

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 1 707 665 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
04.10.2006 Patentblatt 2006/40

(51) Int Cl.:
D06M 13/282 (2006.01) **D06M 13/288** (2006.01)
D06M 13/292 (2006.01) **D06M 15/61** (2006.01)
D06M 13/332 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **05006920.2**

(22) Anmeldetag: **30.03.2005**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IS IT LI LT LU MC NL PL PT RO SE SI SK TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL BA HR LV MK YU

(71) Anmelder: **Huntsman Textile Effects (Germany)
GmbH
86462 Langweid (DE)**

(72) Erfinder:
• **Dermeik, Salman, Dr.
86157 Augsburg (DE)**
• **Braun, Reinhold
86830 Schwabmünchen (DE)**
• **Lemmer, Karl-Heinz
86156 Augsburg (DE)**
• **Lung, Martin
72116 Mössingen (DE)**

(54) **Verfahren zur flammhemmenden Ausrüstung von Fasermaterialien**

(57) Bei Fasermaterialien in Form von textilen Flächengebilden oder Garnen lassen sich flammhemmende Eigenschaften dadurch erzielen, dass man auf die Fasermaterialien ein Polyethylenimin und eine Phosphonsäure aufbringt.

EP 1 707 665 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur flammhemmenden Ausrüstung von Fasermaterialien.

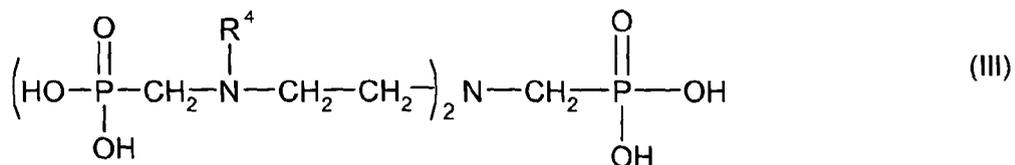
[0002] Es ist bekannt, Fasermaterialien mit bestimmten Produkten zu behandeln, um ihnen flammhemmende Eigenschaften zu verleihen. So beschreiben beispielsweise die DE-A 30 03 648 und DE-A 42 44 194 die Verwendung stickstoffhaltiger Kondensationsprodukte bei der Papierherstellung.

Die EP-A 542 071 beschreibt Holzschutzmittel, welche Kupfersalze enthalten und welche zusätzlich Polyethylenimin und/oder Phosphonsäure enthalten können.

Die aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren zur Behandlung von Fasermaterialien sind nicht optimal, wenn es darum geht, Wolle enthaltende Materialien flammhemmend auszurüsten. Vielfach lässt sich hierbei mit bekannten Verfahren eine genügende flammhemmende Ausrüstung nicht erzielen und/oder die resultierenden flammhemmenden Eigenschaften werden bereits nach kurzer Zeit verschlechtert, wenn die behandelten Fasermaterialien mit Wasser in Berührung kommen.

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein verbessertes Verfahren zu entwickeln, um Fasermaterialien flammhemmend auszurüsten, wobei insbesondere auch Fasermaterialien, die 30 bis 100 Gew% Wolle enthalten, gute flammhemmende Wirkungen verliehen werden können, die auch eine gute Permanenz aufweisen, d.h. flammhemmende Wirkungen, die nicht deutlich verschlechtert werden, wenn die Fasermaterialien mit Wasser in Berührung kommen.

[0003] Die Aufgabe wurde gelöst durch ein Verfahren zur flammhemmenden Ausrüstung eines Fasermaterials, welches in Form eines textilen Flächengebildes oder in Form eines Garns vorliegt und weniger als 20 Gew% Cellulosefasern enthält, wobei man das Fasermaterial nacheinander oder gleichzeitig mit einer Komponente A und einer Komponente B behandelt, wobei Komponente A ein verzweigtes Polyethylenimin ist, das primäre, sekundäre und tertiäre Aminogruppen enthält und das ein Gewichtsmittel des Molgewichts im Bereich von 5.000 bis 1.500.000, vorzugsweise 10.000 bis 1.000.000, besitzt und bei dem das zahlenmäßige Verhältnis von sekundären Aminogruppen zu primären Aminogruppen im Bereich von 1,00 : 1 bis 2,50 : 1 und das zahlenmäßige Verhältnis von sekundären Aminogruppen zu tertiären Aminogruppen im Bereich von 1,20 : 1 bis 2,00 : 1 liegt, oder wobei Komponente A ein Gemisch solcher Polyethylenimine ist, wobei Komponente B eine Phosphonsäure der Formel (I), (II) oder der Formel (III) ist



wobei in den Formeln (I), (II) oder (III) in bis zu 50 % der an Phosphor gebundenen OH-Gruppen das Wasserstoffatom durch ein Alkalimetall oder eine Ammoniumgruppe substituiert sein kann, wobei jedoch vorzugsweise 100 % dieser OH-Gruppen in nicht-neutralisierter Form vorliegen,

oder wobei Komponente B ein Gemisch von Verbindungen ist, die aus Verbindungen der Formel (I), (II) oder (III) ausgewählt sind,

EP 1 707 665 A1

wobei

y die Werte 0, 1 oder 2 annehmen kann und vorzugsweise den Wert 0 besitzt,

R¹ für H oder OH steht,

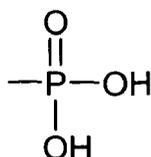
R für einen linearen oder verzweigten Alkylrest steht, der 1 bis 7 Kohlenstoffatome enthält, wenn R¹ = OH ist und 3 bis

