

## Vermeidung formaldehydbasierter Crosslinker durch Verwendung von Triazin-Verbindungen in der Ausrüstung von Cellulosetextilien (AiF 15471 N)

**Autoren** Dr. Frank Gähr  
Dipl.-Ing. (FH) Stephanie Berndt

**Erschienen** 18.08.2010

### Zusammenfassung

Das Thema der formaldehydfreien Ausrüstung von Textilien ist seit Jahren eine wichtige Herausforderung für Textilveredlungsbetriebe und die Lieferanten von Hochveredlungschemikalien. Die Grenzwerte an Formaldehyd auf der Ware sowie die Formaldehydkonzentration am Arbeitsplatz wurden aufgrund des erwiesenermaßen toxischen Potenzials von Formaldehyd über die Jahre kontinuierlich herabgesetzt. So gilt für die Formaldehydfreisetzung, ermittelt nach Jap. Law 112 auf einer textilen Ware, mittlerweile ein Grenzwert von 16 ppm. Dies bringt die Chemikalienhersteller mehr und mehr in Bedrängnis, da auch optimierte Produkte und Rezepturen nicht immer garantieren können, dass solche minimalen Konzentrationen letztlich eingehalten werden. Problematisch ist, dass mindestens 80 % der Hochveredlungschemikalien im Bereich der Permanentausrüstung von Pflegeleicht-, Knitterfrei- und Flammschutzausrüstungen auf Cellulosetextilien immer noch auf formaldehydbasierten Vernetzungsmitteln beruhen. Alternativen wie Polycarbonsäuren weisen zwar durchaus einiges an Potential hinsichtlich ihrer Eigenschaften als Crosslinker auf, doch sind auch einige Nachteile anzuführen, die einen breiten Einsatz bislang verhindern.

Interessante Vernetzeigenschaften konnten von Triazinverbindungen erwartet werden. Diese werden seit langem als Reaktivanker in Reaktivfarbstoffen großtechnisch hergestellt und in der Textilindustrie gerne verwendet, wenn hohe Wasch- und Reibechtheiten gefordert sind. Die kovalente Anbindung der Triazine bzw. Derivate des Cyanurchlorids an die Cellulose erfolgt mechanistisch nach dem Muster der nucleophilen Aromatensubstitution. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist demnach stark abhängig von der Art der Substituenten am Triazinring, der Temperatur und dem pH-Wert. Elektronenziehende Substituenten am Triazinring beschleunigen die Reaktion sehr stark. Ebenfalls führt eine Erhöhung des pH-Wertes und Temperaturerhöhung zur Reaktionsbeschleunigung. Eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit bedeutet im Falle der textilchemisch relevanten Umsetzungen in wässrigem Milieu in jedem Fall auch eine Beschleunigung der Hydrolyse der reaktiven Gruppe. Im Projekt war es also eine wichtige Aufgabe, neben der Synthese geeigneter Cross-linker auch die für einer optimale Fixierung erforderlichen Rahmenparameter in der Reaktion genauer zu untersuchen.

In einer ersten Phase des Projekts wurde das kommerziell erhältliche Produkt Natrium-monohydroxydichlor-triazin (NHDT) als Cosslinker eingesetzt. Diese Verbindung kommt als 8-10%-ige wässrige Lösung (pH ca. 8) in den Handel. Die Lagerung der Chemikalie ist über einige Zeit möglich. Da NHDT unter Hydrolyse zuerst langsam, nach Unterschreiten von pH 7 aber äußerst rasch Chlorwasserstoff abspaltet (autokatalytisch), sollte vor Einsatz in einer Veredlungsflotte stets der pH kontrolliert und ggf. mit Soda auf pH 8-9 nachgestellt werden.

