



(11) **EP 1 990 468 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
12.11.2008 Patentblatt 2008/46

(51) Int Cl.:
D06M 15/43 ^(2006.01) **D06M 15/431** ^(2006.01)
D06M 15/415 ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **07009463.6**

(22) Anmeldetag: **11.05.2007**

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

(72) Erfinder:
• **Dermeik, Salman, Dr.**
86157 Augsburg (DE)
• **Nassl, Walter**
86444 Affing (DE)
• **Steiner, Danny**
High Point, NC 27265 (US)

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

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

(57) Es wird ein Verfahren zur flammhemmenden Ausrüstung von Fasermaterialien, z.B. von Geweben, beschrieben.

Hierbei wird auf das Fasermaterial eine Tetrakis-hydroxymethyl-phosphoniumverbindung aufgebracht. Anschließend erfolgt zuerst eine Behandlung mit Ammoniak, dann mit einem Oxidationsmittel. Im Verlauf des Ver-

fahrens wird das Fasermaterial außerdem mit einer sauren wässrigen Lösung behandelt.

Es lassen sich so Fasermaterialien herstellen, welche gute flammhemmende Eigenschaften und niedrigen Gehalt an Formaldehyd aufweisen.

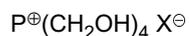
EP 1 990 468 A1

Beschreibung

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

[0002] Es ist bekannt, Fasermaterialien, wie z. B. textilen Flächegebilden in Form von Geweben, dadurch flammhemmende Eigenschaften zu verleihen, dass man bestimmte Phosphorverbindungen auf sie aufbringt.

Unter den hierfür verwendeten Phosphorverbindungen sind beispielsweise Tetrakis-hydroxymethylphosphoniumverbindungen folgender Struktur zu nennen



wobei X^{\ominus} für ein Anion, z. B. für das Chloridanion steht,

oder deren Umsetzungsprodukte mit organischen Stickstoffverbindungen wie z. B. Harnstoff. Solche Verfahren zur Behandlung von Fasermaterialien sind beispielsweise beschrieben in der US-A 2 772 188₁, der US-A 2 983 623₁, der US-A 4 068 026₁, der US-A 4 078 101₁, der US-A 4 145 463₁, der EP-A 0 294 234₁, der GB-A 2 294 479₁, der US-A 4 154 878₁, der US-A 5 480 458₁, der GB-A 938 989₁, der DE-A 26 11 062 und in dem Artikel von A. R. Horrocks, "Flame-retardant Finishing of Textiles", Rev. Prog. Coloration, Vol. 16, 1986, Seite 62 bis 103.

[0003] Die aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren zur flammhemmenden Ausrüstung von Fasermaterialien mit den genannten Phosphoniumverbindungen oder deren Kondensationsprodukten weisen den Nachteil auf, dass nach Durchführung des Ausrüstverfahrens vielfach ein hoher Gehalt an Formaldehyd auf den Fasermaterialien vorliegt oder sich bei Lagerung und/oder Weiterverwendung der Fasermaterialien bildet. Dieser Gehalt an Formaldehyd kann auf Cellulose enthaltenden Textilien mehrere Hundert ppm betragen.

[0004] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein Verfahren zu entwickeln, mit dem Fasermaterialien, insbesondere textile Flächegebilde, effektiv flammhemmend unter Verwendung von Tetrakis-hydroxymethyl-phosphoniumverbindungen oder deren Kondensationsprodukten mit organischen Stickstoffverbindungen ausgerüstet werden können, ohne dass nach Durchführung des Verfahrens ein hoher Gehalt an Formaldehyd auf den Fasermaterialien vorliegt oder sich nachträglich bildet.

