

**NORGE**



**STYRET  
FOR DET INDUSTRIELLE  
RETTSVERN**

**Utlegningskrift nr. 127764**

Int. Cl. D 06 m 13/44 Kl. 8k-1/40

Patentsøknad nr. 5002/69	Inngitt	18.12.1969
Løpedag	-	
Søknaden alment tilgjengelig fra		25.6.1970
Søknaden utlagt og utlegningskrift utgitt		13.8.1973
Prioritet begjært fra:	24.12.1968 Sveits,	
	nr. 19236/68	

---

Ciba-Geigy AG,  
Klybeckstrasse 141,  
CH-4002 Basel, Sveits.

Oppfinnere: Hermann Nachbur, Schlossweg 54, Dornach og  
Arthur Maeder, Hochfeldweg 20, Therwil,  
begge: Sveits.

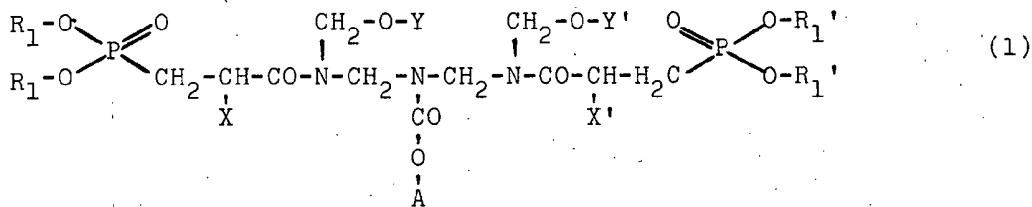
Fullmektig: Bryns Patentkontor A/S

Fremgangsmåte til å gjøre celluloseholdige fiber-  
materialer flamme- og krøllbestandige og eventuelt  
vannavstøtende.

Oppfinnelsen vedrører en fremgangsmåte til å gjøre  
celluloseholdige fibermaterialer flamme- og krøllbestandige og even-  
tuelt vannavstøtende ved behandling med en fosfor- og nitrogenholdig  
forbindelse samt eventuelt et herdbart aminoplastforkondensat,  
tørking og behandling ved forhøyet temperatur, idet fremgangsmåten  
er karakterisert ved at man på disse materialer påfører en vandig  
blanding som i det minste inneholder en fosforforbindelse med formel

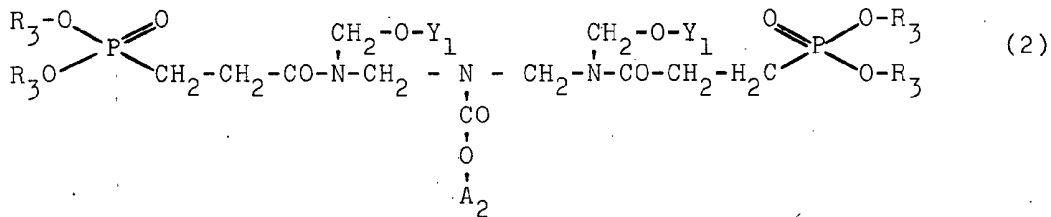
127764

2



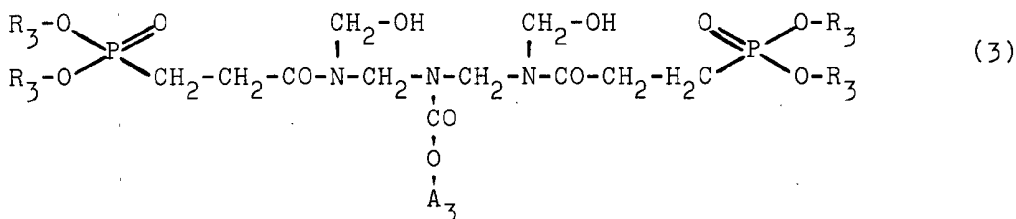
hvor  $R_1$  og  $R_1'$  som fortrinnsvis skal være like, hver betegner en alkyl-, alkenyl- eller halogenalkylrest med høyst 4 C-atomer, X og X' hver betegner en metylrest eller fortrinnsvis et hydrogenatom, Y og Y' hver betegner en alkylrest med høyst 4 C-atomer eller et hydrogenatom, og A betegner en alkylrest med 1 - 22 C-atomer, en halogenalkylrest med høyst 4 C-atomer, en hydroksyalkylrest med høyst 4 C-atomer, en alkenylrest med 2 - 22 C-atomer, eller en eventuelt halogenert fenyl- eller benzylrest.

