen Teilhydrolysate bzw. die durch vollständige Hydrolyse von Cyanurchlorid gebildete Cyanursäure.

Die Teilhydrolysate und die Cyanursäure, die sich von Cyanurchlorid durch Ersatz eines oder mehrerer Chloratome durch Hydroxylgruppen ableiten, können in freier Form ( $R^4 = \text{Wasserstoff}$ ) für das Verfahren eingesetzt werden. Sie werden aber bevorzugt in Form von Metallsalzen ( $R^4 = \text{Metall}$ ) eingesetzt, d.h. in Form alkalischer Behandlungsflotten, vorzugsweise in Form wäßriger Lösungen oder Dispersionen, die bei 20 °C einen pH-Wert im Bereich von 7 bis 13 aufweisen. In der weitaus überwiegenden Zahl der Fälle wird das erfindungsgemäße Verfahren mit alkalischen Behandlungsflotten durchgeführt.

Cyanursäure, Cyanurchlorid und Teilhydrolysate des Cyanurchlorids sind seit langem bekannte Verbindungen. Teilhydrolysate des Cyanurchlorids mit vorbestimmtem Hydrolysegrad bzw. deren Metallsalze lassen sich durch Hydrolyse von Cyanurchlorid mit Wasser oder wäßriger Metallhydroxidlösung herstellen. Über die Temperatur, bei der diese Hydrolyse durchgeführt wird, läßt sich steuern, ob ein, zwei oder drei Chloratome des Cyanurchlorids substituiert werden. Dies wird in "Ullmann's Enzyklopädie der technischen Chemie", Verlag Chemie GmbH, Weinheim, Bergstraße, 4. Auflage (1975), Band 9, Seite 651 beschrieben. Durch Einstellung eines alkalischen pH-Werts lassen sich die Metallsalze ( $R^4 = \text{Metall}$ ) dieser Hydrolysate bzw. der Cyanursäure erhalten.

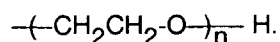
Die im alkalischen wäßrigen Medium vorliegenden Metallsalze, die unter die Formel (I) fallen und für das erfindungsgemäße Verfahren geeignet sind, müssen nicht Salze von einwertigen Metallkationen sein. Vielmehr kann  $R^4$  in Formel (I) auch für ein mehrwertiges Metallkation stehen.

In diesem Fall sind natürlich für jedes Metallion  $R^4$  zwei oder mehr Anionen der Cyanursäure oder des Teilhydrolysats von Cyanurchlorid anwesend. In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens stehen jedoch alle im Produkt der Formel (I) anwesenden  $R^4$  für Wasserstoff oder ein einwertiges Metall oder für



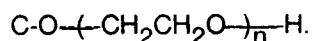
Als einwertige Metalle bzw. Metallkationen sind Natrium und Kalium besonders bevorzugt. Die Natrium- oder Kaliumsalze der Cyanursäure oder der Teilhydrolysate des Cyanurchlorids sind deshalb besonders bevorzugt, weil es sich hierbei um wasserlösliche Produkte handelt. Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht somit darin, wasserlösliche Produkte der Formel (I) zu verwenden; diese wasserlöslichen Produkte sind vor allem Na- oder K-Salze, die in wäßrigen Ausrüstungsflotten eingesetzt werden. Kommen nur diese Na- oder K-Salze zur Anwendung, handelt es sich hierbei vorzugsweise um alkalische wäßrige Lösungen. Bei Anwesenheit weiterer Zusätze, die wasserunlöslich, aber wasserdispergierbar sind, wird das erfindungsgemäße Verfahren vorzugsweise unter Verwendung wäßriger Dispersionen durchgeführt. Die für die Dispergierung solcher zusätzlicher Ausrüstungsmittel in Wasser erforderlichen Dispergatoren sind dem Fachmann bekannt. Auch die wäßrigen Dispersionen, welche neben mindestens einer Verbindung der Formel (I) weitere Produkte enthalten, weisen vorzugsweise alkalische pH-Werte im Bereich von pH 7 bis 13 auf.