[0005] Die Aufgabe wurde gelöst durch ein Verfahren zur Behandlung von Fasermaterialien, wobei man folgende Schritte a) bis e) nacheinander durchführt,

a) Aufbringen einer wässrigen Mischung, die neben Wasser eine Tetrakis-hydroxymethyl-phosphoniumverbindung und/oder ein Produkt enthält, das durch Umsetzung einer Tetrakis-hydroxymethyl-phosphoniumverbindung mit einer organischen Stickstoffverbindung entsteht, auf ein Fasermaterial,

b) Trocknen des nach Schritt a) erhaltenen Fasermaterials,

c) Behandlung des nach Schritt b) erhaltenen Materials mit gasförmigem und/oder in einem Lösungsmittel gelösten Ammoniak, wobei für den Fall, dass in einem Lösungsmittel gelöstes Ammoniak verwendet wird, das Fasermaterial nach Schritt c) vorzugsweise getrocknet wird,

d) gegebenenfalls Behandlung des nach Schritt c) erhaltenen Materials mit einem Oxidationsmittel,

e) Waschen des nach Schritt d) erhaltenen Fasermaterials mit einer wässrigen Lösung, die bei 20°C einen pH-Wert von mindestens 7,5, vorzugsweise im Bereich von 7,5 bis 12,0 aufweist,

wobei ferner das Fasermaterial mit einer wässrigen Lösung A behandelt wird, deren pH-Wert bei 20°C in einem Bereich von 0,5 bis 6,5, vorzugsweise von 1,5 bis 5,5, liegt oder deren pH-Wert nach 5-minütigem Erhitzen der Lösung A auf eine Temperatur im Bereich von 80°C bis 170°C in dem genannten Bereich liegt,

wobei das Behandeln des Fasermaterials mit der Lösung A zeitlich entweder zwischen den Schritten c) und d) oder zwischen den Schritten d) und e) oder, was bevorzugt ist, nach Schritt e) durchgeführt wird,

wobei zwischen Schritt c) und Schritt d) und/oder zwischen Schritt d) und Schritt e) das Fasermaterial gegebenenfalls mittels Wasser gewaschen wird,

wobei für den Fall, dass die Behandlung des Fasermaterials mit der Lösung A zeitlich nach Schritt e) durchgeführt wird, nach der Behandlung mit der Lösung A vorzugsweise erneut ein Schritt e) durchgeführt wird.

Es ist hierbei von Vorteil, wenn das Fasermaterial mit einer solchen Menge der Lösung A behandelt wird, dass das Fasermaterial am Ende des Verfahrens einen Gehalt an Formaldehyd von maximal 150 ppm aufweist, vorzugsweise von maximal 100 ppm.

[0006] Das erfindungsgemäße Verfahren gestattet es, textile Flächegebilde aus Fasermaterial sehr effektiv flammhemmend auszurüsten und trotzdem bei Verwendung geeigneter Mengen an Lösung A auf dem Fasermaterial den

Gehalt an Formaldehyd, der nach Durchführung des Verfahrens vorliegt, niedrig zu halten, d.h. auf einem Wert von maximal 150 ppm oder sogar maximal 100 ppm, bezogen auf das Gesamtgewicht des Fasermaterials. Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erzielbaren flammhemmenden Eigenschaften der Fasermaterialien besitzen gute Permanenz gegenüber Waschprozessen. Mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens gelingt es, zu erreichen, dass der Gehalt an Phosphor auf der Ware, der nach Applikation der Phosphoniumverbindung, also nach Durchführung von Schritt a) vorliegt, im Lauf der nachfolgenden Verfahrensschritte nicht oder nur relativ wenig niedriger wird. Dies gilt vor allem dann, wenn die Applikation der wässrigen Lösung A zeitlich später als Verfahrensschritt e) durchgeführt wird. Es ist von Vorteil, wenn nach Durchführung der flammhemmenden Ausrüstung von textilen Flächengebilden der Phosphorgehalt auf dem Flächengebilde nur wenig geringer ist als der Wert, der direkt nach der Applikation der Phosphorverbindung und der anschließenden Trocknung erhalten wird. Der Grund liegt darin, dass ein höherer Phosphorgehalt zu einer effektiveren flammhemmenden Wirkung führt.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es möglich, nicht nur effektive flammhemmende Eigenschaften, sondern auch einen angenehm weichen Griff der Fasermaterialien zu erzielen.

[0007] Vorzugsweise werden die Verfahrensschritte a) bis e) kontinuierlich nacheinander durchgeführt.