5 7 Kohlenstoffatome enthält, wenn R¹ = H ist

wobei

R² für

10



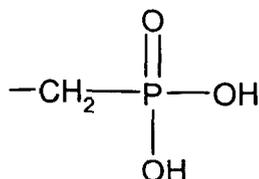
15

steht,

wobei R³ für H oder R², vorzugsweise für R² steht und wobei

alle Reste R⁴ unabhängig voneinander für H oder für

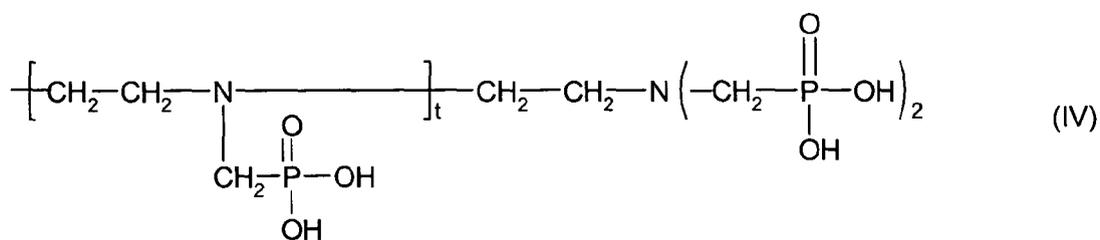
20



25

30 oder für einen Rest der Formel (IV) stehen

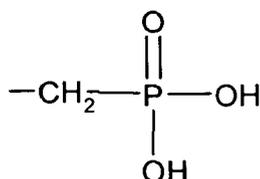
35



40

wobei es bevorzugt ist, wenn 50 bis 100 % aller anwesenden Reste R⁴ für

45



50

stehen,

wobei t 0 oder eine Zahl von 1 bis 10 ist.

[0004] Im Rahmen der hier beschriebenen Erfindung werden unter Fasermaterialien Garne aus natürlichen oder synthetischen Fasern oder textile Flächegebilde aus solchen Fasern verstanden,

55

wobei auch Mischungen solcher Fasern vorliegen können. Diese Materialien sind vorzugsweise frei von Cellulosefasern, auf jeden Fall aber enthalten sie weniger als 20 Gew% an Cellulosefasern.

Vorzugsweise bestehen die Fasermaterialien zu 30 bis 100 Gew% aus Wolle. Die restlichen 0 bis 70 Gew% können

Polyolefinfasern, Polyacrylnitrilfasern, Polyamidfasern sein. Weniger bevorzugt als Mischungspartner für die Wolle sind Polyesterfasern. Die Fasermaterialien können auch, was aber weniger bevorzugt ist, einen Wollegehalt von weniger als 30 Gew% aufweisen oder vollständig frei von Wolle sein. Als Fasern kommen für diese Alternative wiederum die oben genannten Fasern in Frage.

[0005] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird ein Fasermaterial nacheinander oder gleichzeitig mit einer Komponente A und einer Komponente B behandelt. Es können also A und B gleichzeitig auf das Fasermaterial aufgebracht werden, z.B. in Form eines Gemischs, das die Komponenten A und B enthält. Vorteilhaft ist es häufig, die Komponenten A und B nacheinander aufzubringen, wobei es ferner bevorzugt ist, die Komponente A (Polyethylenimin) früher auf das Fasermaterial aufzubringen als Komponente B (Phosphonsäure). Es hat sich nämlich herausgestellt, dass in vielen Fällen mit dieser Vorgehensweise eine effektivere flammhemmende Wirkung erzielt werden kann als mit den anderen genannten Verfahrensvarianten.

Entscheidet man sich dafür, die Komponenten A und B vor dem Aufbringen auf das Fasermaterial zu mischen, d.h. also A und B gleichzeitig auf das Fasermaterial aufzubringen, was vor allem in Frage kommt, wenn das Fasermaterial zu einem hohen Anteil aus Wolle besteht, so empfiehlt es sich häufig, den pH-Wert der Mischung vor dem Aufbringen auf das Fasermaterial auf einen Wert von mehr als 4, bevorzugt auf einen Wert im Bereich von 6 bis 8 einzustellen. Besonders gut geeignet für diese pH-Steuerung ist eine wässrige Lösung von Ammoniak. Es können hierzu auch Amine verwendet werden. Bei Verwendung von Ammoniak lässt sich ein Gemisch aus Komponente A, Komponente B und Wasser als homogene wässrige Lösung erhalten, die zur Behandlung der Fasermaterialien nach dem erfindungsgemäßen Verfahren sehr gut geeignet ist.

Die Verwendung von Ammoniak hat den Vorteil, dass bei einer späteren thermischen Behandlung der Fasermaterialien, z.B. bei 110°C bis 180°C, Ammoniak vom Fasermaterial entfernt wird. Die Folge ist eine gute Permanenz der flammhemmenden Ausrüstung.

[0006] Es ist häufig von Vorteil, wenn man die Komponente A und/oder die Komponente B nicht in reiner Form auf das Fasermaterial aufbringt, sondern in Form eines Gemischs mit Wasser, wenn man also sowohl Komponente A als auch Komponente B jeweils in Form eines Gemischs aufbringt, das Komponente A bzw. Komponente B und zusätzlich Wasser enthält. So kann man Komponente A beispielsweise in Form eines Gemischs einsetzen, das 50 bis 500 Gew.teile Wasser pro 100 Gew.teile Komponente A enthält, und Komponente B in Form eines Gemischs, das 20 bis 300 Gew.teile Wasser pro 100 Gew.teile Komponente B enthält. Eines oder beide dieser Gemische können weitere Komponenten enthalten, z.B. Polymaleinsäure oder teilhydrolysiertes Polymaleinsäureanhydrid. Der Zusatz von teil- oder vollhydrolysiertem Polymaleinsäureanhydrid liegt, wenn ein solcher Zusatz verwendet wird, bevorzugt im Bereich von 1 bis 5 Gew%, bezogen auf Gesamtgemisch, das Komponente A bzw. Komponente B und Wasser enthält.

[0007] Wenn Polymaleinsäure oder teilhydrolysiertes Polymaleinsäureanhydrid verwendet werden, setzt man dieses vorzugsweise einem Gemisch zu, das Komponente A und Wasser enthält. Dieser Zusatz bewirkt in einer Reihe von Fällen eine Erhöhung der Permanenz des flammhemmenden Effekts. Unter "Permanenz" ist in diesem Zusammenhang zu verstehen, dass die flammhemmenden Eigenschaften der Fasermaterialien im Großen und Ganzen erhalten bleiben, auch wenn das Fasermaterial in Kontakt mit Wasser kommt. Diese Erhöhung der Permanenz könnte daran liegen, dass die zusätzliche Verwendung von teilweise oder vollständig hydrolysiertem Polymaleinsäureanhydrid zu einer besseren Fixierung der Komponente A und/oder Komponente B auf dem Fasermaterial führt.