An Stelle der Cyanursäure, des Cyanurchlorids, Teilhydrolysaten des Cyanurchlorids oder der beschriebenen Metallsalze ( $R^4 = \text{Metall}$ ) lassen sich für das erfindungsgemäße Verfahren auch Polyoxyethylenderivate der Cyanursäure oder der Teilhydrolysate verwenden. Diese Polyoxyethylenderivate können durch Anlagerung von Ethylenoxid an Cyanursäure oder an Teilhydrolysate des Cyanurchlorids erhalten werden. In diesem Fall steht  $R^4$  in Formel (I) für



Die Zahl der durchschnittlich anwesenden Oxyethyleneinheiten wird durch n wiedergegeben und beträgt zwischen 1 und 6. Vorzugsweise besitzt n einen Wert von 1 bis 4.

Besonders bevorzugt verwendet für das erfindungsgemäße Verfahren werden Produkte, bei denen in Formel (I)  $R^1$  für Cl,  $R^2$  für Cl oder  $\text{OR}^4$  und  $R^3$  für  $\text{OR}^4$  steht, d.h. Produkte, die durch Hydrolyse von einer oder zwei C-Cl-Bindungen des Cyanurchlorids erhalten werden. Die hierbei gebildeten C-O-Bindungen können in Form von C-OH-Bindungen vorliegen ( $R^4 = \text{H}$ ) oder in neutralisierter Form ( $R^4 = \text{Metall}$ ) oder in Form der jeweiligen Oxyethylenaddukte



Diese Teilhydrolysate sind durch milde Hydrolyse von Cyanurchlorid besonders leicht zugänglich. Als Metallkationen für die neutralisierten Formen kommen wiederum insbesondere Natrium- oder Kaliumionen in Frage. Das in der ersten Hydrolysestufe aus Cyanurchlorid gebildete und mittels Alkalimetallhydroxid neutralisierte Produkt der Formel (I), bei dem R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für Cl stehen und bei dem R<sup>3</sup> für ONa oder OK steht, hat sich als besonders geeignet für das erfindungsgemäße Verfahren erwiesen.

Das Behandeln der Fasermaterialien nach dem erfindungsgemäßen Verfahren kann nach allgemein bekannten Methoden erfolgen. Gut geeignet ist eine Applikation von Lösungen oder Dispersionen, welche mindestens ein Produkt der Formel (I) enthalten, mittels Foulardierung. Diese Behandlung wird zweckmäßigerweise mit einer wäßrigen Flotte durchgeführt, welche 1 bis 12 Gew.%, bezogen auf die gesamte Flotte, an einem oder mehreren Produkten der Formel (I) enthält. Im Normalfall enthält das Fasermaterial nach dem darauffolgenden Abquetschen etwa 1 bis 6 Gew.% an Produkt der Formel (I), bezogen auf Gesamtgewicht des ausgerüsteten Fasermaterials. Die anschließende Trocknung kann in bekannten Vorrichtungen erfolgen und wird vorzugsweise in einem Temperaturbereich von 80 bis 130 °C durchgeführt. Während des Trocknungsvorgangs kann ein Temperaturgradient vorliegen. Gleichzeitig mit der Trocknung findet eine Reaktion (Vernetzung) von Produkt der Formel (I) mit Cellulose statt. Diese Reaktion wird begünstigt durch Vorliegen eines alkalischen pH-Werts.