[0008] Die Fasermaterialien, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren behandelt werden, sind bevorzugt textile Flächengebilde, insbesondere in Form von Geweben oder nonwovens. Sie können aus synthetischen Fasern wie Polyester oder Polyamid bestehen oder aus natürlichen Fasern wie Baumwolle. Es kommen auch Gemische verschiedener Fasern in Betracht. Vorzugsweise bestehen die Fasermaterialien zu 50 bis 100 Gew.% aus Cellulosefasern wie z.B. Baumwolle oder regenerierte Cellulose. Die übrigen 0 bis 50 Gew.% können synthetische Fasern, z.B. Polyesterfasern oder Polyamidfasern sein.

[0009] Ein besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, dass es das Verfahren ermöglicht, dass nach der Behandlung der Fasermaterialien ein niedriger Formaldehydgehalt auf den Fasermaterialien erreicht wird, nämlich ein Gehalt von 150 ppm oder weniger, bezogen auf das Gesamtgewicht des Fasermaterials.

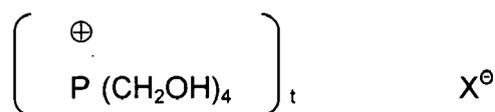
[0010] Alle hier und im Folgenden sowie in den Patentansprüchen genannten Werte für den Gehalt an Formaldehyd auf den Fasermaterialien beziehen sich auf eine Bestimmungsmethode in Anlehnung an EN ISO 14184-1 (entsprechend Japan Law 112 - 1984), First Edition 1998-12-15. Die in dieser EN-Norm genannte Methode wurde bei der Ermittlung der Formaldehydwerte im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung etwas modifiziert. Die Modifizierung bestand darin, dass auf eine Konditionierung der Proben verzichtet wurde.

Dass die Fasermaterialien überhaupt Formaldehyd enthalten, kann daran liegen, dass die verwendeten Methylolphosphoniumverbindungen freien Formaldehyd enthalten bzw. Formaldehyd während der Behandlung der Fasern mit NH₃ oder thermischer Behandlungen freisetzen.

[0011] Der erste Schritt (Schritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, auf das Fasermaterial, vorzugsweise auf ein textiles Flächengebilde in Form eines Gewebes oder Vlieses (nonwovens), eine wässrige Mischung aufzubringen. Die Applikation der wässrigen Mischung auf das Fasermaterial kann nach Methoden erfolgen, wie sie in der Textilausrüstung bzw. -veredlung allgemein bekannt sind. Gut geeignet ist eine Applikation über einen Foulardprozess. Die zur Foulardierung verwendete Flotte kann die - unten näher beschriebene - Tetrakis-hydroxymethyl-phosphoniumverbindung in einer Konzentration enthalten, wie sie für FlammSchutzausrüstung üblich ist. Die Konzentration wird sich hierbei im Einzelfall unter anderem nach dem Niveau des gewünschten flammhemmenden Effekts richten.

Die in Schritt a) auf das Fasermaterial aufgebrachte wässrige Mischung enthält neben Wasser eine Tetrakis-hydroxymethyl-phosphoniumverbindung, die nachfolgend "THP" genannt wird, oder ein Produkt, das durch Umsetzung von THP mit einer organischen Stickstoffverbindung entsteht. Sie kann auch beide Arten dieser Produkte, also ein Gemisch aus THP und dem genannten THP-Umsetzungsprodukt, enthalten. Ferner kann die wässrige Mischung noch weitere Produkte enthalten, wie sie für die Textilausrüstung bekannt sind. Beispiele hierfür sind öl- und/oder wasserabweisende Mittel wie Fluor enthaltende Polymere und/oder Polysiloxane, oder bekannte Weichgriffmittel, oder bekannte Cellulosevernetzer, wie sie für die Knitterfestausrüstung von Cellulosematerialien verwendet werden.

Als THP können Verbindungen der folgenden Struktur verwendet werden



oder auch Gemische solcher Verbindungen, wobei X[⊖] ein Anion und t die Wertigkeit dieses Anions ist. Geeignet als Anionen X sind beispielsweise Sulfat-, Hydrogensulfat-, Phosphat, Mono- oder Dihydrogenphosphat oder Acetat.

Besonders gut geeignet als Anion X[⊖] ist das Chloridanion.

