



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 22.12.1969 (P. 137756)

Pierwszeństwo: 24.12.1968 dla zastrz. 3—11
Szwajcaria

Zgłoszenie ogłoszono: 31.03.1973

Opis patentowy opublikowano: 28.02.1976

MKP D06m 13/44

Int. Cl.² D06M 13/44

CZYTELNIA

Urzedu Patentowego

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Ciba — Geigy A. G., Bazylea (Szwajcaria)

Sposób uodporniania włóknistych materiałów zawierających celulozę na ogień i gnecenie przy ewentualnym hydrofobowaniu

1 Przedmiotem wynalazku jest sposób uodporniania włóknistych materiałów zawierających celulozę na ogień i gnecenie przy ewentualnym hydrofobowaniu.

Ze szwajcarskiego opisu patentowego nr 436645 znany jest sposób uodporniania organicznych materiałów włókienniczych na ogień za pomocą kondensatu wstępnego z amidów kwasu fosfonopropionowego, formaldehydu i środka zdolnego do tworzenia aminoplastów. Pomimo że, ten znany sposób nadaje materiałowi dobrą odporność na ogień, to jednak charakteryzuje się tą wadą, że nadaje materiałowi bardzo sztywny chwyt przy równocześnie niskim zwiększeniu odporności materiału na gnecenie się w porównaniu z materiałami nie poddawany procesowi wykańczania.

Celem wynalazku było wyeliminowanie tych wad i uzyskanie sposobu wykańczania umożliwiającego uzyskanie zarówno lepszej ognioodporności oraz znacznie poprawionego miękkiego chwytu jak i nadania tkaninom znacznie większej odporności na gnecenie się.

Stwierdzono, że można uzyskać uodpornianie włóknistych materiałów zawierających celulozę na ogień i gnecenie, przy ewentualnym hydrofobowaniu jeśli na materiał celulozowy nanosi się wodny roztwór o wartości pH niższej od 5 preparatu zawierającego związek fosforowy w ilości 100—700 g w 1 litrze roztworu, stanowiący co najmniej jeden związek fosforowy o wzorze 1, w którym R₁, R₂, R'₁ i R'₂ oznaczają grupę alkilową, alkenylołą lub chlorowcoalkilową zawierającą od 4 atomów węgla, X i X' oznaczają grupę metylołą lub zwłaszcza atom wodoru, Y i Y' oznaczają grupę

2 alkilową zawierającą do 4 atomów węgla lub atom wodoru, A oznacza grupę alkilową zawierającą 1—22 atomów węgla, grupę chlorowcoalkilową zawierającą do 4 atomów węgla, grupę hydroksyalkilową zawierającą do 4 atomów węgla, grupę alkenylołą zawierającą 2—22 atomów węgla lub grupę fenylołą albo benzylołą, ewentualnie chlorowcowaną, oraz ewentualnie zawierającego termoutwardzalny prekondensat aminoplastów, po czym materiał suszy się w temperaturze nie wyższej od 100°C i poddaje obróbce termicznej w temperaturze wyższej od 100°C.

Szczególnie użyteczne są związki fosforowe o ogólnym wzorze 2, w którym A₁ oznacza grupę alkilową zawierającą od 1 do 22 atomów węgla, grupę chlorowcoalkilową zawierającą do 4 atomów węgla, grupę alkenylołą zawierającą od 2—22 atomów węgla lub grupę benzenową albo benzylołą ewentualnie chlorowcowaną, zaś R₁, R₂, R'₂, X, X', Y i Y' mają wyżej podane znaczenie.

Dotyczy to w pierwszym rzędzie symetrycznych związków fosforowych o wzorze 3, w którym R₁, X, Y i A₁ mają znaczenie wyżej podane.

Szczególnie interesujące są związki fosforowe o wzorze 4, w którym R₃ oznacza grupę etylołą lub zwłaszcza metylołą, Y' oznacza grupę metylołą lub zwłaszcza atom wodoru, A₂ oznacza grupę alkilową zawierającą 1—18 atomów węgla, grupę chlorowcoalkilową zawierającą do 3 atomów węgla, grupę hydroksyalkilową zawierającą do 3 atomów węgla lub grupę alkenylołą zawierającą od 2—4 atomów węgla.

Szczególnie ważne są przy tym związki fosforowe o wzorze 5, w którym R_3 oznacza grupę etylową lub zwłaszcza metylową, A_3 oznacza grupę alkilową zawierającą od 1 do 4 atomów węgla jak na przykład związek o wzorze 6.

Związki fosforowe o wzorach 1—6, korzystnie wytwarza się według schematu: związek a) stanowiący produkt kondensacji związku a') ze związkiem b') poddaje się reakcji ze związkiem b) wytworzony produkt ewentualnie poddaje reakcji ze związkiem C.

Jako związek a) stosuje się produkt wytworzony na drodze kondensacji 2 M związku a') stanowiącego związek o wzorze 7, w którym R_1 , R_2 i X mają wyżej podane znaczenie, z 1 M karbaminianu o wzorze $A-O-CO-NH_2$, w którym A ma wyżej podane znaczenie, z tym, że albo grupa aminowa składnika a') jest monometylolowana albo grupa NH_2 składnika b') jest dwumetylolowana i ewentualnie zeterowana.

Jako związek b) stosuje się 2M formaldehydu lub związku zdolnego do odszczepiania formaldehydu, przy prowadzeniu reakcji w podwyższonej temperaturze, ewentualnie w obecności zasadowego katalizatora. Produkt reakcji związków a i b ewentualnie eteryfikuje się związkiem c) stanowiącym alkohol o nie więcej jak 4 atomach węgla, stosowanym przy wyżej podanej ilości od reagentów w ilości 1—2M.