Die Vernetzung mit den OH-Gruppen der Cellulose wird somit begünstigt durch die Anwesenheit alkalischer Verbindungen. Selbst wenn für das erfindungsgemäße Verfahren bereits alkalische Verbindungen der Formel (I), z.B. Metallsalze von Teilhydrolysaten des Cyanurchlorids (siehe Ansprüche 4 und 5) eingesetzt werden, empfiehlt sich der Zusatz weiterer alkalischer Verbindungen zu den Behandlungsflotten. Insbesondere Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid sind hierfür gut geeignet. An Stelle der zusätzlichen Zugabe dieser alkalischen Verbindungen zu den Behandlungsflotten läßt sich das erfindungsgemäße Verfahren auch zweistufig durchführen. Dies geschieht beispielsweise, indem man in der ersten Stufe auf die Fasermaterialien eine erste wäßrige Behandlungsflotte aufbringt, welche ein Produkt der Formel (I) enthält und einen pH-Wert aufweist, bei dem diese Flotte hohe Stabilität besitzt, z.B. einen pH-Wert von 7 bis 10. Diese erste wäßrige Behandlungsflotte kann weitere Produkte, wie Reaktivfarbstoffe, enthalten. Das Aufbringen dieser ersten Behandlungsflotte kann durch Foulardierung erfolgen. Nach dem Abquetschen wird das Fasermaterial getrocknet. In einer zweiten Stufe wird eine zweite wäßrige Behandlungsflotte aufgebracht, welche die für die Vernetzung mit Cellulose erforderliche Menge an alkalischer Verbindung enthält. Diese alkalische Verbindung ist bevorzugt Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid. Nach der Applikation der zweiten Flotte wird getrocknet, z.B. bei 80 bis 130 °C, wobei die Vernetzung stattfindet. Die zweite Behandlungsflotte kann z.B. eine wäßrige Natriumhydroxid- oder Kaliumhydroxidlösung relativ hoher Konzentration, z.B. zwischen 30 und 60 Gew.%, sein.

Bei den angewandten Temperaturen von z.B. 80 bis 130 °C findet in Gegenwart alkalischer Verbindungen eine Vernetzung (Kondensation) mit Cellulose statt. Aus diesem Grund wird die Behandlung der Fasermaterialien mit Behandlungsflüssigkeit vorzugsweise bei einem pH-Wert im Bereich von 7 bis 13 (gemessen bei 20 °C) durchgeführt.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren behandelten Fasermaterialien zeichnen sich durch gute Pflegeleicht- bzw. Knitterfesteigenschaften aus. Diese Eigenschaften lassen sich z.B. durch Bestimmung des Knitterwinkels (Knittererholungswinkels) bzw. indirekt über das Wasserrückhaltevermögen (DIN 53814) quantitativ erfassen. Die Bestimmung des Knitterwinkels wird nach DIN 53890 (Ausgabe 1972) (Trockenknitterwinkel) bzw. nach der in Melliand, Textilberichte 39 - 5/1958, Seiten 552 bis 554 beschriebenen Methode (Naß-Knitterwinkel) durchgeführt.

Die Erfindung wird nunmehr durch Ausführungsbeispiele veranschaulicht.

#### Beispiel 1

74 g (0,4 Mol) Cyanurchlorid und 500 g entmineralisiertes Wasser werden in einem Kolben vorgelegt. Unter starkem Rühren werden nun bei 5 - 10 °C 64 g (0,8 Mol) Natronlauge (50 %ig) während ca. 60 Minuten zugetropft. Anschließend wird 3 Stunden bei 20 - 25 °C nachgerührt, wobei der pH-Wert durch Zugabe von insgesamt 1 - 3 g Natronlauge (50 %) im alkalischen Bereich gehalten wird. Es entsteht eine klare Lösung mit sehr wenig ungelösten Anteilen. Es werden noch 6 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> zugegeben und 30 Minuten bei 20 - 25 °C gerührt. Nach einer Filtration erhält man eine wasserklare Lösung mit ca. 12 % Wirksubstanz, die als Hauptprodukt das Natriumsalz des 2,4-Dichlor-6-hydroxy-1.3.5-Triazins enthält.

Ausrüstung: In eine Flotte, die 340 g/l des obigen Reaktionsgemisches (enthaltend ca. 0,2 Mol des o.a. Na-Salzes) und 32 g/l wäßrige NaOH (50 %) enthält, taucht man ein Baumwoll-Popeline-Muster (Quadratmetergewicht ca. 120 g), anschließend wird foulardiert, wobei die Flottenaufnahme ca. 75 % beträgt. Man trocknet anschließend 10 Minuten bei 110 °C und spült mit Wasser, bis der pH-Wert etwa bei 7 liegt.