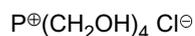
An Stelle einer Verbindung THP oder eines Gemischs von THP-Verbindungen kann die in Verfahrensschritt a) verwen-

dele wässrige Mischung auch ein Produkt enthalten, das durch Umsetzung von THP mit einer organischen Stickstoffverbindung entsteht. Es kann auch ein Gemisch von THP und einem solchen THP-Umsetzungsprodukt verwendet werden. Geeignete THP-Umsetzungsprodukte sind beispielsweise solche, die durch Umsetzung von THP mit Melamin, Dicyandiamid, Harnstoff oder Thioharnstoff entstehen oder durch Umsetzung von THP mit einem Gemisch, das zwei

5

oder mehr Produkte der genannten Art enthält. Ganz besonders gut geeignet für den Einsatz in der in Schritt a) verwendeten wässrigen Mischung ist ein Produkt, das durch Kondensationsreaktion aus THP mit Harnstoff entsteht, wobei als THP bevorzugt Tetrakis-hydroxymethyl-phosphoniumchlorid

10



verwendet wird. Sehr gute Ergebnisse erhält man hierbei, wenn man ein Produkt verwendet, das durch Umsetzung von 2 Mol der Tetrakis-hydroxymethyl-phosphoniumverbindung mit 0,7 bis 1,5 Mol Harnstoff entsteht, wobei diese Umsetzung im Temperaturbereich von 20°C bis 120°C durchgeführt wird.

15

[0012] THP-Verbindungen, insbesondere das Chlorid, sind auf dem Markt erhältlich und nach allgemein bekannten Verfahren herstellbar.

Ein für das erfindungsgemäße Verfahren geeignetes Produkt ist von der Firma Huntsman Textile Effects (Germany) GmbH unter der Bezeichnung PYROVATEX[®] ACS erhältlich. Dieses enthält ein Umsetzungsprodukt von THP mit Harnstoff.

20

Ferner sind geeignete Umsetzungsprodukte aus THP und Stickstoffverbindungen und Verfahren zu ihrer Herstellung beschrieben in der US-A 2 809 941₁, der GB-A 938 989₁, der US 4 154 878 (siehe dort z.B. Spalte 4, Zeilen 6 bis 20), der DE-A 26 11 062 und in der US-A 2 983 623₁. Die in diesen Schriften genannten Produkte, welche durch Umsetzung/Konderisation von THP mit organischen Stickstoffverbindungen entstehen, sind auch geeignet für eine Verwendung in Schritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens.

25

[0013] Gute Ergebnisse mit dem erfindungsgemäßen Verfahren werden erhalten, wenn man in Verfahrensschritt a) ein Umsetzungsprodukt aus 2 Mol THP und 0,7 bis 1,5 Mol Harnstoff, wie oben beschrieben, verwendet und wenn die in Schritt a) eingesetzte wässrige Mischung 10 bis 50 Gew. % dieses Umsetzungsprodukts enthält.

[0014] An den Schritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens schließt sich der Verfahrensschritt b) an, bei dem das Fasermaterial getrocknet wird. Diese Trocknung wird vorzugsweise unter solchen Bedingungen durchgeführt, dass das Fasermaterial nach Durchführung von Schritt b) einen Wassergehalt von mindestens 3 Gew. % aufweist. Die obere Grenze für den Wassergehalt nach Trocknung liegt vorzugsweise bei 25 Gew. %. Der Wert für den Wassergehalt ist hierbei auf das Gesamtgewicht des Fasermaterials nach Durchführung von Schritt b) bezogen.

30

[0015] An den Verfahrensschritt b) schließt sich der Schritt c) an. Er besteht in einer Behandlung des Fasermaterials mit Ammoniak. Ammoniak kann hierfür als Gas oder als Lösung in einem Lösungsmittel eingesetzt werden. Als Lösungsmittel ist Wasser gut geeignet. Möglich ist auch eine Behandlung des Fasermaterials sowohl mit gasförmigem als auch mit gelöstem Ammoniak, wobei diese beiden Behandlungsschritte nacheinander durchgeführt werden können. Falls das Fasermaterial in Schritt c) mit einer wässrigen Ammoniaklösung behandelt wird, wird es anschließend vorzugsweise getrocknet, zweckmäßigerweise so, dass es nach der Trocknung einen Wassergehalt von 5 bis 25 Gew. % besitzt, bezogen auf das Gesamtgewicht des Fasermaterials.