Korzystnie reakcję prowadzi się w ten sposób, że 2M związku a') stanowiącego związek o wzorze 7 poddaje się reakcji metylolowania 2M formaldehydu lub związku oddającego formaldehyd, a następnie wytworzony produkt metylolowania kondensuje się 1M związku b') stanowiącego karbaminian o wzorze $A-O-C-NH_2$, w bezwodnym środowisku obojętnego chemicznie rozpuszczalnika, w temperaturze podwyższonej i wytworzony produkt poddaje metylolowaniu 2M związku b) stanowiącego formaldehyd lub związek odszczepiający formaldehyd, po czym otrzymany produkt ewentualnie eteryfikuje się 1—2M związku c) stanowiącego alkohol o nie więcej jak 4 atomach węgla. Ewentualnie metylolowany składnik a') można poddać reakcji ze składnikiem b) w obecności kwaśnego katalizatora takiego jak na przykład kwas siarkowy lub fosforowy, zwłaszcza p-toluenosulfonowy.

Związki fosforowe o wzorach 1—6, korzystnie wytwarza się przez poddanie związku a) stanowiącego produkt kondensacji związku a') ze związkiem b') reakcji z formaldehydem.

Kondensację z karbaminianem korzystnie prowadzi się w temperaturze od 60 do 150°C.

Metylowanie przy pomocy formaldehydu lub środka uwalniającego formaldehyd prowadzi się według znanych metod, zwłaszcza w obecności katalizatorów zasadowych jak na przykład, tlenku magnezowego, wodorotlenku sodowego, wodorotlenku potasowego lub etylanu sodowego, w temperaturze 60—120°C. Przynajmniej do metylolowania pierwszorzędowych grup $-CO-NH_2$ stosuje się zwłaszcza bezwodny formaldehyd, korzystnie w postaci paraformaldehydu.

Do wytworzenia związków o wzorach 1—6, stosuje się korzystnie amidy kwasów fosfonokarboksylowych o wzorze 8, w którym R_1 oraz X mają wyżej podane znaczenie. Szczególnie cenne są amidy kwasów fosfonokarboksylowych o wzorze 9, w którym R_3 oznacza grupę metylową lub etylową.

Związki o wzorze 1, posiadające szczególnie korzyst-

ne własności, można otrzymać przy zastosowaniu jako związku a) amidu kwasu 3-(dwumetylofosfono)-propionowego. Szczególnie korzystne są związki fosforowe o wzorach od 10—18.

Innymi związkami o ogólnym wzorze 8 są na przykład amid kwasu 3-(dwaallilofosfono)-propionowego, amid kwasu 3-(bis-2-chloroetylofosfono)-propionowego, amid kwasu 3-(dwa-n-butylfosfono)-propionowego, amid kwasu 3-(dwaetylofosfono)-propionowego, lub amid kwasu 3-(dwumetylofosfono)-propionowego.

Karbaminiany szczególnie odpowiednie do wytwarzania związków fosforowych o wzorach 1—6 odpowiadają wzorowi $A_1-O-CO-NH_2$, lub zwłaszcza wzorowi $A_2-O-CO-NH_2$ w których to wzorach A_1 i A_2 mają wyżej podane znaczenie.

Szczególnie ważne karbaminiany odpowiadają wzorowi $A_2-O-C-NH_2$, w którym A_2 oznacza grupę alkilową zawierającą 1—4 atomów węgla, jak na przykład karbaminian metylowy.

Innymi odpowiednimi karbaminianami są na przykład karbaminian hydroksyetylowy, karbaminian 2,3-dwubromopropylowy, karbaminian stearylowy lub karbaminian alkilowy. Jeżeli produkt kondensacji składników a), b) i c) poddaje się jeszcze eteryfikacji, wówczas reakcję tę korzystnie przeprowadza się za pomocą metanolu.

Inny sposób wytwarzania związków fosforowych o wzorach od 1—6 polega na tym, że najpierw metyluluje się karbaminian o wzorze $A-O-CO-NH_2$, za pomocą 2M formaldehydu lub środka uwalniającego formaldehyd i otrzymany produkt kondensuje z 2 molaami amidu kwasu fosfonokarboksylowego o wzorze 7.

Kondensację przeprowadza się w warunkach bezwodnych, w obojętnym chemicznie rozpuszczalniku, w podwyższonej temperaturze. Następnie prowadzi się ponowne metylolowanie za pomocą formaldehydu lub środka uwalniającego formaldehyd i ewentualnie eteryfikuje alkoholem zawierającym do 4 atomów węgla, zwłaszcza metanolem stosowanym w ilości 1—2M. Oba sposoby przedstawiają schematy 1 i 2.

Sposób według wynalazku nadawania odporności na ogień i gnienie materiałem włókienniczym zawierającym celulozę polega na tym, że na materiały te nanosi się wodny roztwór, zawierający co najmniej jeden związek fosforowy o wzorze od 1—6 oraz ewentualnie termoutwardzalny prekondensat aminoplastów, po czym materiał suszy i poddaje działaniu podwyższonej temperatury.

Do nadawania odporności na ogień i gnienie materiałom zawierającym celulozę stosuje się zwłaszcza związki fosforowe o wzorze 2, korzystnie związki fosforowe o wzorach 3—5 a zwłaszcza ważny jest sposób nadawania odporności na ogień i gnienie, gdy stosuje się związek o wzorze 6.

Korzystne jest, jeśli wartość pH roztworu wodnego zawierającego związki o wzorze 1 jest mniejsza od 5, a zwłaszcza mniejsza niż 3. Aby osiągnąć to, do roztworu dodaje się kwasów mineralnych takich jak na przykład kwasy siarkowy, azotowy, ortofosforowy, lub solny. Zamiast tych kwasów, zwłaszcza zamiast kwasu solnego, można stosować również związki z których w wodzie łatwo, na przykład bez ogrzewania powstają przez hydrolizę odpowiednie kwasy. Jako przykłady wymienia się trójchlorek fosforu, pięciochlorek fosforu, tlenochlorek fosforu, chlorek tionylu, chlorek siarczyny, chlorek cyjanurowy, chlorek acetylu i chlorek chloro-

acetylu. Związki te hydrolizują wyłącznie do kwaśnych produktów, takich jak na przykład kwas cyjanurowy i kwas solny. Może być korzystne zastosowanie mieszaniny kwasów, która odpowiada produktom hydrolizy jednego z wymienionych mocnych kwasów. A więc na przykład zamiast samego kwasu solnego lub samego kwasu ortofosforowego, zastosowanie mieszaniny kwasu solnego i kwasu ortofosforowego w stosunku 5:1, co odpowiada produktom hydrolizy pięciochlorku fosforu.