NHDT wurde auf drei verschiedene Cellulosematerialien (Baumwolle, Viskose und Tencel®) im Pad-Steam-Verfahren appliziert. Hierbei zeigte es sich, dass die Fixierung neben dem pH im Wesentlichen abhängig ist von den Parametern Fixierdauer, Temperatur und Feuchte. Als günstig erweist sich ein pH-Wert, der analog den Bedingungen beim Färben mit Chlortriazin-Reaktivfarbstoffen bei ca. 11 liegt. Die Temperatur sollte bei etwa 115-120°C liegen; die Fixierdauer bei mindestens 10 min. Ganz wichtig ist es, mit einer kontrollierten Dampffeuchte zu arbeiten, wobei 50 % Feuchteinspeisung eine maximale Fixierung des NHDT ermöglicht.

Die Güte der Fixierung wurde bei allen Cellulosegeweben (Baumwolle, Viskose und Tencel®) anhand des Wasserrückhaltevermögens dargestellt, das wiederum mit der technisch wichtigen Kenngröße der Quellung der Ware in Zusammenhang gebracht werden kann.

Es zeigt sich, dass die Feuchtvernetzung mit NHDT zu vergleichbaren Knittererholungswinkeln führt, wie eine Feuchtvernetzung mit einem handelsüblichem formaldehydbasierten Produkt. Hinsichtlich der Trockenknitterwinkel ist jedoch eine Vernetzung mittels Dimethyloldihydroxyethylenharnstoff (DMDHEU) der Vernetzung mit NHDT deutlich überlegen.

Positiv ist im Falle des NHDT anzuführen, dass die simultane Applikation zusammen mit einem Reaktivfarbstoff (ähnliche Reaktivität) zu unerwartet guten Ergebnissen geführt hat. So ist nach einer Pad-Steam-Ausrüstung unter den oben genannten Fixierbedingungen keine Einbuße in der Farbtiefe der Färbungen festzustellen, was aus einer Konkurrenz zwischen Farbstoff vs. Crosslinker durchaus hätte vermutet werden können. Auch sind keine signifikanten Farbtonabweichungen zu verzeichnen. Die Waschpermanenz der Färbungen ist, wie die spektroskopische Untersuchung der Waschbäder gezeigt hat, sehr gut. Die Permanenz des Crosslinkers NHDT an den Cellulosematerialien erwies sich als ausgezeichnet (50 Haushaltswäschen bei 50 °C). Aussagen aus der Praxis deuten bei Tencel-Fasern auf ein etwas abweichendes Bild hin. Womöglich ist das Verhältnis zwischen Menge an Alkali und Peroxid in der Nachwäsche entscheidend für die Permanenz, was in weiteren Arbeiten genauer betrachtet werden müsste.

Als Nachteil für das NHDT wirkt sich derzeit der im Vergleich zur formaldehydbasierten Chemie deutlich höhere Preis aus. Allerdings ist die Preisspanne bei formaldehydbasierten Crosslinkern sehr groß, wobei dem Entwicklungsstand der einzelnen Chemikalien eine große Bedeutung zukommt. Für das NHDT spricht aber das Argument, dass wesentlich mildere Fixierbedingungen angewandt werden können als für methylierte Verbindungen oder Polycarbonsäuren. Dies bringt Vorteile in Bezug auf die Schonung der Cellulose, was sich u.a. in hohen Reißfestigkeiten der Waren nach der Ausrüstung bemerkbar macht.

Eine zentrale Aufgabe des Projekts wurde darin gesehen, neue Triazinderivate zu synthetisieren, die ähnlich den früher bekannten Kayacelon-Reaktivfarbstoffen in neutralem Milieu zu fixieren sind. Für die Textilausrüstung hätte dies einige entscheidende Vorteile, so z.B. den Vorteil, dass am Ende der Hochveredlung kein alkalischer Prozess steht. Es wurden daher zahlreiche neue Triazin-Crosslinker, vorwiegend mit Nicotinsäuregruppen als Substituenten, synthetisiert. Die Verbindungen konnten in meist guter Ausbeute und ausreichender Reinheit dargestellt werden (Elementaranalyse, NMR). Die Ausrüstung von Cellulosegewebe gestaltete sich indessen schwierig, da die Verbindungen zumeist keine ausreichende Wasserlöslichkeit aufwiesen und als Nebenreaktion die Hydrolyse in starkem Ausmaße eintrat (HPLC-Untersuchungen).