35

Schritt c) kann unter Bedingungen durchgeführt werden, die aus dem Stand der Technik bekannt sind, z.B. aus der US-A 2 983 623 und der US-A 2 772 188₁.

40

[0016] Der nächste Schritt (=Schritt d)) des erfindungsgemäßen Verfahrens ist nicht unbedingt erforderlich, wird aber vorzugsweise durchgeführt und besteht in der Behandlung des Fasermaterials mit einem Oxidationsmittel. Geeignet hierfür sind Metallperoxide, Perborate, Luft oder Sauerstoff. Besonders bevorzugt ist es, Schritt d) des erfindungsgemäßen Verfahrens mit einer wässrigen Lösung von Wasserstoffperoxid durchzuführen. Diese Lösung enthält zweckmäßigerweise 0,1 bis 20 Gew. % H₂O₂, und das Fasermaterial wird bevorzugt für eine Zeit zwischen 20 und 90 Sekunden in diese Lösung getaucht.

45

Geeignete Verfahrensbedingungen für diesen Oxidationsschritt gehen aus "Example 1" der US-A 2 983 623 hervor, ferner aus Spalte 3, Zeilen 20 bis 27 der US-A 4 078 101₁, aus Example 5 der US-A 4 145 463 und Example 1 der GB 938 989₁.

50

Einen Schritt d) durchzuführen, ist deshalb vorteilhaft, weil dadurch die Permanenz der flammhemmenden Effekte gesteigert werden kann und der Gehalt an freiem Formaldehyd auf dem Fasermaterial nach Beendigung des Verfahrens auf niedrigere Werte eingestellt werden kann.

[0017] Das nach Schritt d) des erfindungsgemäßen Verfahrens erhaltene Fasermaterial wird im nächsten Schritt, dem Verfahrensschritt e) gewaschen. Dieses Waschen wird mit einer wässrigen Lösung durchgeführt, die bei 20°C einen pH-Wert von mindestens 7,5, vorzugsweise im Bereich von 7,5 bis 12,0 aufweist. Zur Einstellung des pH-Werts können anorganische Salze dienen, z.B. Natriumcarbonat. Der Waschvorgang kann z.B. durchgeführt werden, indem man das Fasermaterial für einen Zeitraum von 1 bis 90 Minuten in die wässrige Lösung taucht und vorzugsweise während der

55

Eintauchphase eine mechanische Bewegung der wässrigen Lösung herbeiführt.

Es können jedoch auch außer in Schritt e) zusätzlich weitere Waschvorgänge im Lauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durchgeführt werden, z.B. zwischen Schritt c) und Schritt d) und/oder zwischen Schritt d) und Schritt e).

[0018] Für das erfindungsgemäße Verfahren ist es von wesentlicher Bedeutung, dass das Fasermaterial mit einer wässrigen Lösung A behandelt wird. Dieser Verfahrensschritt muss unbedingt durchgeführt werden. Er kann zeitlich entweder zwischen den Verfahrensschritten c) und d) oder zwischen den Schritten d) und e) oder nach Schritt e) durchgeführt werden. Die Behandlung mit der wässrigen Lösung A zeitlich erst nach Verfahrensschritt e) durchzuführen, ist bevorzugt. Es wurde nämlich gefunden, dass in diesem Fall nach Beendigung des erfindungsgemäßen Verfahrens der Phosphorgehalt des Fasermaterials (in Gew. % an P ausgedrückt) höher ist, als wenn bei sonst gleicher Arbeitsweise die Behandlung mit der wässrigen Lösung A früher durchgeführt wird als Verfahrensschritt e). Höherer Phosphorgehalt auf dem Fasermaterial führt zu einer Steigerung der flammhemmenden Eigenschaften.

