

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
15. Juni 2006 (15.06.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2006/061079 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

D06M 13/292 (2006.01) C09D 17/00 (2006.01)
D06M 15/233 (2006.01) C09D 11/00 (2006.01)
D01F 1/07 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/012134

(22) Internationales Anmeldedatum:
11. November 2005 (11.11.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2004 059 221.7
9. Dezember 2004 (09.12.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): CLARIANT PRODUKTE (DEUTSCHLAND) GMBH [DE/DE]; Brüningstrasse 50, 65929 Frankfurt am Main (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HARZ, Andreas

[DE/DE]; Hofheimer Strasse 2a, 65824 Schwalbach (DE).
MÜLLER, Olaf [DE/DE]; Am Wallgraben 10, 61462 Königstein (DE).

(74) Anwälte: HÜTTER, Klaus usw.; Clariant Produkte (Deutschland) GmbH, Group Intellectual Property, Am Unisys-Park 1, 65843 Sulzbach (DE).

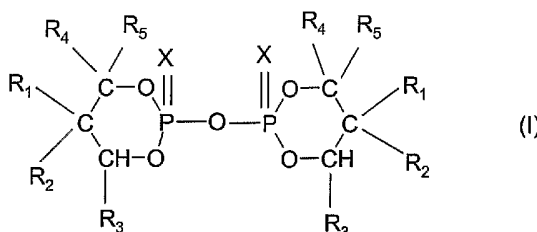
(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: WATER- AND ACRYLATE-BASED FLAMEPROOFING DISPERSION

(54) Bezeichnung: WASSERBASIERENDE FLAMMSCHUTZMITTELDISPERSIONEN AUF ACRYLATBASIS



(57) Abstract: The invention relates to an aqueous dispersion which comprises a) a flameproofing agent of general formula (I), wherein R₁ represents hydrogen, C₁₋₄ alkyl, -CH₂Cl, -CH₂Br, -CH₂O-C₁₋₄ alkyl or phenyl, R₂ represents hydrogen, C₁₋₄ alkyl, -CH₂Cl, -CH₂Br or -CH₂O-C₁₋₄ alkyl, or R₁ and R₂, together with the ring carbon atoms bound to them, represent cyclohexylidene, cyclohexenylidene or 3,4-dibromocyclohexylidene, R₃ and R₅ independently represent hydrogen or C₁₋₄ alkyl, R₄ represents hydrogen or methyl, and X represents oxygen or sulfur, and b) an acrylate copolymer which substantially consists of 50 to 80 mole % of monoalkenyl aromatics and 20 to 50 mole % of acrylates. The inventive aqueous dispersion has an average molar mass M_v between 1000 and 50.000 g/mol.

(57) Zusammenfassung: Wasserbasierende Flammenschutzmitteldispersion auf Acrylatbasis Gegenstand der Erfindung ist eine wässrige Dispersion, enthaltend a) ein Flammenschutzmittel der allgemeinen Formel (I) worin R₁ Wasserstoff, C₁₋₄-Alkyl, -CH₂Cl, -CH₂Br, -CH₂O-C₁₋₄-Alkyl oder Phenyl, R₂ Wasserstoff, C₁₋₄-Alkyl, -CH₂Cl, -CH₂Br oder -CH₂O-C₁₋₄-Alkyl, oder R₁ und R₂ zusammen mit dem an sie gebundenen Ring-Kohlenstoffatom Cyclohexyliden, Cyclohexenyliden oder 3,4-Dibromcyclohexyliden, R₃ und R₅ unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁₋₄-Alkyl, R₄ Wasserstoff oder Methyl und X Sauerstoff oder Schwefel bedeuten, und b) ein Acrylatcopolymer, das im wesentlichen aus 50 bis 80 Mol-% Monoalkenylaromaten und 20 bis 50 Mol-% Acrylaten besteht, und eine mittlere Molmasse M_v zwischen 1000 und 50.000 g/mol hat.

WO 2006/061079 A1



NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Beschreibung

Wasserbasierende Flammenschutzmitteldispersionen auf Acrylatbasis

- 5 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind wasserbasierende Flammenschutzmittelpräparationen der Dioxaphosphorinane, Verfahren zu ihrer Herstellung, ihre Verwendung zur Flammschutzrüstung von natürlichen und synthetischen Fasermaterialien.
- Um eine zufrieden stellende Flammschutzrüstung von beispielsweise
- 10 Viskosefasern zu erzielen, müssen die verwendeten Flammenschutzmittel hohen Anforderungen genügen, insbesondere im Hinblick auf Reinheit, Partikelfinheit, Lagerstabilität, Viskosität, Oberflächenspannung und Leitfähigkeit. Insbesondere werden sehr hohe Anforderungen an die Partikelfinheit und Stabilität gestellt, damit es beim Spinnprozess von hochwertigen feinen bis sehr feinen
- 15 Viskosefasern nicht zu Faser- und Filamentbrüchen, Titterschwankungen, Schwankungen der Faserfeinheit oder zu Düsenverstopfungen kommt, welche eine schlechtere Qualität des Endprodukts verursachen.