Roztwór przeznaczony do nadania odporności na ogień może zawierać także utajony kwaśny katalizator przyspieszający utwardzanie zawartego w danym przypadku prekondensatu aminoplastów jak i sieciujący związek fosforowy o wzorze 1. Jako utajone, kwaśne katalizatory stosuje się znane, używane do utwardzania aminoplastów na materiałach zawierających celulozę katalizatory, jak na przykład ortofosforan jednoamonowy, chlorek magnezowy, azotan cynkowy, zwłaszcza chlorek amonowy i inne.

Oprócz związku o wzorze 1 i dodatków niezbędnych do ustalenia pH, roztwór stosowany w sposobie według wynalazku może zawierać jeszcze inne substancje. Dodatek aminoplastu we wstępnym stadium polikondensacji jest korzystny dla uzyskania dobrego, odpornego na pranie, ognioodpornego wykończenia, jednak nie jest niezbędny.

Określenie aminoplast we wstępnym stadium polikondensacji lub „prekondensat” oznacza produkty addycji formaldehydu do metylołowanych związków azotowych, na przykład 1,3,5-aminotriazyny jak N-podstawione melaminy, na przykład N-butyloamelamina, N-trójchlorowcometyloamelamina, jak również amelina, guanamina, na przykład benzoguanamina, acetoguanamina lub także dwuguanamina. Należy także brać pod uwagę alkilolub arylo-moczniki i -tiomoczniki, alkylenomoczniki lub -dwumoczniki, jak na przykład etylenomocznik, propylenomocznik, acetylenodwumocznik lub zwłaszcza 4,5-dwuhydroksymidazolidon-2- i jego pochodne na przykład 4,5-dwuhydroksymidazolidon-2 z grupą hydroksylową w położeniu 4 podstawioną przez grupę $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2\text{OH}$. Przede wszystkim stosuje się produkty metylołowania mocznika, etylenomocznika lub zwłaszcza melaminy. Ogólnie, najbardziej wartościowe produkty uzyskuje się z możliwie wysoko metylołowanych związków. Jako aminoplasty we wstępnym stadium polikondensacji można stosować nie tylko monomery, lecz także wyższe, poddane już wstępnej kondensacji aminoplasty.

Można również stosować etery prekondensatu aminoplastu ze związkami o wzorze 3. Korzystne własności mają na przykład etery alkanoli takich jak metanol, etanol, n-propanol, izopropanol, n-butanol lub pentanole. Korzystnie stosuje się prekondensaty aminoplastów rozpuszczalne w wodzie jak na przykład dwumetoksymetylotrójmetyloamelamina.

Również korzystne jest stosowanie roztworu zawierającego kopolimer otrzymany przez polimeryzację w wodnej emulsji następujących składników:

- od 0,25 do 10% soli metali ziem alkalicznych α , β -nienasyconego kwasu jednokarboksylowego.
- od 0,25 do 30% N-metyloamidu lub eteru N-metyloamidu α , β -nienasyconego kwasu jedno lub dwukarboksylowego.

c) przynajmniej od 99,5 do 60% innego zdolnego do kopolimeryzacji związku.

Kopolimery te jak i ich sposób wytwarzania jest również znany. Zastosowanie takiego kopolimeru może poprawić wytrzymałość na rozrywanie i na ścieranie poddawanego obróbce materiału włókienniczego.

Kolejnym, w wielu przypadkach korzystnym dodatkiem jest zmiękczający środek apreturowy na przykład wodna emulsja polietylenowa lub emulsja kopolimeru etylenowego.

Zawartość związku o wzorze 1 w roztworze powinna wynosić 10—28% w stosunku do materiału poddawanego obróbce. Należy przy tym uwzględnić, że dostępne w handlu materiały włókiennicze z celulozy naturalnej lub regenerowanej mogą pochłoniąć 50—120% roztworu wodnego. W zasadzie roztwory te zawierają 100—700 g/l korzystnie 300—500 g/l związku fosforowego o wzorze 1.

Ilość dodatku, który jest konieczny do ustalenia stężenia jonów wodorowych poniżej wartości 5 zależy od obranej wartości i od rodzaju dodatku, przy czym w każdym przypadku istnieje pewne minimum poniżej którego nie należy zejść. Ogólnie, zaleca się stosowanie pewnego nadmiaru ponad tę minimalną ilość. Większe nadmiary nie przynoszą korzyści, a nawet mogą okazać się szkodliwe.

Jeżeli do roztworu dodaje się jeszcze polimeru należącego do podanego poprzednio rodzaju, korzystne jest stosowanie go w małych ilościach na przykład 1—10% w stosunku do ilości związku o wzorze 1. To samo dotyczy środka zmiękczającego, przy którym odpowiednia ilość wynosi również 1—10%.

Tak przyrządzone roztwory mogą być wprowadzane do materiałów włókienniczych zawierających celulozę jak na przykład len, bawełna, sztuczny jedwab, cięte włókno sztuczne lub także do mieszanin włókien tych materiałów oraz innych jak wełna, włókna poliamidowe i poliestrowe. Szczególnie dobre wyniki osiągnięto dla bawełny, zwłaszcza przy stosowaniu dzianiny impregnowanej za pomocą fularu o zwykłej konstrukcji przy prowadzeniu nasycenia roztworem o temperaturze pokojowej.