Durch die Behandlung des Fasermaterials mit einer geeigneten Menge der Lösung A, die z.B. durch Eintauchen des Fasermaterials in die Lösung A, zweckmäßigerweise bei gleichzeitiger mechanischer Bewegung, erfolgen kann, lässt es sich erreichen, dass der Gehalt an Formaldehyd auf dem Fasermaterial nach Beendigung des erfindungsgemäßen Verfahrens nicht höher liegt als 150 ppm oder sogar nicht höher als 100 ppm bezogen auf das Gewicht des Fasermaterials. Hierbei wird die oben erwähnte Bestimmungsmethode nach Norm EN ISO 14184-1 zugrunde gelegt.

Demgegenüber weisen Fasermaterialien, bei denen die Behandlung mit einer Lösung A nicht durchgeführt wird, häufig Werte für den Formaldehyd Gehalt von mehreren Hundert ppm auf. Damit durch die Behandlung mit der wässrigen Lösung A Werte von 150 ppm oder weniger für den Gehalt an Formaldehyd erreicht werden können, müssen folgende Bedingungen eingehalten werden:

- Der pH-Wert der Lösung A muss entweder bei 20°C bereits im Bereich von 0,5 bis 6,5 liegen oder er muss nach einem 5-minütigen Erhitzen der Lösung A auf eine Temperatur im Bereich von 110°C bis 170°C einen Wert in dem genannten Bereich annehmen. Besonders günstig ist es, wenn die Lösung A bereits von Anfang an oder nach dem Erhitzen einen pH-Wert bei 20°C im Bereich von 1,5 bis 5,5 aufweist.
- Falls eine Lösung A verwendet wird, deren pH-Wert erst nach Erhitzen in den genannten Bereich fällt, so muss das mit Lösung A behandelte Fasermaterial entsprechend erhitzt werden, damit ein pH-Wert, bei 20°C gemessen, in dem genannten Bereich erhalten wird.
- Falls die Behandlung des Fasermaterials zeitlich erst nach dem oben genannten Verfahrensschritt e) durchgeführt wird, so muss anschließend an die Behandlung mit Lösung A das Fasermaterial erneut einem Schritt e), wie er oben beschrieben wurde, unterworfen werden. Wird nämlich nach Behandlung mit der wässrigen Lösung A kein Verfahrensschritt e) durchgeführt, so lassen sich Werte für den Gehalt an Formaldehyd von 150 ppm oder weniger nicht oder nicht gesichert erreichen.
- Die Behandlung mit der wässrigen Lösung A erfolgt vorzugsweise mit solchen Mengen an Lösung A und während eines solchen Zeitraums, dass nach Beendigung des erfindungsgemäßen Verfahrens das Fasermaterial einen Gehalt an Formaldehyd von maximal 150 ppm oder vorzugsweise von maximal 100 ppm, bezogen auf das Gewicht des Fasermaterials, aufweist. Die hierfür erforderlichen Mengen an Lösung A und erforderlichen Zeiträume hängen von der Art und Menge des Fasermaterials und seiner Vorbehandlung ab und lassen sich im Einzelfall durch wenige Versuche ermitteln.

[0019] Die wässrige Lösung A besitzt einen pH-Wert bei 20°C im sauren Bereich, nämlich im Bereich von 0,5 bis 6,5, vorzugsweise von 1,5 bis 5,5 und zwar entweder von Anfang an oder nach dem beschriebenen Erhitzungsvorgang. Dies wird bewirkt durch Inhaltsstoffe in der Lösung A. Gut geeignet als Inhaltsstoff für die Lösung A ist Phosphorsäure. Außerdem kann z.B. auch Schwefelsäure verwendet werden. Geeignet als Inhaltsstoffe der wässrigen Lösung A sind auch Monoammoniumphosphat oder ein Gemisch aus Dicyandiamid und Phosphorsäure. Selbstverständlich können auch mehrere der genannten Verbindungen in der Lösung A anwesend sein.

[0020] Die Behandlung des Fasermaterials mit der Lösung A kann z.B. so erfolgen, dass direkt nach Verfahrensschritt e) das Fasermaterial mit Wasser nachgespült und geschleudert wird und dass es anschließend mit einem sauren Bad, welches Lösung A enthält, behandelt wird, woran sich wiederum ein Schritt e) und eine Trocknung, z.B. bei 110°C, anschließt.