Av spesiell interesse er fosfor-forbindelser med formel

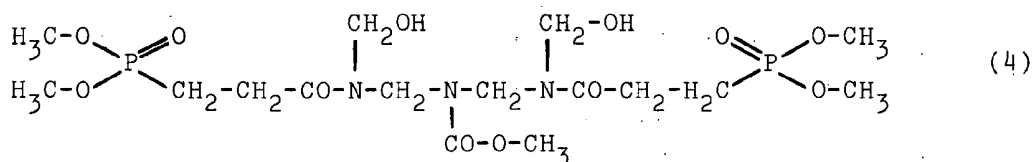


hvor  $R_3$  utgjør en etyl- eller spesielt metylrest,  $Y_1$  en metylrest eller fortrinnsvis et hydrogenatom og  $A_2$  betegner en alkylrest med 1 - 18 C-atomer, en halogenalkylrest med høyst 3 C-atomer, en hydroksyalkylrest med høyst 3 C-atomer eller en alkenylrest med 2 - 4 C-atomer.

Av særlig interesse er fosfor-forbindelser med formel

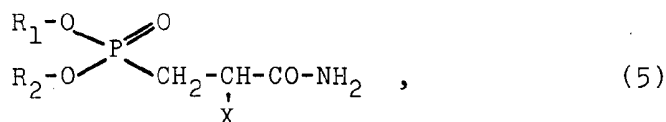


hvor  $R_3$  betegner en etyl- eller særlig metylrest og  $A_3$  en alkylrest med 1 - 4 C-atomer, som f.eks. forbindelsen med formel



Fosfor-forbindelsene med formlene (1) - (4) blir fortrinnsvis fremstilt ved at man

- a) omsetter et kondensasjonsprodukt av  
a') minst 2 mol av en forbindelse med formel



hvori  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  og  $\text{X}$  har de angitte betydninger, og

b') 1 mol karbamat med formel



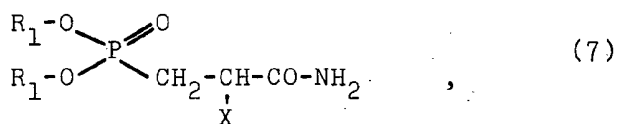
hvori  $\text{A}$  har den angitte betydning, og hvor  $\text{NH}_2$ -gruppen i komponenten a') er mono-metylolert eller  $\text{NH}_2$ -gruppen i komponenten b') er dimetylolert og eventuelt forestret med

- b) 2 mol formaldehyd eller et formaldehyd-avgivende reagens, ved forhøyet temperatur, eventuelt i nærvær av en basisk katalysator, og
- c) deretter eventuelt foetrer med 1-2 mol alkonol inneholdende høyst 4 C-atomer.
- Man går fortrinnsvis frem slik at man
- a) metylorerer 2 mol av en forbindelse med formel (5) med 2 mol formaldehyd eller formaldehyd-avgivende reagens, deretter
- b') omsetter et mol karbamat med forel (6) i fravær av vann i inert oppløsningsmiddel ved forhøyet temperatur, derpå
- b) metylolerer det fremstilte produkt med 2 mol formaldehyd eller formaldehyd-avgivende reagens, og derpå eventuelt
- c) foretrer med 1-2 mol alkohol inneholdende høyst 4 C-atomer.
- Eventuelt kan metyloforbindelsen fra komponent a') også omsettes i nærvær av en sur katalysator som f.eks. svovelsyre, fosforsyre eller fortrinnsvis p-toluensulfonsyre med komponent b).

Fortrinnsvis gjennomføres omsetningen med karbamatet ved temperaturer mellom 60 og 150°C.

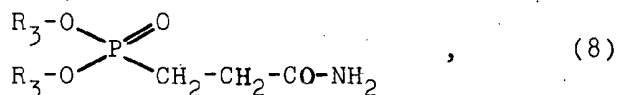
Metyloleringen med formaldehyd eller formaldehyd-avgivende reagens skjer på kjente måter fortrinnsvis i nærvær av en basekatalysator som magnesiumoksyd, natriumhydroksyd, kaliumhydroksyd eller natrium etoksyd, og ved temperaturer på 60-120°C. I det minste for metylole- ringen av de primære -CO-NH<sub>2</sub>-grupper benyttes fortrinnsvis vannfri for- maldehyd, spesielt i form av para-formaldehyd.

For fremstilling av forbindelser med formel (1) til (4) brukes fortrinnsvis fosfonokarbonyreamider med formel



hvori R<sub>1</sub> og X har den angitte betydning.

