

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 733 134 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:

29.07.1998 Patentblatt 1998/31

(21) Anmeldenummer: **95903788.8**

(22) Anmeldetag: **01.12.1994**

(51) Int Cl.⁶: **D06M 13/432**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP94/04003

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 95/16068 (15.06.1995 Gazette 1995/25)

(54) **NITRATFREIER KATALYSATOR ZUR HOCHVEREDLUNG VON TEXTILIEN**

NITRATE-FREE CATALYST FOR HIGH-GRADE-FINISH TEXTILES

CATALYSEUR SANS NITRATES POUR APPRETS NOBLES DE TEXTILES

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL SE

(30) Priorität: **10.12.1993 DE 4342126**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
25.09.1996 Patentblatt 1996/39

(73) Patentinhaber: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT
67056 Ludwigshafen (DE)**

(72) Erfinder:

- **HOIS, Pia
D-69488 Birkenau (DE)**
- **SIMENC, Toni
D-68199 Mannheim (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 515 900

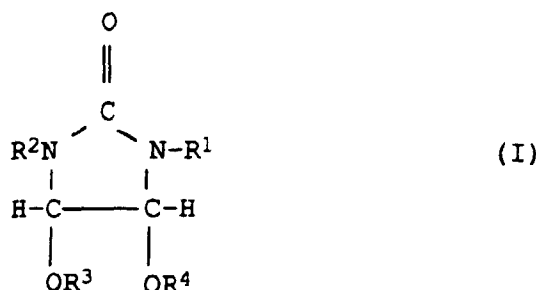
EP 0 733 134 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft einen nitrat-freien Katalysator zur Hochveredlung von Textilien mit formaldehyd-freien Vernetzern.

Wegen der anhaltenden Diskussion um den Einsatz von formaldehydhaltigen Hilfsmitteln in der Textilindustrie werden in der Hochveredlung von Textilien vermehrt formaldehydfreie Vernetzer verwendet, z.B. solche der Formel I



in der R^1 und R^2 Wasserstoff oder C_1 - bis C_3 -Alkyl mit der Maßgabe bedeuten, daß mindestens einer der Reste R^1 und R^2 eine C_1 - bis C_3 -Alkylgruppe ist, und R^3 und R^4 für Wasserstoff oder C_1 - bis C_4 -Alkyl stehen.

Bei der Großproduktion in den Textilbetrieben wird jedoch gelegentlich eine äußerst unangenehme Geruchsbildung auf der ausgerüsteten Ware festgestellt, die in der Markteinführungsphase dieser Vernetzer nicht bemerkt wurde. Diese Geruchsbildung ist anscheinend die Folge einer katalytischen Zersetzung des Vernetzers bei höheren (Kondensations-)Temperaturen. Es entstehen leicht flüchtige Verbindungen, die zur Geruchsbelästigung bei der ausgerüsteten Ware führen - vor allem bei bereits konfektionierter und luftdicht verpackter Ware.

Aus der EP-A-515 900 ist ein chloridfreier Katalysator zur Hochveredlung von Textilien mit formaldehydfreien Vernetzern bekannt, welcher Magnesium- und Tetrafluoroborationen im molaren Gewichtsverhältnis von 1 : 0,1 bis 4 enthält. Dieser Katalysator erlaubt bereits in vielen Fällen eine deutliche Reduzierung der angesprochenen Geruchsbildung, jedoch wäre eine noch weitergehende Verbesserung erwünscht. Auch sind die Ausrüstungseigenschaften noch weiter verbesserungsbedürftig.

Aufgabe der Erfindung war es daher, ein Katalysatorsystem mit noch weitergehender Vermeidung der Geruchsbelästigung und noch besseren Ausrüstungseigenschaften bereitzustellen.