Eine andere gut geeignete Verfahrensvariante besteht darin, das Fasermaterial nach Schritt e) zuerst zu trocknen und dann mittels Foulardierung mit der Lösung A zu behandeln. Anschließend empfiehlt es sich, das Material etwa 20 - 25 Stunden bei Raumtemperatur zu lagern oder kurzzeitig auf eine Temperatur von 140°C - 170°C zu erhitzen. Darauf folgt vorzugsweise erneut ein Schritt e).

[0021] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens enthält die wässrige

Tabelle 1

Gewebeprobe aus Beispiel	Formaldehydgehalt ppm (auf Gewebe bezogen)
1	470
2 a	35
2 b	30
2 c	75
2 d	45

[0028] Es ist deutlich zu erkennen, dass die Behandlung mit Lösung A (Beispiele 2 a bis 2 d) eine wesentliche Verbesserung bewirkt.

[0029] In einer anderen Versuchsreihe wurden nach Durchführung der Schritte a) bis e) gemäß Beispiel 1 die Gewebeproben getrocknet und über Foulardierung mit Lösungen A behandelt, wie in Beispiel 2 beschrieben. Anschließend an die Foulardierung wurde ein Teil der Proben 20 Stunden bei Raumtemperatur gelagert, ein anderer Teil einige Minuten auf 160°C erhitzt. Dann wurde erneut ein Schritt e) (Nachwäsche mit Sodalösung, wie in Beispiel 2 beschrieben) und anschließend eine Trocknung (10 Minuten / 110°C) durchgeführt.

Die Bestimmung des Formaldehydgehalts ergab bei den 20 Stunden lang gelagerten Proben Werte von etwa 40 ppm, bei den auf 160°C erhitzten Proben von etwa 45 ppm.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Behandlung von Fasermaterialien, wobei man folgende Schritte a) bis e) nacheinander durchführt,

a) Aufbringen einer wässrigen Mischung, die neben Wasser eine Tetrakis-hydroxymethyl-phosphoniumverbindung und/oder ein Produkt enthält, das durch Umsetzung einer Tetrakis-hydroxymethyl-phosphoniumverbindung mit einer organischen Stickstoffverbindung entsteht, auf ein Fasermaterial,

b) Trocknen des nach Schritt a) erhaltenen Fasermaterials,

c) Behandlung des nach Schritt b) erhaltenen Materials mit gasförmigem und/oder in einem Lösungsmittel gelösten Ammoniak, wobei für den Fall, dass in einem Lösungsmittel gelöstes Ammoniak verwendet wird, das Fasermaterial nach Schritt c) vorzugsweise getrocknet wird,

d) gegebenenfalls Behandlung des nach Schritt c) erhaltenen Materials mit einem Oxidationsmittel,

e) Waschen des nach Schritt d) erhaltenen Fasermaterials mit einer wässrigen Lösung, die bei 20°C einen pH-Wert von mindestens 7,5, vorzugsweise im Bereich von 7,5 bis 12,0 aufweist,

wobei ferner das Fasermaterial mit einer wässrigen Lösung A behandelt wird, deren pH-Wert bei 20°C in einem Bereich von 0,5 bis 6,5, vorzugsweise von 1,5 bis 5,5, liegt oder deren pH-Wert nach 5-minütigem Erhitzen der Lösung A auf eine Temperatur im Bereich von 80°C bis 170°C in dem genannten Bereich liegt,

wobei das Behandeln des Fasermaterials mit der Lösung A zeitlich entweder zwischen den Schritten c) und d) oder zwischen den Schritten d) und e) oder, was bevorzugt ist, nach Schritt e) durchgeführt wird,

wobei zwischen Schritt c) und Schritt d) und/oder zwischen Schritt d) und Schritt e) das Fasermaterial gegebenenfalls mittels Wasser gewaschen wird,

wobei für den Fall, dass die Behandlung des Fasermaterials mit der Lösung A zeitlich nach Schritt e) durchgeführt wird, nach der Behandlung mit der Lösung A vorzugsweise erneut ein Schritt e) durchgeführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Fasermaterial mit einer solchen Menge der Lösung A behandelt wird, dass das Fasermaterial am Ende des Verfahrens einen Gehalt an Formaldehyd von maximal 150 ppm aufweist, vorzugsweise von maximal 100 ppm.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Verfahrensschritte a) bis e) kontinuierlich durchgeführt werden.