Av særlig interesse er fosfonokarbonyreamider med formel



hvori R<sub>3</sub> betyr en metylrest eller etylrest.

Særlig egnede forbindelser med formel (1) får man ved å bruke 3-(dimetylfosfono)-propionsyreamid som komponent a).

Andre forbindelser med formel (7) er f.eks. 3-(dialkylfosfono)propionsyreamid, 3-(bis-2-klor-etylfosfono)-propionsyreamid, 3-(di-n-butylfosfono)-propionsyreamid, 3-(dietylfosfono)-propionsyreamid, eller 3-(dimetylfosfono)-2-metyl-propionsyreamid.

Særlig egnede karbamater for fremstilling av fosforforbindelser med formel (1) - (4) har formlene



eller spesielt formel



hvor A<sub>1</sub> og A<sub>2</sub> har den angitte betydning.

Særlig interesse blant disse har karbamater med formel



hvori A<sub>2</sub> betyr en alkylrest med 1-4 C-atomer, f.eks. metylkarbamater.

Andre egnede karbamater er f.eks. hydroksyetylkarbamater, 2,3-dibrompropylkarbamater, stearylkarbamater eller alkylkarbamater.

Hvis man vil foretre omsetningsproduktet mellom komponentene a), b) og c), foretas dette fortrinnsvis med metanol.

En annen fremgangsmåte for fremstilling av fosforforbindelser med formlene (1) - (7) består i at man først metylolerer 1 mol

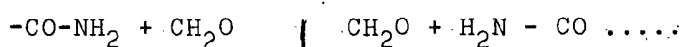
127764

karbamat med formel (6) med 2 mol formaldehyd eller et formaldehyd-avgivende reagens, derpå omsetter med 2 mol fosfonokarbonyreamid av formel (5) i fravær av vann, i inert oppløsningsmiddel og ved forhøyet temperatur, metylerer ennå en gang med 2 mol formaldehyd eller formaldehydavgivende reagens, og eventuelt derpå foretrer med 1-2 mol alkanol inneholdende høyst 4 C-atomer, fortrinnsvis metanol.

Skjematisk kan de to reaksjonsveier fremstilles slik:

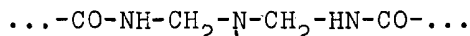
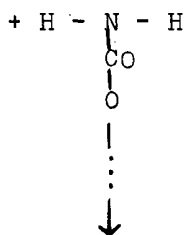
Vei 1:

a) a')

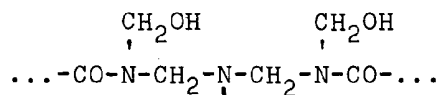
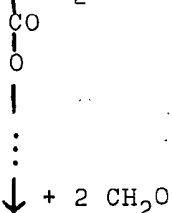


(eventuell foretring)

b')



b)



c)

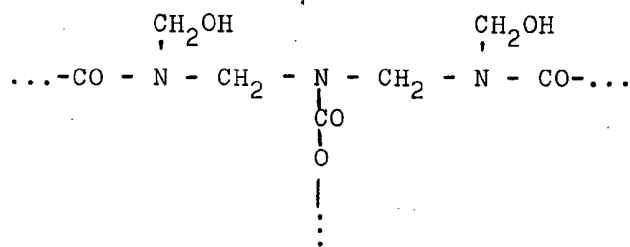
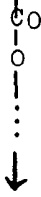
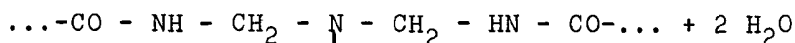
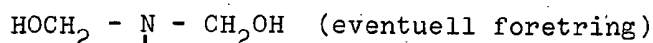
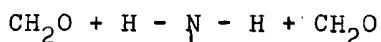
+ eventuell foretring

127764

6

Vei 2:

a) b')



Særlig benyttes fosfor-forbindelser med formel (1) til å gjøre celluloseholdige tekstilmaterialer flamme- og krøllbestandige. Fosfor-forbindelser med formlene (1) - (2) foretrekkes, og fremgangsmåten for oppnåelse av flamme- og krøllbestandighet er av særlig interesse når man benytter forbindelser med formel (4).