Bislang bekannte Flammenschutzmittelpräparationen, wie z.B. in DE-41 28 638 A1

20 beschrieben, erfüllen oftmals nicht mehr die von der Viskoseindustrie gestellten Anforderungen, da sie Defizite in der Feinverteilung und der Temperatur- und Lagerstabilität, insbesondere bei der Rekristallisationsbeständigkeit, aufweisen.

Es bestand daher die Aufgabe, Flammenschutzmittelpräparationen zur Verfügung zu

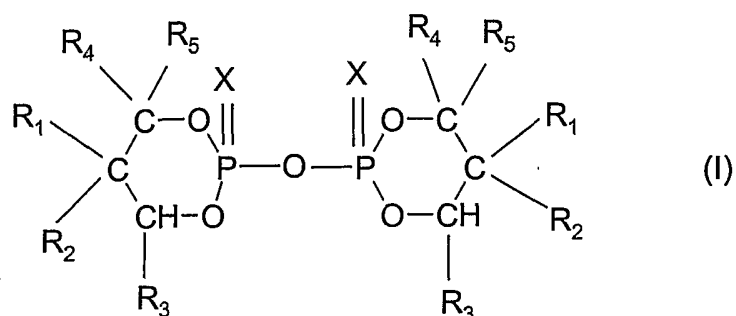
25 stellen, die die vorstehend genannten Anforderungen hinsichtlich Feinverteilung, Temperatur- und Lagerstabilität und insbesondere einer verbesserten Rekristallisationsbeständigkeit erfüllen.

Diese Aufgabe konnte überraschenderweise dadurch gelöst werden, dass das

30 Flammenschutzmittel mit einem speziellen, nachstehend definierten wasserlöslichen Acrylatharz, ggf. in Kombination mit einem Dispergierhilfsmittel dispergiert wird.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine wässrige Dispersion enthaltend

a) ein Flammschutzmittel der allgemeinen Formel (1)



5 worin

R₁ Wasserstoff, C₁₋₄-Alkyl, -CH₂Cl, -CH₂Br, -CH₂O-C₁₋₄-Alkyl oder Phenyl,

R₂ Wasserstoff, C₁₋₄-Alkyl, -CH₂Cl, -CH₂Br oder -CH₂O-C₁₋₄-Alkyl, oder

R₁ und R₂ zusammen mit dem an sie gebundenen Ring-Kohlenstoffatom
Cyclohexyliden, Cyclohexenyliden oder 3,4-Dibromcyclohexyliden,

10 R₃ und R₅ unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁₋₄-Alkyl,

R₄ Wasserstoff oder Methyl und

X Sauerstoff oder Schwefel

bedeuten, und

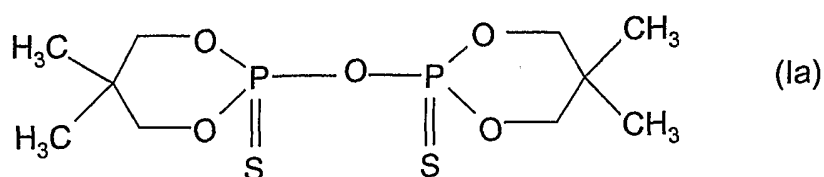
b) ein Acrylatcopolymer, das im wesentlichen aus 50 bis 80 Mol-%

15 Monoalkenylaromaten und 20 bis 50 Mol-% Acrylaten besteht, und eine mittlere
Molmasse M_v zwischen 1000 und 50.000 g/mol hat.

Die R₁-Reste bedeuten vorzugsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Chlormethyl,
Brommethyl oder Phenyl.

20 Die R₂-Reste sind vorzugsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Chlormethyl oder
Brommethyl.

Eine besonders bevorzugte Verbindung der Formel (I) entspricht der Formel (Ia)



Die Verbindungen der Formel (I) und (Ia) sind bekannt und lassen sich auf bekannte Weise leicht herstellen.

5 Unter Monoalkenylaromaten werden insbesondere Monomere aus der Gruppe Styrol, α -Methyl-styrol, Vinyltoluol, tert.-Butyl-styrol, o-Chlor-styrol, sowie Gemische davon, verstanden.