[0008] Ferner kann es in manchen Fällen von Vorteil sein, zusätzlich einen Teilester der Orthophosphorsäure auf das Fasermaterial aufzubringen. Das Aufbringen dieses Teilesters kann gleichzeitig mit dem Aufbringen der Komponente A oder der Komponente B oder, was bevorzugt ist, getrennt davon in einem separaten Arbeitsgang erfolgen. Die Menge an Orthophosphorsäureteilester, die aufgebracht wird, liegt bevorzugt im Bereich von 2 bis 10 Gew%, bezogen auf wasserfreies Fasermaterial. Als Phosphorsäureteilester sind unter anderem Mono- oder Diester der Orthophosphorsäure mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen in der Alkoholkomponente des Esters geeignet, oder Gemische solcher Mono- und Diester. Ein Beispiel hierfür ist Diisooctyl-phosphat oder Diphenylphosphat oder Bis-(t-butyl-phenyl-) phosphat. Durch den Zusatz solcher Ester lässt sich vielfach die flammhemmende Wirkung steigern.

[0009] Vorzugsweise enthalten weder Komponente A noch Komponente B noch die Gemische aus Komponente A oder Komponente B und Wasser Metalle oder Metallverbindungen, abgesehen von unwesentlichen Verunreinigungen. Dies ist ein Vorteil aus Kosten- und aus Umweltgründen, z.B. im Vergleich zum bekannten ZIRPRO® -Verfahren, wo mit Zirkoniumverbindungen gearbeitet wird, und außerdem wird dadurch vermieden, dass die fertigen Fasermaterialien durch Metallionen gefärbt sind. Gegebenenfalls können zwar in Komponente B in bis zu 50 % der an Phosphor gebundenen Hydroxygruppen die Wasserstoffatome durch Alkalimetall- oder Ammoniumionen ersetzt sein, jedoch ist dies nicht bevorzugt.

[0010] Das Aufbringen von Komponente A, Komponente B oder von einem Gemisch, das außer Komponente A oder Komponente B noch Wasser enthält, auf das Fasermaterial kann nach beliebigen Methoden erfolgen. Am günstigsten ist es, auf das Fasermaterial ein Gemisch zu applizieren, das Wasser und Komponente A enthält und anschließend ein Gemisch, das Wasser und Komponente B enthält. Die Applikation kann, wenn das Fasermaterial als textiles Flächengebilde vorliegt, mittels der bekannten Methode der Foulardierung erfolgen. Liegt das Fasermaterial in Form eines Garns

vor, so kann die Applikation der Komponenten A und B erfolgen, indem man das Garn durch ein oder mehrere Bäder führt, die Komponente A bzw. Komponente B und Wasser enthalten, und anschließend die Garne trocknet. Es ist aber auch möglich, eine Spule, auf die das Garn aufgewickelt ist, im Rahmen eines Färbeprozesses in ein oder mehrere Bäder zu tauchen, welche Komponente A und/oder Komponente B enthalten, und anschließend die Spule zu trocknen.

[0011] Unabhängig davon, ob die Komponenten A und B jeweils als Gemisch mit Wasser oder in reiner Form auf das Fasermaterial aufgebracht werden, besteht eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens darin, dass das Gewichtsverhältnis der auf das Fasermaterial aufgetragenen Menge an Komponente A zur Menge an aufgetragener Komponente B im Bereich von 1 : 1,8 bis 1 : 5,0 liegt, jeweils bezogen auf wasserfreie Produkte. Vorzugsweise liegt das Verhältnis im Bereich von 1 : 2,3 bis 1 : 3,5.

[0012] Die Menge an Komponente A und an Komponente B, die auf das Fasermaterial aufgebracht werden, wird vorzugsweise so bemessen, dass auf dem fertigen Fasermaterial 3 bis 10 Gew% Komponente A und 7 bis 20 Gew% Komponente B vorliegen, bezogen auf wasserfreies Fasermaterial.

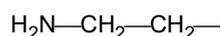
[0013] Die Komponente A ist ein Polyethylenimin. Wie bei Polymeren üblich, handelt es sich hierbei im Normalfall nicht um ein Produkt, das aus lauter gleichen Molekülen besteht, sondern das ein Gemisch aus Produkten unterschiedlicher Kettenlänge ist. Bei Polyethyleniminen kommt noch die aus der Literatur bekannte Tatsache hinzu, dass im Normalfall ein Gemisch verzweigter Polymerer vorliegt, dessen einzelne Moleküle sich auch noch in der Anzahl der Verzweigungseinheiten unterscheiden. Dies wird durch das unten näher erläuterte Verhältnis der Anzahl von sekundären zu primären Aminogruppen und zu tertiären Aminogruppen ausgedrückt. Polyethylenimine sind aus der Literatur bekannte Produkte. Sie können unter anderem durch Umsetzung von 1.2-Ethylendiamin mit 1.2-Dichlorethan hergestellt werden. Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens verwendet man bevorzugt Polyethylenimine, die durch Polymerisation von unsubstituiertem Aziridin (Ethylenimin) hergestellt werden können. Diese Polymerisation kann nach bekannten Methoden, gegebenenfalls unter Zusatz saurer Katalysatoren, z.B. Salzsäure, und gegebenenfalls in Gegenwart von Wasser durchgeführt werden.

Für das erfindungsgemäße Verfahren geeignete Polyethylenimine sind auf dem Markt erhältlich, z.B. von der Firma BASF, Deutschland (LUPASOL® -Typen und POLYMIN® -Typen).

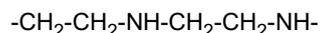
[0014] Die US 6 451 961 B2₁ und die US 5 977 293 beschreiben Polyethylenimine und Verfahren zu deren Herstellung. Die dort beschriebenen Polyethylenimine können zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens verwendet werden, sofern sie die oben und in Anspruch 1 genannten Bedingungen erfüllen. Ferner beschreiben D.A. Tomalia et al in "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 1. Wiley N.Y. 1985, Seiten 680 - 739, geeignete Polyethylenimine und Verfahren zu ihrer Herstellung.

Polyethylenimine, ihre Herstellung und Eigenschaften werden auch in D. Horn. "Polyethylenimine-Physicochemical Properties and Applications, in "Polymeric Amines and Ammonium Salts". Goethals E.J., Pergamon Press: Oxford, New York 1980, Seiten 333 - 355, beschrieben.