Anschließend wird noch einmal getrocknet. In einem zweiten Versuch wurde an Stelle des Popeline-Musters ein Baumwoll-Batist (80 g/m<sup>2</sup>) eingesetzt (Flottenaufnahme ca. 100 %, übrige Bedingungen wie oben).

#### Beispiel 2 (Vergleich):

In einem Vergleichsversuch wurden ca. 140 g/l (enthaltend ca. 0,4 Mol eines modifizierten N, N'-Dimethyl-dihydroxy-ethylenharnstoffs (DMDHEU); die Modifikation besteht in einer teilweisen Veretherung der beiden OH-Gruppen mit 1.6-Hexandiol) eines handelsüblichen formaldehydfreien Cellulosevernetzers (KNITTEX® FF der Firma Pfersee Chemie) in Form einer wäßrigen Flotte eingesetzt, die zusätzlich 20 g/l MgCl<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O und 0,2 g/l NaBF<sub>4</sub> enthielt. Mit dieser Flotte wurden die oben angegebenen Muster aus Popeline und Baumwoll-Batist behandelt, foulardiert (Flottenaufnahme ca. 75 % bei Popeline und 100 % bei Baumwollbatist) und weiter behandelt, wie oben angegeben, mit der Abweichung, daß nach der Trocknung eine Nachkondensation bei 150 °C während 4 Minuten durchgeführt wurde. Ohne diese Nachkondensation ließen sich keine akzeptablen Ausrüstungsergebnisse erhalten.

Die Ergebnisse (Knitterwinkel, Quellwert, Krumpfung, Kochwaschbeständigkeit) zeigen, daß der Effekt, der beim erfindungsgemäßen Verfahren (Na-Salz des Triazinderivats) erzielt wird, bereits nach einer Trocknung bei 100 bis 110 °C ohne Nachkondensation demjenigen vergleichbar ist, der mit dem Vergleichsversuch nur bei Durchführung einer Nachkondensation bei 150 °C erreicht werden kann. Im Gegensatz zu dem beschriebenen Vergleichsversuch konnte bei dem oben beschriebenen erfindungsgemäßen Beispiel 1 eine Naßvernetzung im Kaltverweilverfahren durchgeführt werden. Beim Vergleichsbeispiel 2 war dies nicht möglich, weil im Fall des aus dem Stand der Technik bekannten Vernetzers eine Nachkondensation (150 °C) unbedingt erforderlich ist. Der Weißgrad der ausgerüsteten Ware war bei beiden Textilmustern im Fall von Beispiel 1 besser als im Fall von Beispiel 2. Der Verrottungsschutz, der bei den Textilproben von Beispiel 1 erhalten wurde, war besser als der im Fall von Beispiel 2 erhaltene.

In weiteren Versuchen wurden gefärbte Gewebeproben einerseits nach dem erfindungsgemäßen Verfahren, andererseits mit einer aus dem Stand der Technik bekannten (DMDHEU enthaltenden) Flotte behandelt. Als Gewebeproben wurden sowohl durch Reaktiv- als auch durch Substantivfärbung gefärbte Muster eingesetzt. Es ergab sich, daß bei den nach dem erfindungsgemäßen Verfahren behandelten Proben die Beeinträchtigung der Lichteinheitlichkeit deutlich geringer war als im Fall der Vergleichsmuster.

#### Beispiel 3

Das nachfolgend beschriebene Beispiel zeigt, daß beim erfindungsgemäßen Verfahren der gleichzeitige Einsatz von Vernetzer (Triazinderivat) und Reaktivfarbstoff in alkalischer wäßriger Flotte möglich ist.