Trotz der relativ geringen Fixiergrade und der ermittelten Substitutionsgrade wurden für die dargestellten Verbindungen auf Nicotinsäure-Basis Steigerungen im Knitterwinkel (trocken/nass) beobachtet. Bei den erfolgten Ausrüstungsversuchen ließen sich keine allzu großen Unterschiede erkennen in Bezug auf die Effektivität der einzelnen Triazinderivate.

Je höher die Einsatzkonzentration des Crosslinkers in der Flotte, desto höher ist in der Regel der Knittererholungswinkel. Zwischen den Knittererholungswinkeln und der Anzahl der Crosslinker pro Anhydroglucoseeinheit (AGU) ist – trotz gewisser Streuung der Werte – ein linearer Zusammenhang zu erkennen. Der Abfall der Reißfestigkeiten hält sich in Grenzen.

Als ein ganz gravierender Nachteil aller dargestellten Triazinderivate hat sich deren Eigenfarbe herausgestellt. Sowohl die Verbindungen selbst als auch die Imprägnierflotten, wie auch die ausgerüsteten Gewebe wiesen z.T. intensive Farbtöne auf. Die Farbe ist durch einen üblichen textilen Nachwaschprozess auch nicht auszuwaschen.

Insgesamt bleibt festzuhalten, dass der Gedanke des Einsatzes neutral fixierbarer Triazinderivate in der Hochveredlung auf Basis der vorliegenden Resultate wenig Hoffnung macht, hier kurzfristig zu einer praxistauglichen Produktentwicklung zu kommen.

Ein interessantes Forschungsfeld ist die Vermittlung von Flammschutzeffekten oder bakterienabweisenden Eigenschaften auf Cellulosematerialien unter Nutzung der farblosen Triazin-Crosslinker. So wurde bei der Herstellung permanent flammhemmend ausgerüsteter Cellulosematerialien die Tatsache genutzt, dass die Triazin-Verbindungen über ihren vergleichsweise hohen Stickstoffgehalt zur Reduzierung der Brennbarkeit führen. Für alle Triazin-Verbindungen, die kovalent an Baumwolle angeknüpft vorlagen, konnte eine lineare Abhängigkeit des LOI vom Stickstoffgehalt festgestellt werden. Das Problem beim Einsatz von NHDT und Aminodichlortriazin (AdCT) war, dass es ohne eine Alkali-Quellung der Baumwolle vor der Umsetzung nicht möglich war, gute Fixierausbeuten zu erzielen. So resultiert bei direkter Umsetzung von NHDT mit Baumwolle ein Stickstoffgehalt von lediglich 0,25% während er bei Umsetzung von NHDT mit Alkalicellulose mindestens um das 10-fache höher liegt. Daher war es eine überraschende Beobachtung festzustellen, dass das Dihydroxymonochlortriazin (DHCT) auch ohne vorherige Quellung der Baumwolle gute Fixierausbeuten bzw. relativ hohe Stickstoffgehalte liefert.

Neben der geringeren Hydrolyseempfindlichkeit des DHCT i. Vgl. zu NHDT, AdCT oder gar den nicotinsäure-substituierten Triazinankern ist als ein sehr großer Vorteil des DHCT dessen hohe Löslichkeit in wässrigen Behandlungsflotten zu nennen. Entsprechende Optimierungsversuche analog dem NHDT hinsichtlich des optimalen Fixiermediums wurden auch für das DHCT durchgeführt. Die optimalen Bedingungen lagen ähnlich wie beim NHDT. Dies wurde auch durch statistische Auswertung von Pilotversuchen in der Industrie bestätigt.

Die erzielten Effekte machen DHCT zu einer interessanten Chemikalie für die Zukunft der formaldehydfreien, permanenten Flammschutz-ausrüstung von Cellulosematerialien.