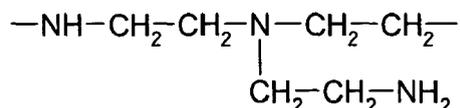
[0015] Die für das erfindungsgemäße Verfahren als Komponente A geeigneten Polyethylenimine sind verzweigt. Das heißt, dass das Polymer, welches Endgruppen der Formel



und innerhalb der Polymerkette Einheiten der Formel



aufweist, zusätzlich innerhalb der Kette noch Einheiten der Formel



enthält.

Das Polymer enthält also primäre, sekundäre und tertiäre Aminogruppen.

Damit die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens gute Effekte bezüglich flammhemmender Eigenschaften der Fasermaterialien liefert, müssen die zahlenmäßigen Verhältnisse zwischen den einzelnen Aminogruppen Werte in einem bestimmten Bereich annehmen. So muß in Komponente A das Verhältnis der Anzahl sekundärer Aminogruppen zur Anzahl primärer Aminogruppen im Bereich von 1,00 : 1 bis 2,50 : 1 liegen, und das Verhältnis der Anzahl sekundärer Aminogruppen zur Anzahl tertiärer Aminogruppen im Bereich von 1,20 : 1 bis 2,00 : 1. Diese zahlenmäßigen Werte

lassen sich steuern über die Parameter bei der Herstellung der Polyethylenimine.

Die in einem bestimmten Polyethylenimin oder Gemisch von Polyethylenimininen vorliegenden Werte für die genannten zahlenmäßigen Verhältnisse der verschiedenen Aminogruppen lassen sich über ^{13}C -NMR-Spektroskopie bestimmen. Dies wird erläutert in "T. St. Pierre and M. Geckle, ^{13}C -NMR-Analyse of Branched Polyethyleneimine, J. Macromol. SCI.-CHEM., Vol. A 22 (5 - 7), Seiten 877 - 887 (1985)".

[0016] Komponente A, die, wie bei Polymeren üblich, normalerweise ein Gemisch von Polymeren ist und aus Polyethyleniminmolekülen unterschiedlichen Molgewichts und unterschiedlichen Verzweigungsgrades besteht, besitzt ein Gewichtsmittel des Molgewichts im Bereich von 5.000 bis 1.500.000, vorzugsweise im Bereich von 10.000 bis 1.000.000. Der im Einzelfall vorliegende Wert für dieses mittlere Molgewicht lässt sich nach Verfahren bestimmen, wie sie aus der Polymerliteratur bekannt sind, z.B. mittels Gelpermeationschromatographie und Detektion mittels Lichtstreuung. Hierzu kann man folgendermaßen vorgehen:

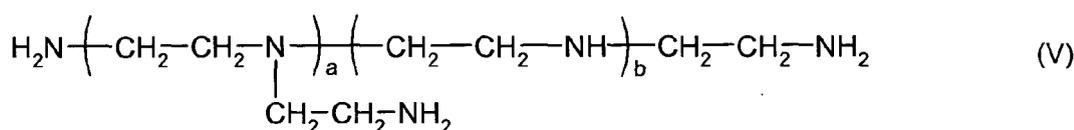
Man verwendet als Säule eine oder mehrere "PSS-Suprema"-Typen (beziehbar von "Polymer Standards Service GmbH", Mainz, DE), die auf den vorgesehenen Molgewichtsbereich eingestellt sind; Elutionsmittel 1,5%ige Ameisensäure in Wasser; Mehrwinkel-Lichtstreuendetektor

MALLS (ebenfalls beziehbar u.a. von "Polymer Standards Service"); ein interner Standard kann gegebenenfalls zusätzlich verwendet werden.

Die oben und in Anspruch 1 genannten Werte für das Gewichtsmittel des Molgewichts beziehen sich auf diese Bestimmungsmethode.

Das mittlere Molgewicht von Polyethylenimininen lässt sich steuern durch Variation der Parameter bei ihrer Herstellung.

[0017] Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, dass Komponente A ein Polyethylenimin ist, das durch Polymerisation von Ethylenimin gebildet wird und das folgende Struktur aufweist (Formel (V))



wobei die Polymerisation gegebenenfalls sauer katalysiert wird,

wobei die einzelnen Einheiten, welche tertiäre Aminogruppen enthalten und die einzelnen Einheiten, welche sekundäre Aminogruppen enthalten, beliebig über die Polymerkette verteilt sein können,

wobei

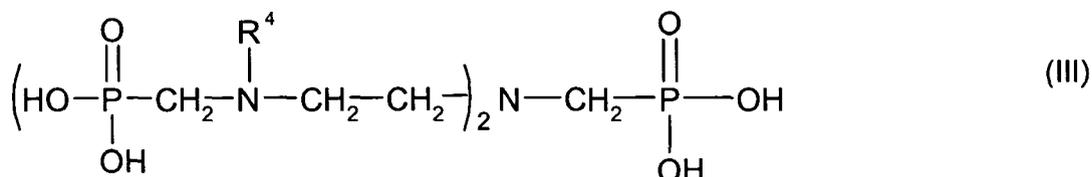
b größer als a ist und wobei a und b solche Werte besitzen, dass die in Anspruch 1 genannten Bedingungen für das Molgewicht und für die zahlenmäßigen Verhältnisse der Aminogruppen untereinander erfüllt sind oder wobei Komponente A ein Gemisch solcher Polyethylenimine ist.

Wie erwähnt, ist Komponente A normalerweise ein Gemisch von Polyethylenimininen. Die oben genannte bevorzugte Ausführungsform besteht also im Normalfall darin, dass Komponente A ein Gemisch von Verbindungen der Formel (V) ist. Die Werte von a und b in den Verbindungen der Formel (V) müssen natürlich so gewählt werden, dass die an dem Gemisch ermittelten Werte für die zahlenmäßigen Verhältnisse der einzelnen Aminogruppen zueinander und für das mittlere Molgewicht in den oben und in Anspruch 1 genannten Bereichen liegen. Die Steuerung dieser Werte kann, wie erwähnt, über die Parameter bei der Herstellung der Polyethylenimine erfolgen.

Komponente B ist eine Phosphonsäure der Formel (I), der Formel (II) oder der Formel (III)

[0018]



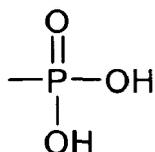


[0019] Komponente B kann auch ein Gemisch von Verbindungen sein, die aus Verbindungen der Formel (I), der Formel (II) und der Formel (III) ausgewählt sind.