Demgemäß wurde ein nitratfreier Katalysator zur Hochveredlung von Textilien mit formaldehydfreien Vernetzern gefunden, welcher Magnesium-, Tetrafluoroborat-, Chlorid- und Sulfationen in den molaren Gewichtsverhältnissen von

- (a) $\text{Mg}^{2+} : \text{BF}_4^- = 1 : 0,1 \text{ bis } 4$,
- (b) $\text{Mg}^{2+} : \text{Cl}^- = 1 : 1,7 \text{ bis } 15$ und
- (c) $\text{SO}_4^{2-} : \text{Cl}^- = 1 : 0,2 \text{ bis } 4$

enthält.

In einer bevorzugten Ausführungsform setzt man einen nitratfreien Katalysator ein, welcher Magnesium-, Tetrafluoroborat-, Chlorid- und Sulfationen in den molaren Gewichtsverhältnissen von

- (a) $\text{Mg}^{2+} : \text{BF}_4^- = 1 : 0,2 \text{ bis } 2$, insbesondere $1 : 0,4 \text{ bis } 1,5$, vor allem $1 : 0,45 \text{ bis } 0,8$,
- (b) $\text{Mg}^{2+} : \text{Cl}^- = 1 : 1,9 \text{ bis } 12$, insbesondere $1 : 2,0 \text{ bis } 5$, vor allem $1 : 2,05 \text{ bis } 3$, und
- (c) $\text{SO}_4^{2-} : \text{Cl}^- = 1 : 0,3 \text{ bis } 3$, insbesondere $1 : 0,4 \text{ bis } 2$, vor allem $1 : 0,5 \text{ bis } 1,0$,

enthält.

Als molares Gewichtsverhältnis definiert man den Quotienten aus den jeweiligen Produkten P_i der betrachteten Ionensorten i , wobei sich P_i nach der Gleichung

$$P_i = \frac{\text{Formelgewicht Ionensorte } i}{\text{Formelgewicht i-enthaltendes Salz}} \times \text{eingesetzte Menge an i-enthaltendem Salz}$$

errechnet. Tritt eine Ionensorte i in mehreren eingesetzten Salzen auf, bildet man vor der Quotientenbildung die Summe

über die Produkte P_i dieser Ionensorte.

Vorzugsweise wird der erfindungsgemäße Katalysator als wäßrige Lösung verwendet, die 15 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 35 Gew.-%, Salz enthält. Die Magnesium-, Tetrafluoroborat-, Chlorid- und Sulfationen können dabei in Salzform, z.B. als Magnesiumsulfat, -chlorid, -phosphat, -acetat, -glykolat, -citrat oder -adipat, Natrium-, Kalium-, Lithium- oder Zinkchlorid oder Natrium-, Lithium-, Kalium- oder Zinktetrafluoroborat, eingebracht werden. Besonders bevorzugt ist die Verwendung von Magnesiumsulfat, Natriumchlorid, Lithiumchlorid und Natriumtetrafluoroborat.

Durch die Abwesenheit von Nitrationen wird die Lichtechtheit der ausgerüsteten Textilien günstig beeinflusst.

Die Anwendung des erfindungsgemäßen Katalysators bei der Hochveredlung von Textilien, insbesondere von Baumwolle und Baumwoll-Polyester-Mischgeweben, erfolgt wie z.B. bei Magnesiumchlorid üblich, Anwendungsmengen liegen im Bereich von ungefähr 30 bis 50 Gew.-Teilen einer beispielsweise 20 gew.-%igen Lösung, bezogen auf 100 Gew.-Teile des Vernetzers (45 gew.-%ige Lösung). Gegenüber den bekannten Methoden ergeben sich für die Durchführung der Hochveredlung bei dem erfindungsgemäßen Katalysator keine Abweichungen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Verfahren zur Hochveredlung von Textilien mit formaldehydfreien Vernetzern, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man den erfindungsgemäßen Katalysator verwendet.

Beispiele

Ein Baumwollgewebe (100 g/m²) wurde mit folgenden Lösungen mittels eines Foulards imprägniert, die Flottenaufnahme betrug dabei ca. 80 %.