Unter Acrylaten werden Monomere aus der Gruppe Acrylsäure, Methacrylsäure sowie Ester der Acryl- oder Methacrylsäure verstanden. Beispiele sind:

10 Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, n-Propylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, Isopropyl-methacrylat, Isobutyl-methacrylat, n-Amyl-methacrylat, n-Hexyl-methacrylat, Iso-amyl-methacrylat, 2-Hydroxyethyl-methacrylat, 2-Hydroxypropyl-methacrylat, N,N-Dimethylaminoethyl-methacrylat, N,N-Diethylaminoethyl-methacrylat, t-Butylaminoethyl-methacrylat, 2-Sulfoethyl-methacrylat, Trifluorethyl-

15 methacrylat, Glycidyl-methacrylat, Benzyl-methacrylat, Allyl-methacrylat, 2-n-Butoxyethyl-methacrylat, 2-Chlorethyl-methacrylat, sec-Butyl-methacrylat, tert.-Butyl-methacrylat, 2-Ethylbutyl-methacrylat, Cinnamyl-methacrylat, Crotyl-methacrylat, Cyclohexyl-methacrylat, Cyclopentyl-methacrylat, 2-Ethoxyethyl-methacrylat, Furfuryl-methacrylat, Hexafluorisopropyl-methacrylat, Methallyl-

20 methacrylat, 3-Methoxybutyl-methacrylat, 2-Methoxybutyl-methacrylat, 2-Nitro-2-methylpropyl-methacrylat, n-Octylmethacrylat, 2-Ethylhexyl-methacrylat, 2-Phenoxyethyl-methacrylat, 2-Phenylethyl-methacrylat, Phenyl-methacrylat, Propargyl-methacrylat, Tetrahydrofurfuryl-methacrylat und Tetrahydropyranyl-

methacrylat.

25

Das Acrylatharz besteht vorzugsweise aus 60 bis 70 Mol-% Monoalkenylaromaten und 30 bis 40 Mol-% Acrylaten. Besonders bevorzugt sind Acrylatharze aus den Monomeren Styrol und (Meth)acrylsäure.

30 Die mittlere Molmasse, bestimmt durch Gelpermeationschromatographie, beträgt vorzugsweise 5000 bis 25000 g/mol. Die erfindungsgemäß verwendeten Acrylatharze haben bevorzugt eine Säurezahl zwischen 110 und 250, insbesondere zwischen 190 und 220 mg KOH/g Acrylatharz; weiterhin bevorzugt

eine Glasübergangstemperatur von 110 bis 140°C, insbesondere 120 bis 130°C; weiterhin bevorzugt eine Polydispersität von 1,5 bis 2,5, insbesondere von 2,0 bis 2,4;

weiterhin bevorzugt eine Dichte bei 25°C von 1,05 bis 1,3 g/cm³;

5 insbesondere von 1,1 bis 1,2 g/cm³;

weiterhin bevorzugt einen Schmelzbereich von 120 bis 160°C.

Das Acrylatharz wird zweckmäßigerweise in alkalisch wässriger Lösung oder ammoniakalischer Lösung eingesetzt, vorzugsweise als 1 bis 35 gew.-%ige,

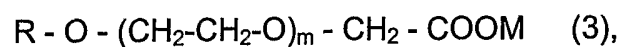
10 insbesondere 5 bis 30 gew.-%ige, Lösung.

Die vorstehend beschriebenen Acrylatharze können gemäß US 4,529,787 hergestellt werden.

15 Das erfindungsgemäß eingesetzte Acrylatharz kann geringe Mengen, wie z.B. 0,5 bis 2 Mol-%, einer zur Polymerisation befähigten oberflächenaktiven Verbindung im Copolymer enthalten.

Bereits durch die Verwendung des Acrylatharzes erhält man vorzüglich

20 lagerbeständige Flammenschutzmittelpräparationen, jedoch verbessert sich die Rekristallisations-beständigkeit durch die Zugabe eines weiteren Dispergierhilfsmittels der Formel (3)



25

worin

R ein C₁₀-C₂₀-Alkylrest oder ein C₁₀-C₂₀-Alkenylrest,

m eine Zahl von 1 bis 15 und

M ein einwertiges Kation bedeutet;

30 oder aus der Gruppe der Naphtalinsulfonsäure-Formaldehyd-Polykondensate, vorzugsweise als Natriumsalz, und/oder aus der Gruppe der Tristyrylphenoethoxilate.

Die erfindungsgemäße Flammschutzmittel-Präparation kann weiterhin Retentionsmittel enthalten, bevorzugt aus der Klasse der α -Methyl ω -Hydroxy-Polyethylenglykolether mit einer mittleren Molmasse von 250 bis 1000 g/mol. Retentionsmittel verzögern das An- und Eintrocknen der Dispersion.

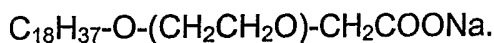
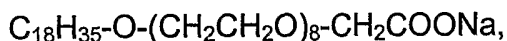
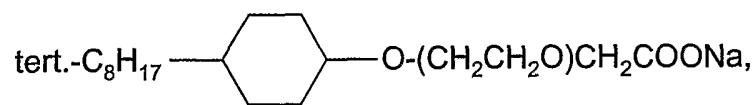
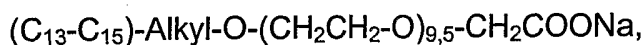
- 5 Das Dispergierhilfsmittel der Formel (3) ist vorzugsweise eine Verbindung, worin R C_{12} - C_{18} -Alkyl oder C_{12} - C_{18} -Alkenyl bedeutet, insbesondere C_{13} - C_{16} -Alkyl oder -Alkenyl.