In Formel (I) bedeutet R einen linearen oder verzweigten Alkylrest. Dieser Alkylrest enthält für den Fall, dass der unten genannte Rest R¹ eine Hydroxygruppe ist, 1 bis 7 Kohlenstoffatome. Falls R¹ Wasserstoff ist, enthält der Rest R 3 bis 7 Kohlenstoffatome.

Der Rest R¹ in Formel (1) steht für H oder OH.

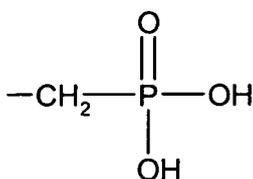
In Formel (I) steht der Rest R² für den Rest



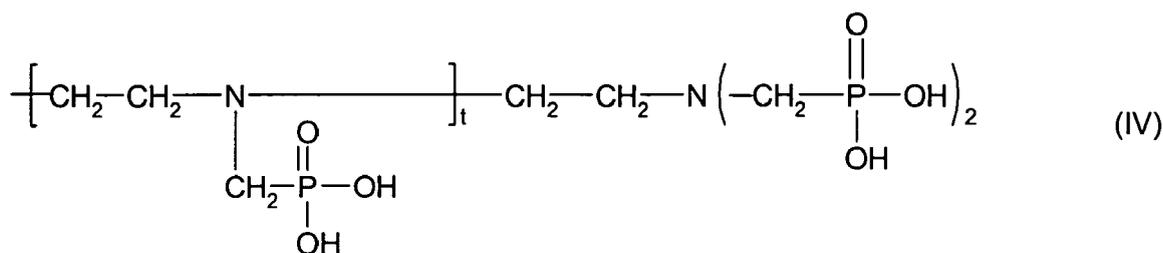
[0020] Der Rest R³ in Formel (1) kann für Wasserstoff stehen. Bevorzugt jedoch steht er für einen Rest R². Hierdurch lässt es sich erreichen, dass der Gehalt an Phosphor auf dem fertigen Faserprodukt höher ist als für den Fall R³=H, wodurch im Normalfall ein verbesserter Flammenschutz resultiert.

In Formel (II) kann y die Werte 0, 1 oder 2 annehmen. Vorzugsweise besitzt y den Wert 0, was analog zu dem oben geschilderten Fall in einer Erhöhung des Phosphorgehalts auf dem Faserprodukt resultiert.

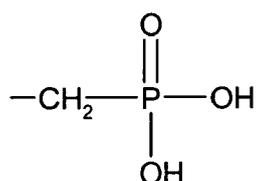
Alle in Verbindungen der Formel (III) anwesenden Reste R⁴ stehen unabhängig voneinander für Wasserstoff oder für



oder für einen Rest der Formel (IV)



In dieser Formel (IV) steht t für 0 oder für eine Zahl von 1 bis 10. Vorzugsweise stehen 50 bis 100 % aller anwesenden Reste R⁴ für



[0021] Nicht alle in Komponente B vorliegenden Phosphonsäuren müssen in vollständig nicht-neutralisierter Form vorliegen. Vielmehr können in bis zu 50 % der vorliegenden, an Phosphor gebundenen, OH-Gruppen die sauren Wasserstoffatome durch Alkalimetall oder Ammoniumionen ersetzt sein. Vorzugsweise jedoch liegen alle Phosphonsäuren von Komponente B in vollständig nicht-neutralisierter Form vor, sodaß also alle OH-Gruppen in saurer Form vorliegen. Phosphonsäuren der Formeln (I), (II) und (III) sind marktübliche Produkte, z.B. Masquol P 210-1 der Firma Protex-Extrosa oder Briquest 301-50 A der Firma Rhodia oder die Produkte Cublen D50 (Fa. Zschimmer & Schwarz, DE), oder Diquest 2060 S (Fa. Solutia, Belgien). Phosphonsäuren der Formeln (I), (II) und (III) lassen sich nach aus der Literatur allgemein bekannten Methoden herstellen.

[0022] Eine besonders vorteilhafte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, dass Komponente B ein Gemisch aus Phosphonsäuren der Formel (II) und der Formel (III) ist, die beide in vollständig nicht-neutralisierter Form vorliegen.

In einem solchen Gemisch kann das Mischungsverhältnis von Phosphonsäure der Formel (II) und Phosphonsäure der Formel (III) beliebige Werte annehmen. So kann das Gewichtsverhältnis der beiden Typen von Phosphonsäure Werte von 0 : 100 bis 100 : 0 annehmen. Gute Ergebnisse werden beispielsweise erzielt, wenn man als Komponente B ein Gemisch verwendet, das 70 bis 95 Gew% an einer Verbindung oder einem Gemisch von Verbindungen der Formel (II) und 5 bis 30 Gew% an einer Verbindung oder einem Gemisch von Verbindungen der Formel (III) enthält. Besonders günstig ist es, hierbei eine Verbindung der Formel (II) zu verwenden, bei der y = 0 ist.

[0023] Als Komponente B können auch eine Verbindung der Formel (I) oder ein Gemisch von Verbindungen der Formel (I) oder eine Verbindung der Formel (II) oder ein Gemisch von Verbindungen der Formel (II) oder eine Verbindung der Formel (III) oder ein Gemisch von Verbindungen der Formel (III) verwendet werden. Besonders gute Ergebnisse lassen sich erhalten, wenn Komponente B zu 100 % aus einer Verbindung der Formel (II) oder einem Gemisch von Verbindungen der Formel (II) besteht, wobei in diesen Fällen y in Formel (II) den Wert 0 oder 1 besitzt.

[0024] Die Fasermaterialien, welche nach dem erfindungsgemäßen Verfahren behandelt werden, liegen in Form eines textilen Flächengebildes oder in Form eines Garns, vor. Das Garn kann aus Endlospfäden bestehen oder aus Spinnfasern durch Ringspinnen oder Open-End-Spinnen hergestellt worden sein. Als textile Flächengebilde kommen Gewebe, Maschenware oder Vliese (nonwovens) in Betracht. Vorzugsweise werden Gewebe für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens verwendet. Die Fasermaterialien enthalten, wie oben erwähnt, vorzugsweise 30 bis 100 Gew% Wolle. Gewebe, die zu 100 % aus Wolle bestehen, sind besonders gut für das erfindungsgemäße Verfahren geeignet. Die Herkunft der Wolle ist hierbei nicht entscheidend, die Qualität der Wolle beeinflusst aber natürlich die Eigenschaften des Endartikels. Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren behandelten Fasermaterialien lassen sich zur Herstellung von Gebrauchstextilien verwenden, wie z.B. Autositze, Gardinen, Teppiche, usw.