Flotte A:	140 g/l 20 g/l 0,2 g/l	KNITTEX® FF MgCl <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O NaBF <sub>4</sub>
Flotte B:	340 g/l 32 g/l	Produkt nach Beispiel 1 hergestellt wäßrige NaOH (50 %)
Flotte C:	wie B mit zusätzlich	
	20 g/l 5 g/l	Reaktivfarbstoff "Cibacron® -Rot F-B" und wäßrige NaOH (50 %)
Flotte D:	Wasser	

Je ein Stoffmuster Baumwoll-Popeline und Baumwoll-Batist werden bei Raumtemperatur in die Flotten A bis D getaucht und abgequetscht. (Flottenaufnahme: Popeline ca. 75 %, Batist ca. 100 %). Anschließend wird 10 Minuten bei 110 °C unter Spannung getrocknet. Die Muster wurden anschließend halbiert, je eine Hälfte wurde 5 Minuten bei 150 °C nachkondensiert. Die Muster aus Flotte B wurden mit Wasser gespült, bis das Spülwasser einen pH-Wert von etwa 7 aufwies und bei 100 °C 10 Minuten getrocknet; die Muster aus Flotte C wurden mit einer wäßrigen Lösung, die 2 g/l "Tinovetin® JUN" und 1 g/l Soda enthielt, bei Siedetemperatur nachbehandelt, anschließend mit Wasser neutral gespült und bei 100 °C 10 Minuten getrocknet. Tinovetin® JUN (Hersteller: Ciba-Geigy) enthält Wasser und ein oberflächenaktives Mittel.

Die Knitterwinkelwerte können der folgenden Tabelle entnommen werden:

# EP 0 616 071 A1

5

Muster getrocknet					
Baumwoll-Batist		A	B	C	D
Knitterwinkel (trocken)	Kette	60 °	76 °	72 °	53 °
	Schuß	61 °	78 °	77 °	57 °
Knitterwinkel (naß)	Kette	94 °	119 °	125 °	92 °
	Schuß	99 °	126 °	119 °	93 °

10

Muster nachkondensiert					
Baumwoll-Batist		A	B	C	D
Knitterwinkel (trocken)	Kette	81 °	79 °	85 °	51 °
	Schuß	86 °	80 °	85 °	59 °
Knitterwinkel (naß)	Kette	107 °	119 °	126 °	88 °
	Schuß	113 °	112 °	125 °	93 °

15

20

Muster getrocknet					
Baumwoll-Popeline		A	B	C	D
Knitterwinkel (trocken)	Kette	66 °	78 °	84 °	60 °
	Schuß	73 °	86 °	89 °	68 °
Knitterwinkel (naß)	Kette	88 °	110 °	114 °	78 °
	Schuß	90 °	112 °	113 °	83 °

25

30

Muster nachkondensiert					
Baumwoll-Popeline		A	B	C	D
Knitterwinkel (trocken)	Kette	85 °	96 °	82 °	55 °
	Schuß	89 °	91 °	93 °	70 °
Knitterwinkel (naß)	Kette	104 °	109 °	117 °	66 °
	Schuß	100 °	121 °	113 °	81 °

35

40

Ein höherer Wert für den Knitterwinkel bedeutet einen besseren Effekt der Knitterfestausrüstung.

Ein weiteres Baumwoll-Batist-Muster wird in Flotte B getränkt und einem Naßvernetzungsprozeß nach dem Kaltverweilverfahren unterzogen. Es wurde ein Trockenknitterwinkel von etwa 72 ° und ein Naßknitterwinkel von etwa 118 ° gemessen. Nach einer Kochwäsche bleiben diese Knitterwinkel unverändert.

## 45 Beispiel 4

148 g (0,8 Mol) Cyanurchlorid und 440 g entmineralisiertes Wasser werden im Kolben vorgelegt und unter ständiger Kühlung bei 5 - 10 °C im Verlauf von ca. 2 Stunden 200 g (1,6 Mol) wäßrige Kaliumhydroxidlösung (45 %ig) unter starkem Rühren zugetropft. Danach wird weitere 2 Stunden bei 20 - 25 °C nachgerührt, wobei der pH-Wert durch Zugabe von insgesamt ca. 2 g wäßriger KOH (45 %ig) im alkalischen Bereich gehalten wird. Zum Schluß gibt man noch 8 g festes Kaliumcarbonat zu und löst dieses während 15 Minuten bei 20 - 25 °C. Nach dem Filtrieren erhält man eine klare, dünnflüssige Lösung mit ca. 22 % Wirksubstanz.