Die Zahl m ist vorzugsweise 1 bis 10.

Das einwertige Kation M ist vorzugsweise Wasserstoff, ein Alkalimetall,

- 10 insbesondere Na, oder Ammonium.

Beispiele für Verbindungen der Formel (3) sind:



Derartige Verbindungen sind aus CH-A-324 665 und CH-A-283 986 bekannt.

20

Das Gewichtsverhältnis zwischen dem Flammschutzmittel der Formel (I) und dem Acrylat-Copolymer beträgt vorzugsweise 1 : 0,1 bis 1 : 1, insbesondere 1 : 0,15 bis 1 : 0,5.

- 25 Das bevorzugte Verhältnis von Flammschutzmittel und Dispergiermittel der Formel (3), sofern vorhanden, ist 1 : 0,05 bis 1 : 1 insbesondere 1 : 0,05 bis 1 : 0,5.

Bevorzugte Flammschutzmittel-Präparationen bestehen aus

- a) 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 45 Gew.-%, Flammschutzmittel der Formel (I),
- 30 b) 0,25 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-%, des Acrylat-Copolymers,

- c) 0 bis 12 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 12 Gew.-%, insbesondere 2 bis 8 Gew.-% einer Verbindung der Formel (3), und/oder aus der Gruppe der Naphtalinsulfonsäure-Formaldehyd-Polykondensate, und/oder aus der Gruppe der Tristyrylphenoethoxilate;
- 5 d) 5 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 40 Gew.-% Wasser,
- e) 0 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 9 Gew.-%, eines Retentionsmittels,
- g) 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 9,5 Gew.-%, weiterer üblicher Zusatzstoffe,

jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Flammschutzmittelpräparation.

10

Zur Herstellung der Flammschutzmittel-Präparationen benutztes Wasser wird vorzugsweise in Form von destilliertem oder entsalztem Wasser eingesetzt.

15

Weitere übliche Zusatzstoffe sind beispielsweise Konservierungsmittel, kationische, anionische oder nichtionogene oberflächenaktive Substanzen (Tenside und Netzmittel), sowie Mittel zur Regulierung der Viskosität, z.B. Polyvinylalkohol, Cellulosederivate, oder wasserlösliche natürliche oder künstliche Harze als Filmbildner bzw. Bindemittel zur Erhöhung der Haft- und Abriebfestigkeit, sowie Amine, wie z.B. Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, N,N-Dimethylethanolamin oder Diisopropylamin, die hauptsächlich zur Erhöhung des pH-Wertes der Flammschutzmittelpräparation dienen.

20

25

30

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Flammschutzmittelpräparationen, dadurch gekennzeichnet, dass man das Flammschutzmittel in der Acrylatharzlösung und ggf. dem Dispergierhilfsmittel der Formel (3) mit Hilfe eines Dispergieraggregates, vorzugsweise einer Rührwerkskugelmühle, die insbesondere mit einer Rührwerksumfangsgeschwindigkeit von über 12 m/s betrieben wird und unter Einwirkung von nichtmetallischen Mahlkörpern vom Durchmesser kleiner oder gleich 1 mm, in Gegenwart von Wasser fein verteilt. Die übrigen Zusatzstoffe können bei der Feinverteilung zugegen sein und/oder anschließend zugegeben werden. Das Acrylatharz wird zweckmäßigerweise als wässrige Lösung, wie vorstehend beschrieben, eingesetzt. Es kann auch eine gewöhnliche

Rührwerkskugelmühle eingesetzt werden, jedoch muss eine gröbere Korngrößenverteilung sowie eine längere Verarbeitungszeit in Kauf genommen werden.

- 5 Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Dispersionen zum Ausrüsten von Celluloseregenerat. Die regenerierte Cellulose, insbesondere Xanthogenat, wird in gelöster Form, z.B. vor dem Verspinnen, mit den erfindungsgemäßen Dispersionen vermischt. Das Mischungsverhältnis wird im Allgemeinen zwischen 10 und 40 Teilen der erfindungsgemäßen
- 10 Flammenschutzmittelpräparation pro 100 Teile reiner, regenerierter Cellulose liegen.

Die erfindungsgemäßen Flammenschutzmittelpräparationen können auch in Kombination mit Pigmenten, Pigmentpräparationen und/oder Farbstoffen eingesetzt werden. Die Zugabe erfolgt als Spinnfärbung wie vorstehend

15 beschrieben für die Masseflammschutzrüstung oder Oberflächenbehandlung von cellulosischen Materialien, wie Stapelfasern, Filamenten, Monofilen, Non wovens, Wursthüllen, Cellophan, Schwammtüchern (Mischungen bzw. Kombinationen aus zellulosischen und/oder tierischen, pflanzlichen und/oder synthetischen Fasern), sowie pflanzlichen, tierischen oder synthetischen Fasern.