[0025] Die Erfindung wird nunmehr durch Ausführungsbeispiele näher veranschaulicht.

Beispiel 1

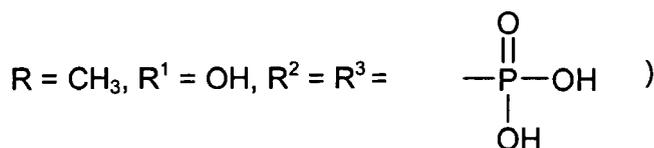
1a) Herstellung eines Gemischs, das Komponente A gemäß Anspruch 1 enthält:

5 **[0026]** 4,8 kg einer kommerziell erhältlichen wässrigen Lösung (LUPASOL® P, BASF, DE), die 50 Gew% Wasser und 50 Gew% Polyethylenimin enthielt, wurden mit 4,8 kg Wasser und 0,35 kg einer 50 %igen wässrigen Lösung eines hydrolysierten Polymaleinsäureanhydrids gemischt. Das fertige Gemisch (nachfolgend "Gemisch 1a" genannt) enthielt also etwa 24 Gew% Komponente A.

10 1b) Herstellung eines Gemischs, das Komponente B gemäß Anspruch 1 enthält.

[0027] 9,2 kg einer wässrigen Lösung, die 40 Gew% Wasser und 60 Gew% einer Phosphonsäure der oben angegebenen Formel (I) (mit

15



20

enthielt, wurden mit 0,8 kg einer wässrigen Lösung vereinigt, die 50 Gew% Wasser und 50 Gew% einer Phosphonsäure der Formel (II) (mit $y = 0$) enthielt. Das fertige Gemisch (nachfolgend "Gemisch 1 b" genannt) enthielt also etwa 59 Gew% Komponente B.

25

Beispiel 2 (erfindungsgemäßes Beispiel)

[0028] Dieses Beispiel betrifft die Behandlung von Fasermaterialien, welche in Form von Garnen vorliegen, mit Komponenten A und B.

30

[0029] In 3 getrennt durchgeführten Versuchen wurden 3 verschiedene Arten (2a, 2b, 2c) von Spinnfasergarnen jeweils auf Kreuzspulen gewickelt und jeweils in eine herkömmliche Färbeapparatur installiert. Garn 2a war ein blaues, sauer angefärbtes Spinnfasergarn aus 100 % Wolle, Garn 2b ein braunes Spinnfasergarn aus 90 Gew% Wolle und 10 Gew% Polyamid, Garn 2c ein blaugraues Spinnfasergarn aus 90 Gew% Wolle und 10 Gew% Polyamid.

35

Die Färbeapparatur wurde in allen 3 Versuchen zuerst mit jeweils der 10-fachen Menge Wasser von Raumtemperatur, bezogen auf das Gewicht des betreffenden Garns (ohne Kreuzspule berechnet), beschickt.

Anschließend wurde das Wasser aus der Apparatur entfernt, und es wurde bei Raumtemperatur Gemisch 1 c zugegeben. Gemisch 1c enthielt 50 Gew% Gemisch 1 a (gemäß Beispiel 1 a) und 50 Gew% Wasser. Gemisch 1 c enthielt also Komponente A. Die Menge an zugegebenem Gemisch 1c betrug in allen 3 Versuchen 12 Gew%, bezogen auf das Gewicht des betreffenden Garns, d.h. bezogen auf das Gewicht von Garn 2a bzw. 2b bzw. 2c. In allen 3 Versuchen wurden die Kreuzspulen in der Färbeapparatur bei Raumtemperatur 10 Minuten lang der Einwirkung von Gemisch 1 c ausgesetzt. Anschließend wurde die Apparatur 5 Minuten lang mit Wasser gespült und das Spülwasser entfernt.

40

Nunmehr wurde in die Apparatur bei Raumtemperatur Gemisch 1 d gegeben. Gemisch 1 d enthielt 50 Gew% des gemäß Beispiel 1b) hergestellten Gemischs 1 b und 50 Gew% Wasser. Somit enthielt Gemisch 1 d Komponente B). Die Menge an Gemisch 1 d, welche in jedem der 3 Versuche in die Apparatur gegeben wurde, betrug 12 Gew%, bezogen auf das Gewicht von Garn 2a bzw. 2b bzw. 2c. Die Kreuzspulen wurden 10 Minuten lang bei Raumtemperatur der Einwirkung von Gemisch 1d ausgesetzt. Anschließend wurde die Apparatur zweimal jeweils mit Wasser von Raumtemperatur gespült. Die Kreuzspulen wurden in allen Versuchen daraufhin aus der Apparatur entnommen und 15 Minuten bei 120°C getrocknet. Anschließend wurde aus den jeweiligen Garnen je 1 Probe Maschenware hergestellt.

45

50

Beispiel 3 (erfindungsgemäß)

[0030] Alle 3 Versuche von Beispiel 2 wurden wiederholt mit dem einzigen Unterschied, dass die Menge an Gemisch 1 c und an Gemisch 1 d, welche man in die Färbeapparatur gab, nicht 12 Gew%, bezogen auf Garngewicht, betrug, sondern nur 6 Gew%.

55

[0031] An den 6 Proben Maschenware aus den Beispielen 2 und 3 wurden Bestimmungen der flammhemmenden Eigenschaften durchgeführt. Bei den Proben aus Garn 2a und Garn 2c wurde die Bestimmung nach DIN 4102 B2 durchgeführt, bei Garn 2b nach Methode "Federal Motor Vehicle Safety Standard (FMVSS) 302". Diese Methode ist

EP 1 707 665 A1

beschrieben in "Jürgen Troitzsch, International Plastics Flammability Handbook", 2nd Edition 1990, Carl Hanser Verlag, München, DE, Seiten 289/290. Es ergab sich, dass alle Proben sehr gute flammhemmende Eigenschaften aufwiesen, d.h. die in den oben genannten Vorschriften aufgestellten Bedingungen erfüllten

5 Beispiel 4 (erfindungsgemäß)

[0032] Dieses Beispiel betrifft die Behandlung von Geweben nach dem erfindungsgemäßen Verfahren. Als Gewebe diente Material aus 100 % Wolle, rot gefärbt, 205 g/m².