4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Fasermaterial in Form von textilen Flächengebilden, vorzugsweise in Form von Geweben oder nonwovens, vorliegt.

EP 1 990 468 A1

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Fasermaterial zu 50 bis 100 Gew% aus Cellulosefasern besteht

5 6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Tetrakis-hydroxymethyl-phosphoniumverbindung das Produkt



verwendet wird.

10 7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** in Schritt a) ein Produkt verwendet wird, das durch Umsetzung von 2 Mol der Tetrakis-hydroxymethyl-phosphoniumverbindung mit 0,7 bis 1,5 Mol Harnstoff entsteht, wobei diese Umsetzung im Temperaturbereich von 20°C bis 120°C durchgeführt wird.

15 8. Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die in Schritt a) verwendete wässrige Mischung 10 bis 50 Gew% des Umsetzungsprodukts enthält.

20 9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** in Schritt c) gasförmiges Ammoniak und/oder eine wässrige Ammoniaklösung verwendet wird.

10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** in Schritt d) eine wässrige Lösung von Wasserstoffperoxid verwendet wird.

25 11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** die verwendete Lösung A Phosphorsäure enthält.

30 12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Lösung A ein Produkt enthält, das Formaldehyd bindet, vorzugsweise Harnstoff.

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 07 00 9463

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
D,Y	EP 0 294 234 A (ALBRIGHT & WILSON [GB]) 7. Dezember 1988 (1988-12-07) * Seite 4, Zeile 14 - Zeile 32 * * Seite 3, Zeile 38 - Zeile 42 * * Seite 2, Zeilen 40-44 * -----	1-12	INV. D06M15/43 D06M15/431 D06M15/415
Y	DATABASE WPI Week 200613 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 2006-122012 XP002474269 & JP 2006 028366 A (NIPPON KASEI KK) 2. Februar 2006 (2006-02-02) * Zusammenfassung * -----	1-12	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			D06M
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	
Den Haag		4. April 2008	
		Prüfer	
		Menard, Claire	
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 07 00 9463

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente 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.

04-04-2008

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0294234 A	07-12-1988	AU 616184 B2	24-10-1991
		AU 1732388 A	08-12-1988
		BG 51163 A3	15-02-1993
		BR 8802694 A	27-12-1988
		CA 1290107 C	08-10-1991
		CN 88103830 A	21-12-1988
		CS 8803862 A3	13-05-1992
		DD 270731 A5	09-08-1989
		DE 3885347 D1	09-12-1993
		DE 3885347 T2	21-04-1994
		DK 171100 B1	03-06-1996
		ES 2052721 T3	16-07-1994
		FI 882648 A	06-12-1988
		FR 2616163 A1	09-12-1988
		GB 2205868 A	21-12-1988
		HU 50230 A2	28-12-1989
		IE 61727 B1	30-11-1994
		IN 172627 A1	30-10-1993
		JP 2703775 B2	26-01-1998
		JP 63309674 A	16-12-1988
		LT 1592 A	26-06-1995
		LV 11046 A	20-02-1996
		NO 882460 A	06-12-1988
		PL 272851 A1	06-03-1989
		PT 87654 A	01-07-1988
		SU 1830090 A3	23-07-1993
		US 4909805 A	20-03-1990
ZA 8803966 A	22-02-1989		

JP 2006028366 A	02-02-2006	KEINE	

EPO FORM P/0481

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

- US 2772188 A [0002] [0015]
- US 2983623 A [0002] [0012] [0015] [0016]
- US 4068026 A [0002]
- US 4078101 A [0002] [0016]
- US 4145463 A [0002] [0016]
- EP 0294234 A [0002]
- GB 2294479 A [0002]
- US 4154878 A [0002] [0012]
- US 5480458 A [0002]
- GB 938989 A [0002] [0012] [0016]
- DE 2611062 A [0002] [0012]
- US 2809941 A [0012]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **A. R. HORROCKS.** Flame-retardant Finishing of Textiles. *Rev. Prog. Coloration*, 1986, vol. 16, 62-103 [0002]