20 Des weiteren sind die erfindungsgemäßen Präparationen geeignet zur Oberflächenbeschichtung oder zur Masseflammschutzrüstung alleine oder in Kombination mit Farbstoffen, wie Pigmenten, Pigment-Präparationen und/oder Farbstoffen, für Schuhcreme, Kerzen, Wachsmalstiften, Knetmasse, Kosmetika, Anstrich- und Dispersionsfarben, Dispersionslacken, für Druckfarben,

25 beispielsweise Textildruck-, Flexodruck- oder Tiefdruckfarben, für Tapeten und Tapetenfarben, für Holzschutzsysteme, für Lacke, für Saatgut, für Glasflaschen, für die Massefärbung von Dachziegeln, für Putze, für Holzbeizen, für Papiermassen, für Buntstiftminen, Faserschreiber, Tuschen, Tinten, Pasten für

30 Kugelschreiber, Kreiden, Wasch- und Reinigungsmittel, Schuhpflegemittel, Latex-Produkten, Schleifmitteln, sowie von Kunststoffen und hochmolekularen Materialien, sowie als Flammenschutzmittel in elektrographischen Tonern und Entwicklern, wie z.B. Ein- oder Zweikomponentenpulvertönern, Magnettonern,

Flüssigtonern, Polymerisationstonern sowie weiteren Spezialtonern, als Flammenschutzmittel in Ink-Jet-Tinten.

Des weiteren sind die erfindungsgemäßen Präparationen geeignet zur
5 Oberflächenbeschichtung oder zur Masseflammschutzausrüstung von Gegenständen aus beispielsweise Metall, Holz, Kunststoff, Glas, Keramik, Beton, Textilmaterial, Papier oder Kautschuk.

Als Farbmittel kommen organische und anorganische Pigmente sowie
10 polymerlösliche, -teillösliche oder -unlösliche Farbstoffe in Betracht. Als organische Pigmente kommen Monoazo-, Disazo-, verlackte Azo-, β -Naphthol-, Naphthol AS-, Benzimidazol-, Disazokondensations-, Azo-Metallkomplex-Pigmente und polycyclische Pigmente wie z.B. Phthalocyanin-, Chinacridon-, Perylen-, Perinon-, Thioindigo-, Anthanthron-, Anthrachinon-, Flavanthron-,
15 Indanthron-, Isoviolanthron-, Pyranthron-, Dioxazin-, Chinophthalon-, Isoindolinon-, Isoindolin- und Diketopyrrolopyrrol-Pigmente oder Ruße in Betracht.

Geeignete anorganische Pigmente sind beispielsweise Titandioxide, Zinksulfide, Eisenoxide, Chromoxide, Ultramarin, Nickel- oder Chromantimontitanoxide, Cobaltoxide, Mischoxide des Cobalts und Aluminiums, Bismutvanadate sowie
20 Verschnittpigmente.

Als organische Farbstoffe kommen Säurefarbstoffe, Direktfarbstoffe, Schwefelfarbstoffe und deren Leukoform, Metallkomplexfarbstoffe oder Reaktivfarbstoffe in Betracht.

25

Beispiele

In den nachstehenden Beispielen wird für die Acrylatlösung ein Acrylatharz verwendet, das durch folgende Merkmale gekennzeichnet ist:

30 Copolymer aus 60 - 70 Mol-% Monostyrol, 30 - 40 Mol-% Acrylsäure.

Spezif. Masse: 1150 kg/m³

Säurezahl: 214

Glasübergangstemperatur: 128°C

Molmasse:	17 250 g/mol
Schmelzbereich:	140-150°C
Polydispersität:	2,3

- 5 Die Acrylatlösung selbst besteht aus 25 Gew.-% des Acrylats, 4 Gew.-% Ammoniak und 71 Gew.-% Wasser.

Beispiel 1

- 10 39 Teile Flammschutzmittel der Formel (1a)
10 Teile Acrylatlösung
2 Teile Dispergiermittel: $R-O-(CH_2CH_2O)_{9,5}-CH_2COONa$ mit $R = C_{13}-C_{15}$ -Alkyl
0,8 Teile Konservierungsmittel
und 48,2 Teile Wasser werden mit einem Dissolver homogenisiert.
- 15 Im Anschluss wird die Suspension mit einer Rührwerkskugelmühle (Typ Getzmann Dispermat) mit Glasmahlkörpern, Durchmesser ~1 mm, gemahlen. Die erhaltene Flammschutzmittel-Präparation kann mit Wasser auf niedrigeren Wirkstoffgehalt eingestellt werden.
- Die Flammschutzmittelpräparation besitzt eine ausgezeichnete Fließfähigkeit, Viskositätsstabilität und eine sehr gute Rekristallisationsstabilität bei Lagerung
- 20 über einen Monat bei Raumtemperatur und 50°C.