Das Material wurde über Foulardierung mit einer Flotte behandelt, welche folgendermaßen hergestellt wurde:

10 **[0033]** 35 g einer 25 %igen wässrigen Lösung eines Polyethylenimins (Komponente A) wurden mit 45 g einer 50 %igen wässrigen Lösung einer Phosphonsäure der Formel (II) mit $y = 0$ (Komponente B) gemischt. Zu der Mischung gab man 21 g einer 22 %igen wässrigen Ammoniaklösung. Unter Rühren entstand eine klare Lösung vom pH 7,5. Diese Lösung wurde im Gewichtsverhältnis 1:1 1 mit Wasser verdünnt. Die erhaltene Mischung wurde als Foulardierungsflotte verwendet.

15 Nach der Foulardierung wurde bei 150°C/10 Minuten getrocknet. Danach enthielt das Fasermaterial 9 % Feststoffauflage, d.h. das Gewicht des Fasermaterials war um 9 % höher als das Gewicht des Fasermaterials vor Foulardierung.

Beispiel 5 (erfindungsgemäß)

20 **[0034]** Beispiel 4 wurde wiederholt, mit dem Unterschied, dass nicht 45 g der wässrigen Phosphonsäurelösung verwendet wurden, sondern nur 30 g, und dass nicht bei 150°C getrocknet wurde, sondern bei 110°C. Die Feststoffauflage betrug 8,6 %.

Beispiel 6 (erfindungsgemäß)

25 **[0035]** Beispiel 4 wurde wiederholt mit dem einzigen Unterschied, dass nicht ein Gewebe aus 100 % Wolle verwendet wurde, sondern ein Gewebe aus 90 Gew% Wolle und 10 Gew% Polyamid.

30 **[0036]** An den gemäß Beispielen 4, 5 und 6 behandelten Geweben wurden die flammhemmenden Eigenschaften bestimmt und zwar über die Brennzeiten. Die Brennzeit (BZ) bezeichnet die Zeit in Sekunden, während der das betreffende Muster noch nachbrennt, nachdem es 3 Sekunden einer Flamme ausgesetzt war und diese Flamme dann entfernt wurde. Ein höherer Wert für BZ bedeutet also schlechtere flammhemmende Eigenschaften. Die Bestimmung der Brennzeit erfolgte nach DIN 54336 (Ausgabe November 1986). Die Brennzeiten wurden sowohl an den Gewebeproben bestimmt, die unmittelbar nach der erwähnten Trocknung erhalten wurden als auch an den Proben gleicher Provenienz, die jedoch nach dem Trocknen noch gewaschen worden waren (reines Wasser bei 40°C/20 Minuten).

35 **[0037]** Die Ergebnisse zeigt Tabelle 1

Tabelle 1

Probe gemäß Beispiel	Brennzeit (BZ) in sec., ungewaschen	Brennzeit (BZ) in sec. gewaschen 40°C/20 Minuten
4	0	0
5	0	18
6	0	0

45 **[0038]** Es ist zu sehen, dass im Fall von Beispiel 5 die Menge an Komponente B noch ausreichend war, um gute flammhemmende Eigenschaften am ungewaschenen Gewebe zu bewirken, dass aber, um gute Permanenz gegenüber Waschvorgängen zu erzielen, höhere Auflagen an Komponente B nötig sind.

50

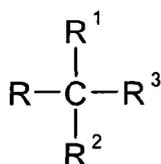
Patentansprüche

55 1. Verfahren zur flammhemmenden Ausrüstung eines Fasermaterials, welches in Form eines textilen Flächegebildes oder in Form eines Garns vorliegt und weniger als 20 Gew% Cellulosefasern enthält, wobei man das Fasermaterial nacheinander oder gleichzeitig mit einer Komponente A und einer Komponente B behandelt, wobei Komponente A ein verzweigtes Polyethylenimin ist, das primäre, sekundäre und tertiäre Aminogruppen enthält und das ein Gewichtsmittel des Molgewichts im Bereich von 5.000 bis 1.500.000, vorzugsweise 10.000 bis 1.000.000, besitzt

EP 1 707 665 A1

und bei dem das zahlenmäßige Verhältnis von sekundären Aminogruppen zu primären Aminogruppen im Bereich von 1,00 : 1 bis 2,50 : 1 und das zahlenmäßige Verhältnis von sekundären Aminogruppen zu tertiären Aminogruppen im Bereich von 1,20 : 1 bis 2,00 : 1 liegt, oder wobei Komponente A ein Gemisch solcher Polyethylenimine ist, wobei Komponente B eine Phosphonsäure der Formel (I), (II) oder der Formel (III) ist

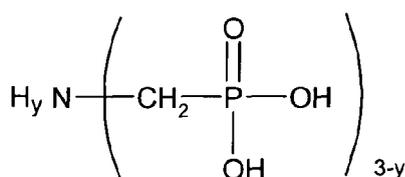
5



10

(I)

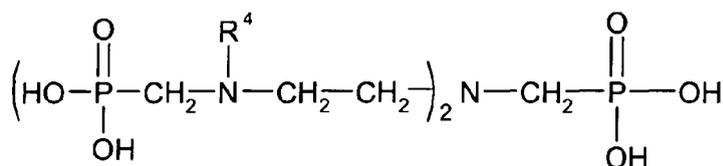
15



20

(II)

25



30

(III)

wobei in den Formeln (I), (II) oder (III) in bis zu 50 % der an Phosphor gebundenen OH-Gruppen das Wasserstoffatom durch ein Alkalimetall oder eine Ammoniumgruppe substituiert sein kann, wobei jedoch vorzugsweise 100 % dieser OH-Gruppen in nicht-neutralisierter Form vorliegen,