pH-verdien for de vandige blandinger som inneholder forbindelser med formel (1) er fortrinnsvis lavere enn 5, helst under 3. For å oppnå dette tilsettes mineralsyrer som svovelsyre, salpetersyre,

ortofosforsyre eller saltsyre. Istedet for syrene selv, særlig istedet for saltsyre, kan man også bruke forbindelser som danner disse syrer i vann ved hydrolyse, f.eks. uten oppvarming. Som eksempler nevnes fosfortriklorid, fosforpentaklorid, fosforoksyklorid, tionylklorid, sulfurylklorid, cyanurklorid, acetylklorid og kloracetylklorid. Disse forbindelser gir ved hydrolyse utelukkende sure spaltningsprodukter, f.eks. cyanursyre og saltsyre. Det kan være en fordel, istedet for å benytte en av de nevnte sterke syrer, å tilsette de syreblandinger som tilsvarende hydrolyseproduktene av en av de nevnte forbindelser, altså istedet for å benytte saltsyre eller ortofosforsyre for seg tilsette en blanding av saltsyre og ortofosforsyre, tilsvarende fosforpentaklorid, fortrinnsvis i molforholdet 5:1.

De vandige preparater for flamme-fasthet-behandling kan også tilsettes en latent syrekatalysator for påskyndelse av herdingen av de eventuelt tilstedeværende aminoplast-forkondensater og for nettdannelse av forbindelser med formel (1). Som latente syrekatalysatorer kan man benytte de katalysatorer som er kjent for herding av aminoplast-er på celluloseholdige stoffer, f.eks. ammoniumdihydrogen-ortofosfat, magnesiumklorid, sinknitrat, særlig ammoniumklorid og andre.

Bortsett fra forbindelser med formel (1) og de tilsetninger som er nødvendige for innstilling av pH-verdien, kan de preparater som benyttes i henhold til oppfinnelsen dessuten inneholde andre stoffer eller forbindelser. En tilsetning av aminoplast-forkondensater er en fordel for å oppnå gode vaskebestandige flammebeskyttende egenskaper, men ikke nødvendig.

Med aminoplast-forkondensater menes addisjonsprodukter av formaldehyd og metylolerbare nitrogenforbindelser. Det nevnes 1,3,5-amino-triaziner som N-substituerte melaminer, f.eks. N-butyl-melamin, N-trihalogenmetylmelaminer, samt ammelin, guanaminer som benzoguanamin, acetoguanamin eller også diguanaminer. Videre nevnes: alkyl- eller aryl-ureaforbindelser og -tioureaforbindelser, alkylenureastoffer eller -diureastoffer, f.eks. etylenurea, propylenurea, acetylendiurea, eller særlig 4,5-dihydroksyimidazolidon-2 substituert i 4-stilling på hydroksylgruppen med resten  $-CH_2CH_2CO-NH-CH_2PH$ . Man foretrekker metyloleurea-forbindelser av etylenurea eller særlig melamin. Spesielt verdifulle produkter får man i alminnelighet med så høyt metyloleerte produkter som mulig. Både overveiende monomolekylære og høyere-forkondenserte aminoplast-er egner seg som aminoplast-forkondensater.

## 127764

Også etere av disse aminplast-forkondensater kan anvendes sammen med forbindelser med formel (1). Således med fordel etere av alkoholer som metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol eller pentanoler. Det er imidlertid en fordel om disse aminoplast-forkondensater er vannoppløselige, som f.eks. pentametylolmelamindimetyleter.

Det kan også være gunstig om preparatene inneholder et kopolymerisat fremstilt ved polymerisasjon i vandig emulsjon av

- a) 0,25 - 10% jordalkalisalt av en  $\alpha, \beta$ -etylenisk umettet monokarbonylsyre,
- b) 0,25 - 30% N-metylolamid eller N-metylolamideter av en  $\alpha, \beta$ -etylenisk umettet mono- eller di-karbonylsyre, og
- c) 99,5 - 60% av minst en annen kopolymeriserbar forbindelse.

Disse kopolymerisater og fremstilling av slike er likeledes kjent. Ved å benytte slike kopolymerisater kan rivfastheten og slitasjestyrken for de behandlede fibermaterialer påvirkes på gunstig måte.

Som et ytterligere tilsetningsstoff som i mange tilfeller gir fordeler, er et myknende appreturmiddel, f.eks. en vandig polyetylenemulsjon eller etylenkopolymerisat-emulsjon.

Den vandige blandingens innhold av forbindelser med formel (1) er fortrinnsvis så stort at tekstilmaterialet opptar 10-28%. Herved tar man i betraktning at de vanlige tekstiler av nativ eller regenerert cellulose kan oppnå mellom 50 og 120% av en vandig blanding. Som regel inneholder de vandige preparater 100-700 g/liter, fortrinnsvis 300-500 g/liter fosforforbindelser med formel (1).