Beispiel 2

- 25 Eine Präparation, enthaltend
39 Teile Flammschutzmittel der Formel (1a)
10 Teile Acrylatlösung
0,8 Teile Konservierungsmittel
50,2 Teile Wasser
- 30 wird, wie in Beispiel 1 beschrieben, hergestellt.

Beispiel 3

Eine Präparation, enthaltend

39 Teile Flammschutzmittel der Formel (1a)

5 10 Teile Acrylatlösung

6 Teile Naphtalinsulfonsäure-Formaldehyd-Polykondensat als Natriumsalz

0,8 Teile Konservierungsmittel

44,2 % Wasser

wird, wie in Beispiel 1 beschrieben, hergestellt.

10

Beispiel 4

Eine Präparation, enthaltend

45 Teile Flammschutzmittel der Formel (1a)

15 10 Teile Acrylatlösung

12 Teile Dispergiermittel: $C_{18}H_{35}O(CH_2CH_2O)_{12}CH_2COONa$

7,5 Teile α -Methyl ω -Hydroxy-Polyethylenglykolether

0,9 Teile Konservierungsmittel

24,6 Teile Wasser

20 wird, wie in Beispiel 1 beschrieben, hergestellt.

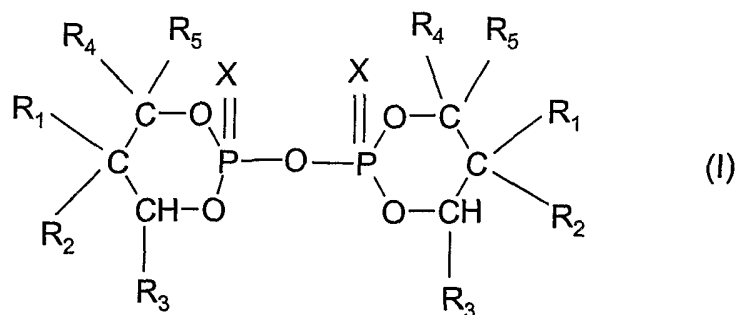
Anwendungsbeispiel

15,8 Teile einer gemäß Beispiel 1 hergestellten Dispersion werden unter Rühren
25 in 200 Teile einer 9 %igen Cellulose-Xanthogenatlösung eingebracht und durch
Düsen in wässriges Fällungsbad, das pro Liter 125 g H_2SO_4 , 240 g Na_2SO_4
(wasserfrei) und 12 g $ZnSO_4$ (wasserfrei) enthält, versponnen. Das so erhaltene
Filament wird gründlich gewaschen, getrocknet, und zu einem Gewirke
verarbeitet. Dieses Gewirke wird einem Entflammbarkeitstest (Methode Fenimorc
30 und Martin, Modern Pastics, Nov. 1966, bzw. LOI-Wert-Bestimmung, ASTM
D2863) unterworfen. Der Vergleich mit einem nicht erfindungsgemäß behandelten
Cellulose-Gewirke zeigt im Vergleich einen LOI-Wert von ca. 18, während das
erfindungsgemäß behandelte Gewirke einen LOI-Wert von 27,5 aufweist.

Patentansprüche:

1. Wässrige Dispersion, enthaltend
 - a) ein Flammenschutzmittel der allgemeinen Formel (I)

5



worin

- R₁ Wasserstoff, C₁₋₄-Alkyl, -CH₂Cl, -CH₂Br, -CH₂O-C₁₋₄-Alkyl oder Phenyl,
- 10 R₂ Wasserstoff, C₁₋₄-Alkyl, -CH₂Cl, -CH₂Br oder -CH₂O-C₁₋₄-Alkyl, oder
 R₁ und R₂ zusammen mit dem an sie gebundenen Ring-Kohlenstoffatom
 Cyclohexyliden, Cyclohexenyliden oder 3,4-Dibromcyclohexyliden,
- R₃ und R₅ unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁₋₄-Alkyl,
- R₄ Wasserstoff oder Methyl und
- 15 X Sauerstoff oder Schwefel

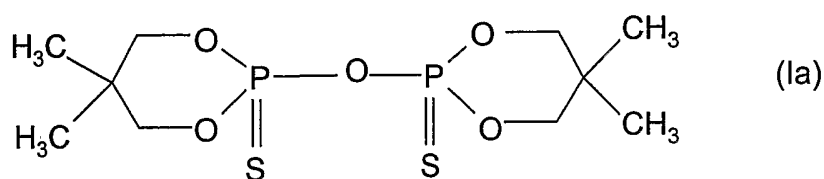
bedeuten, und

- b) ein Acrylatcopolymer, das im wesentlichen aus 50 bis 80 Mol-% Monoalkenylaromaten und 20 bis 50 Mol-% Acrylaten besteht, und eine mittlere Molmasse M_v zwischen 1000 und 50.000 g/mol hat.