35

oder wobei Komponente B ein Gemisch von Verbindungen ist, die aus Verbindungen der Formel (I), (II) oder (III) ausgewählt sind,

wobei

y die Werte 0, 1 oder 2 annehmen kann und vorzugsweise den Wert 0 besitzt,

R¹ für H oder OH steht,

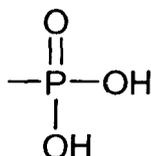
40

R für einen linearen oder verzweigten Alkylrest steht, der 1 bis 7 Kohlenstoffatome enthält, wenn R¹ = OH ist und 3 bis 7 Kohlenstoffatome enthält, wenn R¹ = H ist

wobei

R² für

45



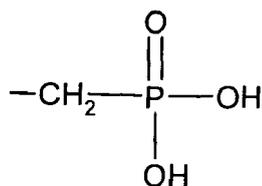
50

steht,

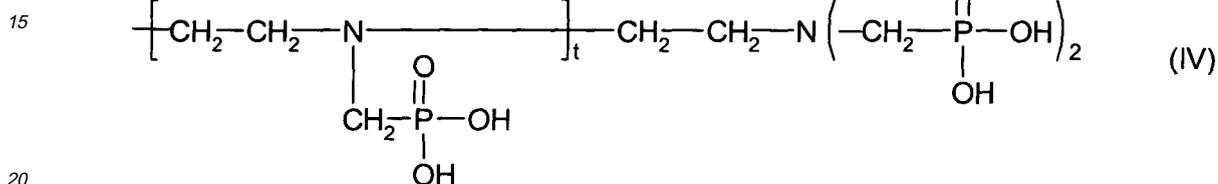
55

wobei R³ für H oder R², vorzugsweise für R² steht und wobei alle Reste R⁴ unabhängig voneinander für H oder für

5



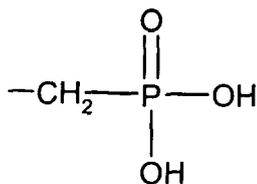
10 oder für einen Rest der Formel (IV) stehen



20

wobei es bevorzugt ist, wenn 50 bis 100 % aller anwesenden Reste R⁴ für

25



30

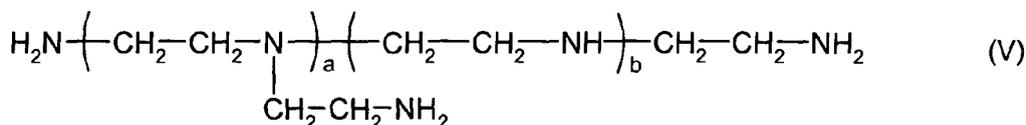
stehen,

wobei t 0 oder eine Zahl von 1 bis 10 ist.

35

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** Komponente B ein Gemisch aus Phosphonsäuren der Formel (11) und der Formel (111) ist, die beide in vollständig nicht-neutralisierter Form vorliegen.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** Komponente A ein Polyethylenimin ist, das durch Polymerisation von Ethylenimin gebildet wird und das folgende Struktur aufweist (Formel (V))

40



45

wobei die Polymerisation gegebenenfalls sauer katalysiert wird,

50

wobei die einzelnen Einheiten, welche tertiäre Aminogruppen enthalten und die einzelnen Einheiten, welche sekundäre Aminogruppen enthalten, beliebig über die Polymerkette verteilt sein können,

wobei

b größer als a ist und wobei a und b solche Werte besitzen, dass die in Anspruch 1 genannten Bedingungen für das Molgewicht und für die zahlenmäßigen Verhältnisse der Aminogruppen untereinander erfüllt sind

55

oder wobei Komponente A ein Gemisch solcher Polyethylenimine ist.

4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Gewichtsverhältnis der auf das Faserprodukt aufgetragenen Menge an Komponente A zur Menge an aufgetragener Komponente

EP 1 707 665 A1

B im Bereich von 1 : 1,8 bis 1 : 5,0 liegt, vorzugsweise im Bereich von 1 : 2,3 bis 1 : 3,5.

- 5
- 6
- 10
- 15
- 20
- 25
- 30
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55
5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** Komponente A und/oder Komponente B in Form eines Gemischs mit Wasser auf das Faserprodukt aufgebracht werden.
 6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** weder Komponente A noch Komponente B Metalle oder Metallverbindungen enthält.
 7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Fasermaterial zu 30 bis 100 Gew% aus Wolle besteht.
 8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Fasermaterial ein Gewebe ist.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
A	US 4 086 385 A (ROWLAND ET AL) 25. April 1978 (1978-04-25) * Spalte 1, Zeile 33 - Zeile 60 * * Spalte 1, Zeile 62 - Spalte 4, Zeile 15 * * -----	1-8	D06M13/282 D06M13/288 D06M13/292 D06M15/61 D06M13/332
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 197546 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 1975-76291W XP002355665 & JP 50 035499 A (NIPPON KAYAKU KK) 4. April 1975 (1975-04-04) * Zusammenfassung * -----	1-8	
A	US 3 874 912 A (SWIDLER ET AL) 1. April 1975 (1975-04-01) * Spalte 2, Zeile 28 - Spalte 3, Zeile 13; Ansprüche 1,10; Beispiele VII-VIII * -----	1-8	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			D06M
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 24. November 2005	Prüfer Koegler-Hoffmann, S
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 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	

2
EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 05 00 6920

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

24-11-2005

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4086385	A	25-04-1978	KEINE	

JP 50035499	A	04-04-1975	KEINE	

US 3874912	A	01-04-1975	GB 1317468 A	16-05-1973
			US 3892906 A	01-07-1975
			US 3897584 A	29-07-1975

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- DE 3003648 A [0002]
- DE 4244194 A [0002]
- EP 542071 A [0002]
- US 6451961 B2 [0014]
- US 5977293 A [0014]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **D.A. TOMALIA et al.** Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. Wiley, 1985, vol. 1, 680-739 [0014]
- Polyethylenimine-Physicochemical Properties and Applications. **D. HORN ; GOETHALS E.J.** Polymeric Amines and Ammonium Salts. Pergamon Press, 1980, 333-355 [0014]
- **T. ST. PIERRE ; M.GECKLE.** C-NMR-Analyse of Branched Polyethyleneimine. *J. Macromol. SCI.-CHEM.*, 1985, vol. A 22 (5 - 7), 877-887 [0015]
- **JÜRGEN TROITZSCH.** International Plastics Flammability Handbook. Carl Hanser Verlag, 1990, 289, 290 [0031]