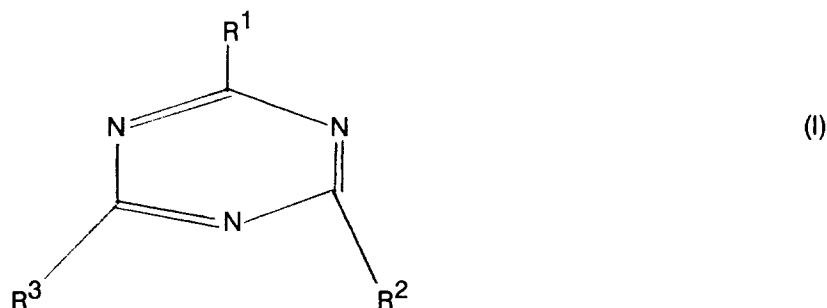
Ausrüstung: Mit einer Behandlungsflotte, die 200 g/l der so erhaltenen Lösung (enthaltend ca. 0,2 Mol Kaliumsalz des 2,4-Dichlor-6-hydroxy 1,3,5-Triazins) und 32 g/l 50 %ige wäßrige NaOHLösung enthielt, wurden die gleichen Gewebeproben, wie in Beispiel 1 beschrieben, behandelt. Ein Effektniveau wie mit Produkt aus Beispiel 1 wurde erhalten.

50

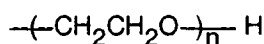
55

# **Patentansprüche**

1. Verfahren zur Behandlung von Fasermaterialien, welche zu 20 bis 100 Gew. % aus Cellulosefasern bestehen, dadurch gekennzeichnet, daß auf die Fasermaterialien mindestens ein Produkt der allgemeinen Formel (I)



aufgebracht wird, worin  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  unabhängig voneinander jeweils für Cl oder  $OR^4$  stehen und alle anwesenden  $R^4$  unabhängig voneinander für Wasserstoff, ein Metall oder für



- stehen, wobei n für eine Zahl von 1 bis 6, vorzugsweise von 1 bis 4 steht.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß wasserlösliche Produkte der Formel (I) verwendet werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß alle anwesenden  $R^4$  unabhängig voneinander für H, Na oder K stehen.
4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß  $R^1$  für Cl steht,  $R^2$  für Cl oder  $OR^4$  und  $R^3$  für  $OR^4$  steht.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß  $R^1$  und  $R^2$  für Cl stehen und  $R^3$  für ONa oder OK steht.
6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß auf die Fasermaterialien zusammen mit einem Produkt der Formel (I) ein Reaktivfarbstoff aufgebracht wird.
7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß eine wäßrige Dispersion oder wäßrige Lösung, welche mindestens ein Produkt der Formel (I) enthält, auf die Fasermaterialien aufgebracht wird und daß die Fasermaterialien anschließend getrocknet werden.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Lösung oder Dispersion einen pH-Wert im Bereich von 7 bis 13 bei 20 °C aufweist.
9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Fasermaterialien bei einer Temperatur im Bereich von 80 bis 130 °C getrocknet werden.





Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 94 10 2173

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.5)
X	GB-A-896 814 (CIBA LTD.) * Seite 2, linke Spalte, Zeile 35 - rechte Spalte, Zeile 98; Ansprüche; Beispiel 9 * ---	1-9	D06M13/358 D06M13/364 D06P1/642
X	US-A-3 124 414 (HANS DOLMETSCH) * Ansprüche * ---	1-9	
X	DE-B-10 85 492 (CHEMISCHE FABRIK GRÜNAU AG.) * Seite 1, Spalte 1, Zeile 18 - Spalte 2, Zeile 24; Ansprüche * ---	1-9	
A	DE-B-11 48 222 (CIBA AG.) * das ganze Dokument * ---	1-9	
A	EP-A-0 174 794 (WOOL DEVELOPMENT INTERNATIONAL) * das ganze Dokument * -----	6	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.5)
			D06M D06P
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 6. Juli 1994	Prüfer Blas, V
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 : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument ----- & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	