Impregnowany materiał włókienniczy korzystnie suszy się w temperaturze do 100°C, a następnie poddaje suchej obróbce cieplnej w temperaturze powyżej 100°C na przykład 130—200°C, korzystnie 140—170°C. Czas obróbki powinien być tym krótszy, im wyższa jest temperatura. Przykładowo, przy temperaturze 140—170°C, czas ten wynosi 2—6 minut.

Przy silnie kwaśnym środowisku reakcji korzystne jest przemycie materiału środkiem wiążącym kwasy, zwłaszcza wodnym roztworem kwaśnego węgla sodowego, na przykład w temperaturze od 40°C do temperatury wrzenia, w czasie 3—10 minut.

Jak zaznaczono, sposobem według wynalazku można uzyskać wykończenie odporne na ogień i gnienie. Wykończenie to pozostaje także po wielokrotnym praniu i czyszczeniu chemicznym i nie powoduje pogorszenia mechanicznych własności obrabianego materiału. Szczególnie korzystny jest fakt, że materiały włókiennicze zawierające celulozę, poddane obróbce sposobem według wynalazku, stają się równocześnie odporne na ogień i na gnienie również i bez użycia prekondensatu aminoplastu. O ile grupa alkilowa A w związku o wzorze 1 ma długi łańcuch węglowy, na przykład

behenyl-, stearyl- wówczas równocześnie można uzyskać efekt hydrofobowy.

Przy ognioodpornym wykończeniu poprawia się znacznie zwłaszcza odporność na gnienie na mokro. Można również zauważyć wyraźną poprawę odporności na gnienie na sucho.

Sposób według wynalazku wyjaśniają przykłady, w których ilości substancji podano w częściach wagowych o ile nie zaznaczono inaczej. Części objętościowe mają się tak do wagowych jak ml do g, przy czym przykłady I—IX ilustrują sposób wytwarzania preparatów impregnujących, a przykłady X—XIII wyjaśniają sposób impregnowania.

Przykład I. W kolbie o pojemności 500 ml, zaopatrzonej w nasadkę do azeotropowego usuwania wody i termometr, oraz mieszađło, umieszcza się 220 części (około 1 M) 96% metyloamidu kwasu 3-(dwumetylofosfono)-propionowego, uzyskanego przez metyloowanie amidu kwasu 3-(dwumetylofosfono)-propionowego, 37,5 części (0,5 M) karbaminianu metylowego, 1,2 części kwasu p-toluenosulfonowego, 200 części benzenu i przy szybkim mieszaniu doprowadza do wrzenia pod chłodnicą zwrotną.

W ciągu 12 godzin odbiera się w nasadce odwadniającej 20 części wody wytworzonej w osacie kondensacji i po ustaniu wydzielania się wody, oddestylowuje benzen i w temperaturze 50°C dodaje 30,7 (około 1 M) 97,5% paraformaldehydu i 2 części tlenu magnezowego, po czym ogrzewa się do 100°C, utrzymuje w tej temperaturze w ciągu 30 minut a następnie chłodzi do temperatury pokojowej.

Mieszanie reakcyjną rozcieńcza się 250 częściami metanolu, roztwór sączy i usuwa metanol pod obniżonym ciśnieniem.

Otrzymuje się 230 części produktu o wzorze 6 w postaci bezbarwnego syropu, z którego po rozpuszczeniu w wodzie uzyskuje się klarowny roztwór, o odczynnie obojętnym. Z produktu tego przygotowuje się 20% roztwór wodny i poddaje go ekstrakcji chloroformem w aparacie ekstrakcyjnym. Fazę chloroformową oddziela się i usuwa chloroform pod obniżonym ciśnieniem.

Z pozostałości ponownie sporządza się 20% roztwór wodny i poddaje go ekstrakcji czterochlorkiem węgla w aparacie ekstrakcyjnym. Tym razem oddziela się fazę wodną, usuwa wodę pod obniżonym ciśnieniem, a pozostałość suszy w ciągu 24 godzin nad P₂O₅. Czystość otrzymanego w ten sposób syropowatego produktu sprawdza się za pomocą chromatografii cienkowarstwowej. Otrzymany produkt, pomijając śladowe zanieczyszczenia, jest czysty chromatograficznie.

Strukturę wzoru 6 można potwierdzić przy użyciu analizy elementarnej, spektroskopii masowej i spektroskopii w podczerwieni. Analogicznie można oczyszczać oraz identyfikować związki z przykładów od II do IX.

Przykład II. W kolbie pojemności 500 ml zaopatrzonej w mieszađło, termometr, nasadkę odwadniająca i chłodnicę zwrotną, umieszcza się 211 części (1 M) metyloamidu kwasu 3-(dwumetylofosfono)-propionowego, (uzyskanego przez metyloowanie amidu kwasu 3-(dwumetylofosfono)-propionowego), 52,5 części (0,5 M) karbaminianu hydroksymetylowego, oraz 1,2 części woltzianu kwasu p-toluenosulfonowego, zawieszono w 200

częściach toluenu. Powstającą wodę usuwa się azeotropowo i odbiera w nasadce odwadniającej. Po 5 godzinach reakcja kończy się, otrzymuje się 19 części wody. Po tym chłodzi się do 100°C dodaje 30,7 części 97,5% formaldehydu i 2 części tlenu magnezowego i utrzymuje się całość w temperaturze 100°C w ciągu 30 minut. Po tym ochładza się do temperatury pokojowej, rozcieńcza 240 częściami metanolu, odsącza części nierozpuszczalne i w temperaturze 40—50°C usuwa metanol pod obniżonym ciśnieniem. Otrzymuje się 266 części żółtego, syropowatego produktu, który wykazuje 100% zawartości substancji czynnej, a na podstawie znalezionej zawartości formaldehydu odpowiada związkowi dwumetylołowemu o wzorze 10. Produkt jest rozpuszczalny w wodzie.