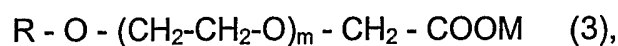
20

- 2) Dispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die R₁-Reste Methyl, Ethyl, Propyl, Chlormethyl, Brommethyl oder Phenyl bedeuten.
- 3) Dispersion nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die R₂-
 25 Reste Methyl, Ethyl, Propyl, Chlormethyl oder Brommethyl bedeuten.
- 4) Dispersion nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Flammenschutzmittel der Formel (Ia) entspricht

12



- 5) Dispersion nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass Acrylat ein Copolymer aus 60 bis 70 Mol-% Monoalkenylaromaten und 30 bis 40 Mol-% Acrylaten ist.
- 6) Dispersion nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Monoalkenylaromat ein Monomer aus der Gruppe Styrol, α -Methyl-styrol, Vinyltoluol, tert.-Butyl-styrol, o-Chlor-styrol oder eine Kombination davon ist.
- 7) Dispersion nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Acrylat-Copolymer aus den Monomeren Styrol, Acrylsäure und/oder Methacrylsäure besteht.
- 8) Dispersion nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis zwischen dem Flammschutzmittel der Formel (I) und dem Acrylat-Copolymer 1: 0,1 bis 1:1 beträgt.
- 9) Dispersion nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich ein Dispergierhilfsmittel der Formel (3)



25

worin

R ein C₁₀-C₂₀-Alkylrest oder ein C₁₀-C₂₀-Alkenylrest,

m eine Zahl von 1 bis 15 und

M ein einwertiges Kation bedeutet;

und/oder aus der Gruppe der Naphtalinsulfonsäure-Formaldehyd-Polykondensate, und/oder aus der Gruppe der Tristyrylphenoethoxilate enthalten ist.

- 5 10) Dispersion nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, bestehend aus
- a) 5 bis 50 Gew.-% Flammenschutzmittel der Formel (I),
 - b) 0,25 bis 20 Gew.-% des Acrylat-Copolymers,
 - c) 0 bis 12 Gew.-% einer Verbindung der Formel (3), und/oder aus der Gruppe der Naphtalinsulfonsäure-Formaldehyd-Polykondensate, und/oder aus der Gruppe der Tristyrylphenoethoxilate;
 - 10 d) 5 bis 60 Gew.-% Wasser,
 - e) 0 bis 15 Gew.-% eines Retentionsmittels,
 - g) 0 bis 10 Gew.-% weiterer üblicher Zusatzstoffe,
- jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Dispersion.
- 15 11) Dispersion nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, bestehend aus
- a) 20 bis 45 Gew.-% Flammenschutzmittel der Formel (I),
 - b) 1 bis 10 Gew.-% des Acrylat-Copolymers,
 - 20 c) 1 bis 12 Gew.-% einer Verbindung der Formel (3), und/oder aus der Gruppe der Naphtalinsulfonsäure-Formaldehyd-Polykondensate, und/oder aus der Gruppe der Tristyrylphenoethoxilate;
 - d) 10 bis 40 Gew.-% Wasser,
 - e) 5 bis 9 Gew.-% eines Retentionsmittels,
 - 25 g) 0,5 bis 9,5 Gew.-% weiterer üblicher Zusatzstoffe,
- jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Dispersion.
- 30 12) Verfahren zur Herstellung einer Dispersion nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass man das Flammenschutzmittel (a) in einer Lösung des Acrylat-Copolymers (b) und gegebenenfalls den Komponenten (c), (e) und/oder (g) mit Hilfe eines Dispergieraggregates in Gegenwart von Wasser fein verteilt.

- 13) Verwendung einer Dispersion nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11 zur Masseflammschutzausrüstung oder Oberflächenbehandlung von cellulosischen Materialien, wie Stapelfasern, Filamenten, Monofilen, Non wovens, Wursthüllen, Cellophan, Kombinationen aus cellulosischen und/oder tierischen, pflanzlichen und/oder synthetischen Fasern, sowie pflanzlichen, tierischen oder synthetischen Fasern.
- 5
- 14) Verwendung nach Anspruch 13 zum Ausrüsten von Celluloseregenerat.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2005/012134

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 D06M13/292 D06M15/233 D01F1/07 C09D17/00 C09D11/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 D06M D01F C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
 EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 41 28 638 A1 (SANDOZ-PATENT-GMBH, 7850 LOERRACH, DE; CLARIANT FINANCE LTD., TORTOLA) 5 March 1992 (1992-03-05) cited in the application the whole document -----	1-14
A	DE 25 32 521 A1 (SANDOZ-PATENT-GMBH; SANDOZ-PATENT-GMBH, 7850 LOERRACH, DE) 19 February 1976 (1976-02-19) the whole document -----	1-14
A	DD 299 479 A7 (VEB CHEMISCHE WERKE BUNA,DE) 23 April 1992 (1992-04-23) claim 1 -----	1-14
A	WO 03/008510 A (CLARIANT GMBH; HARZ, ANDREAS; MENZEL, HEIDEMARIE; MACHOLDT, HANS-TOBIA) 30 January 2003 (2003-01-30) page 2, line 12 - line 29; claims -----	1-12