Zwar reichen die Effekte, beurteilt anhand des LOI-Wertes nur bei sehr hohen Stickstoffgehalten an die einschlägig bekannten Verfahren für Baumwolle heran (Pyrovatex CP, Proban-Finish), doch für viele Einsatzbereiche ist die mit der flammhemmenden Wirkung der Triazine verbundene Herabsenkung der Brenngeschwindigkeit ausreichend. Die toxikologischen Nachteile der am Markt etablierten Verfahren zur FlammSchutz-ausrüstung treten nicht auf.

Belastungen der Abluft und des Abwassers durch ökologisch bedenkliche Emissionen werden weitgehend vermieden. Das DHCT-Verfahren wäre für viele cellulosische Substrate anwendbar. Die FlammSchutz-wirkung lässt sich in Abhängigkeit von der Einsatzmenge leicht einstellen, und zusätzlich ist eine Kombination mit phosphorhaltigen FlammSchutz-Verbindungen möglich, wobei Phosphor und Stickstoff auch im gleichen Mittel miteinander kombiniert sein können. Ein weiterer Vorteil ist, dass die Reißfestigkeit nur minimal reduziert wird und gleichzeitig die Knitterfestigkeit zunimmt. Die färberischen Eigenschaften werden durch die Modifizierung nur wenig beeinflusst.

In einem letzten Projektabschnitt wurden von zwei Triazinderivaten noch die antimikrobiellen Eigenschaften auf Baumwollgewebe getestet. Tragend war die Idee, eventuelle Zusatzeffekte mitzuvermitteln, um den Aspekt des oft im Markt nicht unterzubringenden höheren Preis von Triazin-Crosslinkern zu relativieren. Durchgeführt wurden Ausrüstungen mit Mercapto-dichlor-triazin (MdCT) und Guanidinium-dihydroxy-monochlor-triazin (GdHCT). Die Fixiergrade waren in beiden Fällen mangelhaft (was aber in diesem Fall von untergeordneter Bedeutung war). Zur Prüfung der antimikrobiellen Eigenschaften der Proben wurde der Agar-Diffusions-Test in Anlehnung an DIN EN ISO 20645 durchgeführt. Während die mit MdCT ausgerüsteten Baumwollgewebe so gut wie keine antibakterielle Wirkung entfaltet haben, zeigten die mit GdHCT im Agardiffusionstest doch eine ausgeprägte Aktivität.

Die durchgeführten Betriebsversuche sowie auch der Versuch auf dem Konti-Dämpfer im Technikum des ITCF zeigen, dass die Weiterbeschäftigung mit ganz bestimmten reaktiven Triazin-Crosslinkern als Alternative zur formaldehydbasierten Vernetzung von Cellulosematerialien sinnvoll ist. Im Projekt wurde hierbei die Erkenntnis gewonnen, dass neutral-fixierbare Triazin-Typen diesbezüglich wenig erfolgreich sein werden. Um so mehr überraschten in technischer Hinsicht und in Bezug auf eine mögliche Umsetzbarkeit in die Praxis die zumeist positiven Resultate von NHDT und insbesondere von DHCT. Die mit diesen Verbindungen zu vermittelnden Zusatzeffekte wie FlammSchutz oder antibakterielle Eigenschaften sind ein wichtiges Argument für die Praxis, deren Einsatz im eigenen Produktportfolio zu prüfen, weiterzuentwickeln und Innovationen zu realisieren.

## Danksagung

Das IGF-Vorhaben 15471 N der Forschungsvereinigung Forschungskuratorium Textil e.V., Reinhardtstraße 12-14, 10117 Berlin wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Darüber hinaus gilt unser Dank den Mitgliedern des Projektbegleitenden Ausschusses für die zahlreichen Anregungen, Sach- und Dienstleistungen.

Der Abschlussbericht des Forschungsvorhabens „Vermeidung formaldehydbasierter Crosslinker durch Verwendung von Triazin-Verbindungen in der Ausrüstung von Cellulose Textilien“ (AiF-Nr. 15471 N) ist am Institut für Textilchemie und Chemiefasern Denkendorf (ITCF Denkendorf) erhältlich.

## Ansprechpartner

Dr. Frank Gähr, ([frank.gaehr@itcf-denkendorf.de](mailto:frank.gaehr@itcf-denkendorf.de))