Przykład III. W aparaturze opisanej w przykładzie II umieszcza się 70,3 części (0,33 M) metyloamidu kwasu 3-(dwumetylofosfono)-propionowego (uzyskanego przez metyloowanie amidu kwasu 3-(dwumetylofosfono)-propionowego), 43,5 części (0,166 M) karbaminianu 2,3-dwubromopropylowego oraz 0,5 części kwasu p-toluenosulfonowego, zawieszono w 200 częściach benzenu. Kondensację prowadzi się w temperaturze wrzenia benzenu. Po 6 godzinach reakcja kończy się, otrzymuje się 5 części wody. Po tym chłodzi się do temperatury 60°C dodaje 10,3 części 97,5% paraformaldehydu i 2 części tlenu magnezowego i utrzymuje wewnątrz kolby temperaturę 100°C w ciągu 30 minut. Następnie chłodzi się do temperatury pokojowej, przy czym w temperaturze 80°C rozcieńcza się 50 częściami wody, przesącza się i usuwa się wodę oraz benzen pod obniżonym ciśnieniem w temperaturze 40—50°C.

Uzyskuje się ciągnącą się, rozpuszczalną w wodzie pastę, zawierającą 80% substancji czynnej i wodę. Na podstawie znalezionej zawartości formaldehydu można przyjąć, że w 80% odpowiada ona produktowi o wzorze 11.

Przykład IV. W aparaturze opisanej w przykładzie II umieszcza się 263 części (1 M) metyloamidu kwasu 3-(dwualkilofosfono)-propionowego), 37,5 części (0,5 M) karbaminianu metylowego, oraz 1,2 części kwasu p-toluenosulfonowego, zawieszono w 200 częściach toluenu. Kondensację prowadzi się w temperaturze wrzenia toluenu. Po 15 godzinach reakcja kończy się, otrzymuje się 18 części wody. Po tym chłodzi się do 100°C, dodaje 30,7 części 97,5% paraformaldehydu i 2 części tlenu magnezowego i utrzymuje się temperaturę 100°C w ciągu dalszych 30 minut. Po tym usuwa się toluen pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 233 części syropowatego produktu, który praktycznie ilościowo odpowiada wzorowi 12, co potwierdza znaleziona zawartość formaldehydu.

Produkt jest nierozpuszczalny w wodzie. Zawartość substancji czynnej wynosi około 100%. Jeśli zamiast metyloamidu kwasu 3-(dwualkilofosfono)-propionowego zastosuje się metyloamid kwasu 3-(dwumetylofosfono)-propionowego, a zamiast karbaminianu metylowego karbaminian stearylowy w równomolowych ilościach, otrzymuje się w analogiczny sposób produkt odpowiadający wzorowi 13.

Przykład V. W aparaturze opisanej w przykładzie II postępuje się analogicznie jak w przykładzie IV, z wyjątkiem tego, że zamiast dwualilo związku

stosuje się 308 części (1 M) metyloamidu kwasu 3-(bis-2-chloroetylofosfono)-propionowego (uzyskanego przez metylołowanie amidu kwasu 3-(bis-2-chloroetylofosfono)-propionowego). Po 1½ godziny reakcja kończy się, otrzymuje się 16 części wody. Po tym ochłodzi się do temperatury 100°C dodaje 30,7 części 97,5% paraformaldehydu i 2 części tlenku magnezowego i utrzymuje temperaturę 100°C w ciągu dalszych 30 minut, po czym ochładza do temperatury pokojowej, rozcieńcza 240 częściami metanolu, odsąca części nierozpuszczalne i w temperaturze 40—50°C usuwa metanol i toluen pod obniżonym ciśnieniem. Otrzymuje się 350 części żółtego, syropowatego produktu. Oprócz tego odzyskuje się 10 części nieprzereagowanego paraformaldehydu.

Na podstawie znalezionej zawartości formaldehydu można przyjąć, że produkt w około 65% odpowiada wzorowi 14. Produkt jest nierozpuszczalny w wodzie. Zawartość substancji czynnej wynosi około 100%.

Przykład VI. W aparaturze opisanej w przykładzie II postępuje się analogicznie jak w przykładzie IV, z wyjątkiem tego, że zamiast dwuallilo związku stosuje się 225 części (1 M) metyloamidu kwasu 3-(dwumetylofosfono)-2-metylopropionowego (uzyskanego przez metylołowanie amidu kwasu 3-(dwumetylofosfono)-2-metylopropionowego). Po 4 godzinach reakcja kończy się otrzymuje się 17,5 części wody. Reakcję z paraformaldehydem przeprowadza się analogicznie jak poprzednio, jednak po ochłodzeniu rozcieńcza się 250 częściami dwumetyloformamidu, odsąca części nierozpuszczalne i usuwa dwumetyloformamid oraz toluen pod zmniejszonym ciśnieniem.

Otrzymuje się brązowy produkt o dużej lepkości, wykazujący około 100% zawartości substancji czynnej. Produkt jest nierozpuszczalny w wodzie i odpowiada wzorowi 15, o czym świadczy znalezione zawartość formaldehydu.

Przykład VII. W aparaturze opisanej w przykładzie II umieszcza się 200 części metyloamidu kwasu 3-(dwo-n-butylofosfono)-propionowego, (uzyskanego przez metylołowanie amidu kwasu 3-(dwo-n-butylofosfono)-propionowego), 28,8 części karbaminianu metlowego i 1 część wodzianu kwasu p-toluenosulfonowego zawieszony w 200 częściami ksylenu. Kondensację prowadzi się w temperaturze wrzenia ksylenu. Po 6 godzinach reakcja kończy się, otrzymuje się 12,5 części wody, następnie usuwa się ksylen pod obniżonym ciśnieniem i dodaje 23,1 części 97,5% paraformaldehydu i 1,5 części tlenku magnezowego i reakcję prowadzi się w temperaturze 100°C w ciągu dalszych 30 minut, po czym chłodzi i rozcieńcza 240 częściami metanolu, odsąca nierozpuszczalne części i usuwa ksylen i metanol pod obniżonym ciśnieniem. Otrzymuje się 230 części słabo żółtawego syropowatego produktu, odpowiadającego wzorowi 16, co potwierdza znalezione zawartość formaldehydu. Zawartość substancji czynnej wynosi około 100%. Produkt jest nierozpuszczalny w wodzie.