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

<p>*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>*E* earlier document but published on or after the International filing date</p> <p>*L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>*X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>*Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>*&* document member of the same patent family</p>
--	--

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
31 January 2006	06/02/2006

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Koegler-Hoffmann, S
---	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP2005/012134

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4128638	A1	05-03-1992	AT 399890 B 25-08-1995
			AT 173891 A 15-12-1994
DE 2532521	A1	19-02-1976	AT 379403 B 10-01-1986
			AT 585275 A 15-05-1985
			BE 831824 A1 28-01-1976
			CA 1060038 A1 07-08-1979
			CH 622268 A5 31-03-1981
			CH 597299 A5 31-03-1978
			CH 581163 A5 29-10-1976
			ES 439775 A1 16-06-1977
			FI 752091 A 31-01-1976
			FR 2280640 A1 27-02-1976
			GB 1510381 A 10-05-1978
			GB 1510382 A 10-05-1978
			HK 25479 A 27-04-1979
			IT 1041069 B 10-01-1980
			JP 1221963 C 15-08-1984
			JP 51037940 A 30-03-1976
			JP 58053015 B 26-11-1983
			NL 7508884 A 03-02-1976
			NO 752602 A 02-02-1976
			SE 7508292 A 02-02-1976
SE 7905761 A 02-07-1979			
SU 631077 A3 30-10-1978			
US 4220472 A 02-09-1980			
DD 299479	A7	23-04-1992	NONE
WO 03008510	A	30-01-2003	BR 0211138 A 29-06-2004
			CA 2453981 A1 30-01-2003
			CN 1529740 A 15-09-2004
			CZ 20040068 A3 12-05-2004
			DE 10135140 A1 30-01-2003
			EP 1414917 A1 06-05-2004
			JP 2004535508 T 25-11-2004
			MX PA04000490 A 04-05-2004
			TW 593596 B 21-06-2004
			US 2004171738 A1 02-09-2004

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationaler Aktenzeichen
PCT/EP2005/012134

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES D06M13/292 D06M15/233 D01F1/07 C09D17/00 C09D11/00		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) D06M D01F C09D		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 41 28 638 A1 (SANDOZ-PATENT-GMBH, 7850 LOERRACH, DE; CLARIANT FINANCE LTD., TORTOLA) 5. März 1992 (1992-03-05) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-14
A	DE 25 32 521 A1 (SANDOZ-PATENT-GMBH; SANDOZ-PATENT-GMBH, 7850 LOERRACH, DE) 19. Februar 1976 (1976-02-19) das ganze Dokument	1-14
A	DD 299 479 A7 (VEB CHEMISCHE WERKE BUNA, DE) 23. April 1992 (1992-04-23) Anspruch 1	1-14
A	WO 03/008510 A (CLARIANT GMBH; HARZ, ANDREAS; MENZEL, HEIDEMARIE; MACHOLDT, HANS-TOBIA) 30. Januar 2003 (2003-01-30) Seite 2, Zeile 12 - Zeile 29; Ansprüche	1-12
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts	
31. Januar 2006	06/02/2006	
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Badiensteter Koegler-Hoffmann, S	

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationale Patentzeichen

PCT/EP2005/012134

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 4128638	A1	05-03-1992	AT	399890 B	25-08-1995
			AT	173891 A	15-12-1994
DE 2532521	A1	19-02-1976	AT	379403 B	10-01-1986
			AT	585275 A	15-05-1985
			BE	831824 A1	28-01-1976
			CA	1060038 A1	07-08-1979
			CH	622268 A5	31-03-1981
			CH	597299 A5	31-03-1978
			CH	581163 A5	29-10-1976
			ES	439775 A1	16-06-1977
			FI	752091 A	31-01-1976
			FR	2280640 A1	27-02-1976
			GB	1510381 A	10-05-1978
			GB	1510382 A	10-05-1978
			HK	25479 A	27-04-1979
			IT	1041069 B	10-01-1980
			JP	1221963 C	15-08-1984
			JP	51037940 A	30-03-1976
			JP	58053015 B	26-11-1983
			NL	7508884 A	03-02-1976
			NO	752602 A	02-02-1976
			SE	7508292 A	02-02-1976
SE	7905761 A	02-07-1979			
SU	631077 A3	30-10-1978			
US	4220472 A	02-09-1980			
DD 299479	A7	23-04-1992	KEINE		
WO 03008510	A	30-01-2003	BR	0211138 A	29-06-2004
			CA	2453981 A1	30-01-2003
			CN	1529740 A	15-09-2004
			CZ	20040068 A3	12-05-2004
			DE	10135140 A1	30-01-2003
			EP	1414917 A1	06-05-2004
			JP	2004535508 T	25-11-2004
			MX	PA04000490 A	04-05-2004
			TW	593596 B	21-06-2004
			US	2004171738 A1	02-09-2004