Katalysator-Lösung 1: 5,0 Gew.-Teile $MgSO_4$ wasserfrei
2,5 Gew.-Teile LiCl
0,6 Gew.-Teile $NaBF_4$
21,9 Gew.-Teile H_2O

Katalysator-Lösung 2: 6,0 Gew.-Teile $MgSO_4$ wasserfrei
1,0 Gew.-Teile LiCl
3,0 Gew.-Teile NaCl
0,8 Gew.-Teile $NaBF_4$
19,2 Gew.-Teile H_2O

Katalysator-Lösung 3: 5,0 Gew.-Teile $MgSO_4$ wasserfrei
5,0 Gew.-Teile NaCl
1,0 Gew.-Teile $NaBF_4$
19,0 Gew.-Teile H_2O

Als Vergleichs-Katalysatorlösungen A und B wurden eingesetzt:

A) 12,0 Gew.-Teile $MgCl_2 \cdot 6H_2O$
18,0 Gew.-Teile H_2O

B) 10,0 Gew.-Teile $MgCl_2 \cdot 6H_2O$
0,2 Gew.-Teile $NaBF_4$
19,8 Gew.-Teile H_2O

Die molaren Gewichtsverhältnisse (a) bis (c) betrugen:

	(a) $Mg^{2+}:BF_4^-$	(b) $Mg^{2+}:Cl^-$	(c) $SO_4^{2-}:Cl^-$
Katalysator-Lösung 1	1 : 0,47	1 : 2,07	1 : 0,52
Katalysator-Lösung 2	1 : 0,52	1 : 2,19	1 : 0,55
Katalysator-Lösung 3	1 : 0,78	1 : 3,0	1 : 0,76
Katalysator-Lösung A	-	1 : 1,46	-
Katalysator-Lösung B	1 : 0,13	1 : 1,46	-

Von den erfindungsgemäßen Katalysator-Lösungen 1 bis 3 bzw. den Vergleichslösungen A und B wurden jeweils 40 Gew.-Teile eingesetzt. Die Menge an verwendetem formaldehydfreiem Vernetzer der Formel I ($R^1 = R^2 = CH_3$, R^3

EP 0 733 134 B1

= R⁴ = H) betrug in allen Fällen 100 Gew.-Teile Wirksubstanz, eingesetzt in Form einer 45 gew.-%igen wäßrigen Lösung.

Die Vernetzung wurde bei 150°C für 4 min durchgeführt.

Die ausgerüstete Ware wurde luftdicht in einer Polyethylenfolie verpackt, 14 Stunden gelagert und danach einer Geruchsprüfung unterworfen. Die mit den Katalysator-Lösungen 1 bis 3 behandelten Muster waren geruchslos, die mit den Vergleichs-Katalysatoren A und B behandelten Muster rochen äußerst unangenehm.

Die nachfolgende Tabelle zeigt die Ergebnisse der Ausrüstung:

	Vernetzung mit Katalysator-Lösung			Vernetzung mit Vergl.-Katalysator		unvernetzt
	1	2	3	A	B	
Trockenknitterwinkel (Kette + Schuß) [°]	213	209	207	207	215	120
Monsanto-Bild nach Maschinenwäsche bei 60°C [Note]	3,2	3,0	3,0	3,0	3,2	1,0
Reißfestigkeit (Schuß) [N]	270	290	295	280	270	355
Waschkumpf nach Maschinenwäsche bei 60°C (20 min):						
Kette [%]	0,8	1,0	1,2	1,0	0,8	7,0
Schuß [%]	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	3,6

Patentansprüche

1. Nitratfreier Katalysator zur Hochveredlung von Textilien mit formaldehydfreien Vernetzern, enthaltend Magnesium-, Tetrafluoroborat-, Chlorid- und Sulfationen in den molaren Gewichtsverhältnissen von

- (a) $Mg^{2+} : BF_4^- = 1 : 0,1$ bis $1 : 4$,
- (b) $Mg^{2+} : Cl^- = 1 : 1,7$ bis $1 : 15$ und
- (c) $SO_4^{2-} : Cl^- = 1 : 0,2$ bis $1 : 4$.