Przykład VIII. W aparaturze opisanej w przykładzie II umieszcza się 129,5 części metyloamidu kwasu 3-(dwumetylofosfono)-propionowego (uzyskanego przez metylołowanie amidu kwasu 3-(dwumetylofosfono)-propionowego), 31 części karbaminianu allilowego i 1

część wodzianu kwasu p-toluenosulfonowego, zawieszony w 200 częściami toluenu. Kondensację prowadzi się w temperaturze wrzenia toluenu. Po 16 godzinach reakcja kończy się, otrzymuje się 11,5 części wody. Po tym chłodzi się do 100°C, dodaje 18,7 części 97,5% paraformaldehydu i 1 część sproszkowanego metylanu sodowego (100%-owego) i utrzymuje temperaturę 100°C w ciągu dalszych 30 minut i po ochłodzeniu do temperatury pokojowej, rozcieńcza 240 częściami metanolu, odsąca części nierozpuszczalne i usuwa metanol oraz toluen w temperaturze 40—50°C pod obniżonym ciśnieniem.

Otrzymuje się 150 części produktu żółtego, o dużej lepkości, który wykazuje zawartość około 100% substancji czynnej, a znalezione zawartość formaldehydu potwierdza że odpowiada on wzorowi 17. Produkt jest rozpuszczalny w wodzie.

Przykład IX. W aparaturze opisanej w przykładzie II umieszcza się 53,5 części dwumetylokarbaminianu metlowego (uzyskanego przez metylołowanie karbaminianu metlowego), 71,6 części amidu kwasu 3-(dwumetylofosfono)-propionowego, 110 części amidu kwasu 3-(bis-2-chloroetylofosfono)-propionowego i 1 część wodzianu kwasu p-toluenosulfonowego, zawieszony w 200 częściami toluenu. Kondensację prowadzi się w temperaturze wrzenia toluenu. Po 2 godzinach reakcja kończy się, otrzymuje się 15 części wody. Po tym chłodzi się do temperatury pokojowej i rozcieńcza 240 częściami metanolu. Po odsączeniu części nierozpuszczalnych usuwa metanol i toluen w temperaturze 50°C pod obniżonym ciśnieniem. Lepką pozostałość wprowadza się ponownie do aparatury opisanej w przykładzie II, przy czym jednak nasadka odwadniająca zostaje zastąpiona przewodem doprowadzającym chlorowódor gazowy. Dodaje się 24,5 części 97,5% paraformaldehydu i 1,5 części tlenku magnezowego, ogrzewa do temperatury 100°C i utrzymuje w tej temperaturze w ciągu 30 minut.

Z oznaczenia formaldehydu w pobranej próbce wynika, że otrzymano około 80% dwumetylozwiązku, z którego w następnej operacji można uzyskać eter o wzorze 16. Następnie mieszaninę reakcyjną ochładza się do temperatury 60°C, rozcieńcza 160 częściami metanolu i chłodzi do temperatury 25°C. Po tym do roztworu metanolowego wprowadza się gazowy HCl aż do uzyskania pH o wartości 2,3—2,5, po czym ogrzewa do temperatury wrzenia metanolu i w ciągu 1 godziny eteryfikuje się. Wartość pH w czasie reakcji eteryfikowania wynosi 2,3—2,5. Następnie chłodzi się, zobojętnia bezwodnym węglanem sodowym do wartości pH 7,9, chłodzi do temperatury pokojowej, sączy i usuwa metanol w temperaturze 40°C pod obniżonym ciśnieniem.

Uzyskany produkt reakcji o wzorze 18 jest żółtawą stałą masą.

Wydajność: 214 części. Produkt jest rozpuszczalny w wodzie.

Przykład X. Tkaninę bawełnianą impregnuje się za pomocą jednej z kąpieli wodnych A—D, podanych w poniższej tabeli. Tkanina wchłania w stosunku do swej wagi 80% kąpieli. Suszy się w temperaturze 70—80°C, a po tym utwardza w ciągu 4½ minuty w tem-

peraturze 160°C. Następnie przemywa się tkaninę w ciągu 5 minut w roztworze, który zawiera 2 g bezwodnego węglanu sodowego w 1 litrze wody, w temperaturze wrzenia, płucze i suszy. Następnie każdą porcję tkaniny pięciokrotnie, względnie dziesięciokrotnie gotuje się w ciągu 30 minut w roztworze, który zawiera w litrze wody 2 g węglanu sodowego i 5 g mydła (pranie SNV-4).

Poszczególne porcje tkaniny sprawdzono pod względem odporności na ogień, gnienie oraz dotyku.

Wyniki tych prób również umieszczono w poniższej tablicy 1.

Tablica 1

Składniki	Nie impregnowane	Impregnowane preparatem			
		A	B	C	D
Produkt według przykład I (100%) g/l		322	375	425	372
Eter dwumetylowy pięciometylolomelaminy (60%) g/l		80	80	-	-
NH ₄ Cl g/l		4	4	4	4
pH wodnego preparatu		5,6	5,4	5,8	5,9
Odporność na ogień 1 Po przemyciu: odporność na płomień odporność na żarzenie długość zerwania (cm)	płonie	0	0	0	0
	-	0	0	0	0
+ Po pięciokrotnym praniu w SNY 4 odporność na płomień odporność na żarzenie długość zerwania (cm)	płonie	9,5	9,5	10	11,5
	-	0	0	0	0
+ Po 10 krotnym praniu w SNY 4 odporność na płomień odporność na żarzenie	płonie	11	9,5	10	12
	-	0	0	0	0
długość zerwania (cm)	-	10,5	10	11,5	-
Odporność na gnienie 2 kął gnienienia na sucho kął gnienienia na mokro		69	96	84	94
		57	118	104	100
dotyk 3		3	4	4	3

Objaśnienia tabel

1 badana według DIN 53906

2 średnia z 10 pomiarów

5 3 skala wartości:

1 = miękki

8 = sztywny

10 Oprócz dobrego i najczęściej długotrwałego zabezpieczenia przed ogniem, przy pomocy roztworów A do D osiąga się także korzystny efekt odporności na gnienie, zarówno przy zastosowaniu aminoplastów we wstępnym stadium polikondensacji, jak i bez niego.

15 Również dotyk tak wykończonej tkaniny nie zmienia się, lecz zmienia tylko nieznacznie w porównaniu z dotykiem tkaniny nie poddawanej takiej obróbce.

20 Przykład XI. Tkaninę bawełnianą impregnuje się przy pomocy kąpeli E i F lub podanych w poniższej tabeli. Tkanina wchłania w stosunku do swej wagi 84% kąpeli. Suszy się w temperaturze 70–80°C i utwardza po tym w ciągu 5 minut w temperaturze 145°C. Następnie tkaninę przemywa się w ciągu 5 minut w roztworze, który zawiera 2 g bezwodnego węglanu potasowego w 1 litrze wody, w temperaturze wrzenia, płucze i suszy.

30 Badanie odporności na ogień według DIN 53906 wykazuje dobrą odporność tkaniny na ogień.

Tablica 2

Składniki	Preparat	
	E	F
Preparat według przykładu II g/l	420	365
eter dwumetylowy pięciometylolomelaminy (60%) g/l	-	80
H ₃ PO ₄ (85%) g/l	30	30
g/l	47	41

35 Przykład XII. 50 części 80%-owego roztworu wodnego produktu według przykładu III, 5 części dwumetoksymetylotrójmetylolomelaminy oraz 0,25 NH₄Cl rozcieńcza się wodą, tak by otrzymać 100 części roztworu wodnego. Roztworem tym impregnuje się tkaninę zawierającą mieszaninę bawełny i poliestru (w stosunku 50 : 50), suszy w 80°C i utwardza w 160°C w ciągu 4½ minuty.

50 Przykład XIII. Tkaninę bawełnianą impregnuje się przy pomocy jednej z wymienionych w niżej podanej tabeli kąpeli wodnych od G do R. Tkanina wchłania w stosunku do swej wagi 84% kąpeli. Suszy się w temperaturze od 70 do 80°C i utwardza w 145°C w ciągu 5 minut.

60 Badania odporności na ogień przeprowadzone według DIN 53906 wykazują dobrą odporność tak wykończonej tkaniny.

65

Tablica 3

Składniki	Preparat											
	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R
Preparat według przykładu IV	g/l	475					475					
preparat według przykładu V	g/l		540					470				
preparat według przykładu VI	g/l			415					360			
preparat według przykładu VII	g/l				520					455		
preparat według przykładu VIII	g/l					415					360	
preparat według przykładu IX	g/l						470					410
Ster dwumetylowy pięciometylolomelaminy (60%)	g/l	-	-	-	-	-	-	80	80	80	80	80
Produkt kondensacji 1 M 0-III-rzęd.-nonylofenolu i 9 M tlenku etylenu	g/l	20	20	20	20	-	-	20	20	20	20	-
H ₃ PO ₄ (85%)	g/l	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
fosfor	g/l	47	47	47	47	47	47	41	41	41	41	41

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób uodparniania włóknistych materiałów zawierających celulozę na ogień i gniecenie, przy ewentualnym hydrofobowaniu, **znamienny tym**, że na materiał celulozowy nanosi się wodny roztwór o wartości pH niższej od 5, preparatu zawierającego związek fosforowy w ilości 100—700 g w 1 litrze roztworu, stanowiący co najmniej jeden związek fosforowy o wzorze 1, w którym R₁, R₂, R'₁ i R'₂ oznaczają grupę alkilową, alkenylową lub chlorowcoalkilową zawierającą do 4 atomów węgla, X i X' oznaczają grupę metylową lub zwłaszcza atom wodoru, Y i Y' oznaczają grupę alkilową zawierającą do 4 atomów węgla lub atom wodoru, A oznacza grupę alkilową zawierającą 1—22 atomów węgla, grupę chlorowcoalkilową zawierającą do 4 atomów węgla, grupę hydroksyalkilową zawierającą do 4 atomów węgla, grupę alkenylową zawierającą 2—22 atomów węgla lub grupę fenylową albo benzylową ewentualnie chlorowcowaną oraz ewentualnie zawierającego termoutwardzalny prekondensat aminoplastów, po czym materiał suszy się w temperaturze nie wyższej od 100°C i poddaje obróbce termicznej o temperaturze wyższej od 100°C.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako związek fosforowy stosuje się związek o wzorze 10.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako związek fosforowy stosuje się związek o wzorze 11.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako związek fosforowy stosuje się związek o wzorze 12.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako związek fosforowy stosuje się związek o wzorze 13.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako związek fosforowy stosuje się związek o wzorze 14.

7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako związek fosforowy stosuje się związek o wzorze 15.

8. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako związek fosforowy stosuje się związek o wzorze 16.

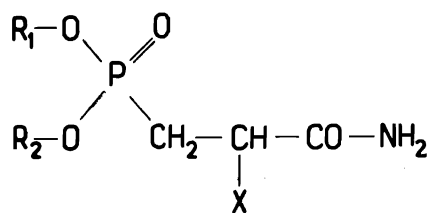
9. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako związek fosforowy stosuje się związek o wzorze 17.

10. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako związek fosforowy stosuje się związek o wzorze 18.

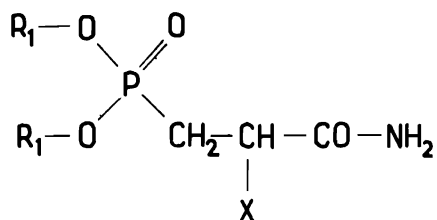
11. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako związek fosforowy stosuje się związek o wzorze 6.

12. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że wodny roztwór preparatu doprowadza się do odpowiedniej wartości pH za pomocą kwasu ortofosforowego.

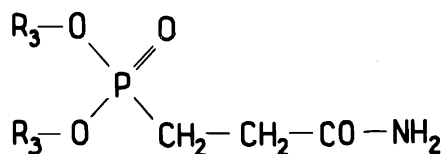
13. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako prekondensat aminoplastu stosuje się melaminę o wysokim stopniu metylolowania.



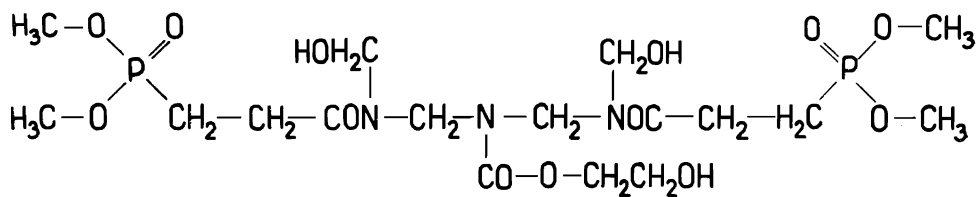
Wzór 7



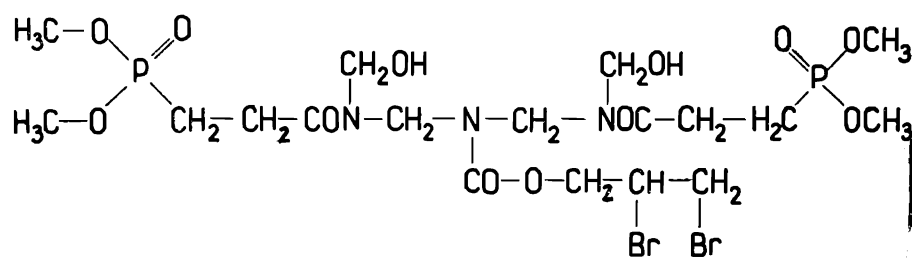
Wzór 8



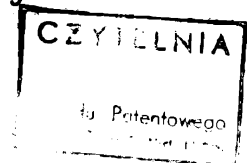
Wzór 9

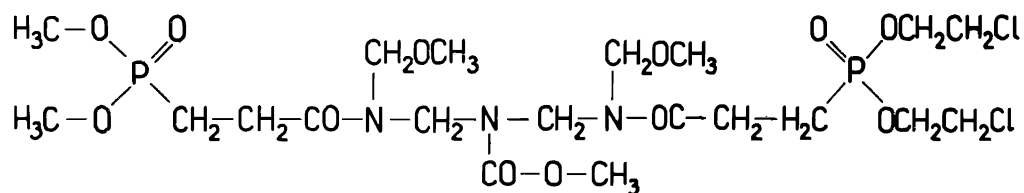


Wzór 10



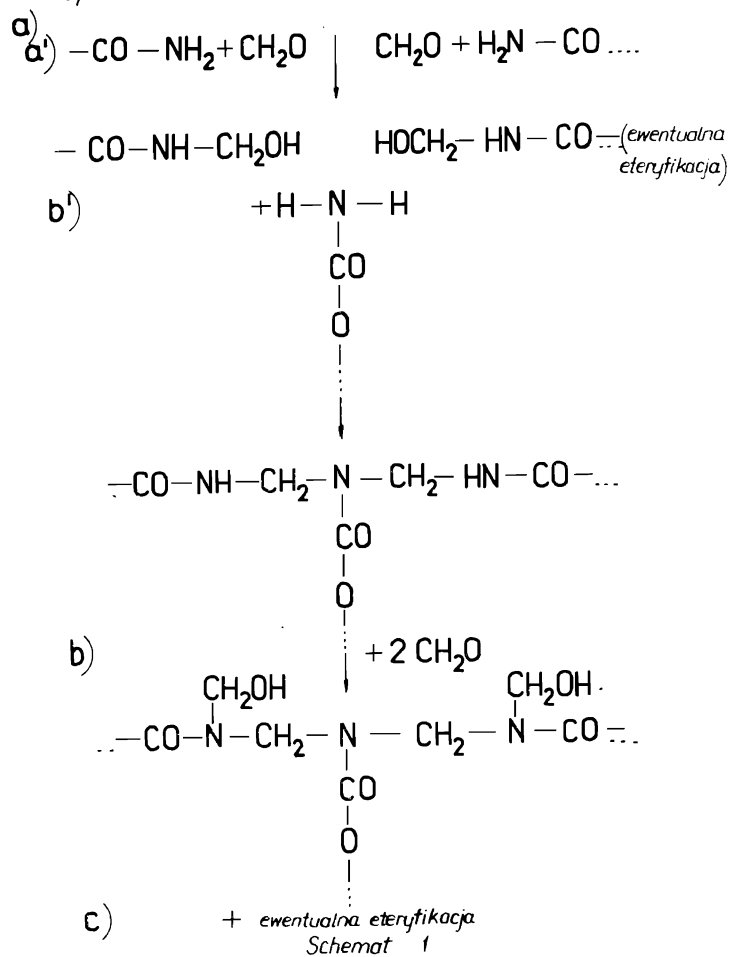
Wzór 11





Wzór 18

Sposób 1



CZYTELNIA

Urząd Patentowy