2. Katalysator nach Anspruch 1, enthaltend Magnesium-, Tetrafluoroborat-, Chlorid- und Sulfationen in den molaren Gewichtsverhältnissen von

- (a) $Mg^{2+} : BF_4^- = 1 : 0,2$ bis $1 : 2$,
- (b) $Mg^{2+} : Cl^- = 1 : 1,9$ bis $1 : 12$ und
- (c) $SO_4^{2-} : Cl^- = 1 : 0,3$ bis $1 : 3$.

3. Katalysator nach Anspruch 1 oder 2 als 20 bis 35 gew.-%ige wäßrige Lösung.

4. Verfahren zur Hochveredlung von Textilien mit formaldehydfreien Vernetzern, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Katalysator gemäß den Ansprüchen 1 bis 3 verwendet.

5. Verwendung eines Katalysators gemäß den Ansprüchen 1 bis 3 zur Hochveredlung von Textilien mit formaldehydfreien Vernetzern.

Claims

1. A nitrate-free catalyst for the wash-and-wear finishing of textiles with formaldehyde-free crosslinkers, comprising magnesium, tetrafluoroborate, chloride and sulfate ions in the molar weight ratios of

- (a) $Mg^{2+} : BF_4^- = 1 : 0.1$ to $1 : 4$,
- (b) $Mg^{2+} : Cl^- = 1 : 1.7$ to $1 : 15$ and

(c) $\text{SO}_4^{2-} : \text{Cl}^- = 1 : 0.2 \text{ to } 1 : 4$.

2. A catalyst as claimed in claim 1, comprising magnesium, tetrafluoroborate, chloride and sulfate ions in the molar weight ratios of

(a) $\text{Mg}^{2+} : \text{BF}_4^- = 1 : 0.2 \text{ to } 1 : 2$,
 (b) $\text{Mg}^{2+} : \text{Cl}^- = 1 : 1.9 \text{ to } 1 : 12$ and
 (c) $\text{SO}_4^{2-} : \text{Cl}^- = 1 : 0.3 \text{ to } 1 : 3$.

3. A catalyst as claimed in claim 1 or 2, as a 20 to 35 % strength by weight aqueous solution.

4. A process for the wash-and-wear finishing of textiles with formaldehyde-free crosslinkers, which comprises using a catalyst as claimed in claim 1.

5. The use of a catalyst as claimed in any of claims 1 to 3 for the wash-and-wear finishing of textiles with formaldehyde-free crosslinkers.

Revendications

1. Catalyseurs exempts de nitrates pour l'ennoblissement de textiles au moyen d'agents réticulants exempts de formaldéhyde, contenant des ions magnésium, tétrafluoroborate, chlorure et sulfate dans un rapport molaire en poids de

(a) $\text{Mg}^{2+} : \text{BF}_4^- = 1:0,1 \text{ à } 1:4$,
 (b) $\text{Mg}^{2+} : \text{Cl}^- = 1:1,7 \text{ à } 1:15$, et
 (c) $\text{SO}_4^{2-} : \text{Cl}^- = 1:0,2 \text{ à } 1:4$.

2. Catalyseurs selon la revendication 1, contenant des ions magnésium, tétrafluoroborate, chlorure et sulfate dans un rapport molaire en poids de

(a) $\text{Mg}^{2+} : \text{BF}_4^- = 1:0,2 \text{ à } 1:2$,
 (b) $\text{Mg}^{2+} : \text{Cl}^- = 1:1,9 \text{ à } 1:12$, et
 (c) $\text{SO}_4^{2-} : \text{Cl}^- = 1:0,3 \text{ à } 1:3$.

3. Catalyseurs selon la revendication 1 ou 2 sous forme de solution aqueuse à 20-35% en poids.

4. Procédé d'ennoblissement de textiles au moyen d'agents réticulants exempts de formaldéhyde, caractérisé en ce que l'on utilise un catalyseur selon l'une quelconque des revendications 1 à 3.

5. Utilisation d'un catalyseur selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 pour l'ennoblissement de textiles au moyen d'agents réticulants exempts de formaldéhyde.