Mengden av tilsetningsstoff som medgår for innstilling av hydrogenionekonsentrasjonen på en verdi under 5, avhenger av den valgte verdi og av typen tilsetning, idet en viss minimumsmengde er en forutsetning. Et visst overskudd over denne minimumsmengde er i alminnelighet å anbefale. Store overskudd byt ikke på fordeler og kan vise seg skadelige.

Hvis man til det vandige preparat setter et polymerisat av ovenfor nevnte type, bør mengden av polymerisatet fortrinnsvis være liten, fortrinnsvis utgjøre 1-10% regnet av mengden av forbindelse med formel (1). Det samme kan sies om tilsetning av mykner, hvor de tilsvarende mengder likeledes kan ligge mellom 1 og 10%.

De vandige blandinger påføres nå på celluloseholdige fibermaterialer som f.eks. lin, bomull, kunstsilke, cellulose eller andre fiberblandinger av ovennevnte stoffer og andre fibre som ull, polyamid eller polyester-fibre, hvilket kan skje på kjente måter. Særlig gode



virksomheter oppnås på bomull. Fortrinnsvis arbeides med stykkvare, og man impregnerer disse på en Foulard-maskin av vanlig type, som fylles med det vandige preparat ved romtemperatur.

Det således impregnerte fibermateriale må nå tørkes, hvilket fortrinnsvis skjer ved temperaturer opp til 100°C. De impregnerte stoffer blir deretter varmbehandlet ved temperaturer over 100°C, f.eks. mellom 130 og 200°C, og helst mellom 140 og 170°C, og behandlingstiden kan være desto kortere jo høyere temperaturen er. Oppvarmingsvarigheten utgjør f.eks. 2-6 minutter ved temperaturer mellom 140 og 170°C.

En ettervask med syrebindende reagens, fortrinnsvis med vandig natriumbikarbonatoppløsning, f.eks. ved 40°C inntil koketemperaturen og i 3-10 minutter, er en fordel ved sterkt sure blandinger.

Som allerede angitt kan man i henhold til foreliggende fremgangsmåte oppnå flammebestandige og krøllfaste stoffer som beholder disse egenskaper også etter flere gangers vask eller kjemisk rensing, og hvor disse behandlinger ikke fører til noen betydelig svekkelse av de tekstilmekaniske egenskaper.

Ensærlig fordel med foreliggende fremgangsmåte er det faktum at de behandlede celluloseholdige fibermaterialer samtidig blir både flammebestandige og krøllbestandige, selv uten samtidig bruk av aminoplast-forkondensater. Hvis alkylresten A i forbindelsen med formel (1) er langkjedet (f.eks. behenyl-, stearyl-), kan man samtidig også oppnå en vannavstøtende virkning.

Spesielt oppnås samtidig med flammebestandigheten at våt-krøllbestandigheten for de behandlede fiberstoffer forbedres vesentlig. En tydelig forbedring av tørr-krøllvinklene kan likeledes iakttas.

I de følgende eksempler er prosenter og mengder angitt som vektenheter, hvis ikke annet er anført. Volumdeler forholder seg til vektdeler som ml til gram.

#### Fremstillingsmetoder.

I. I en halv-liters rørekolbe, forsynt med vannutskiller og termometer, fylles 220 deler (~ 1 mol) 96%-ig 3-(dimetylfosfono)-metylolpropionamid fremstilt ved metylering av 3-(dimetylfosfono)-propionamid og 37,5 deler (0,5 mol) metylkabamat i nærvær av 1,2 deler p-toluensulfonsyre og 200 deler benzen under hurtig røring, hvorefter blandingen kokes under tilbakeløp. I løpet av 12 timer utskilles 20 deler kondensasjonsvann som fanges opp i vannutskilleren. Etter dette tidsrom dannes ikke lenger noe vann. Man avdestillerer benzenet og derpå tilsettes

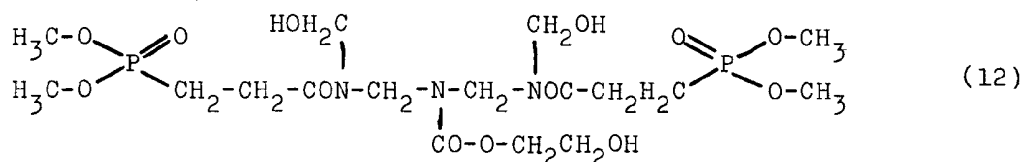
127764

ved 50°C, 30,7 deler (~ 1 mol) p-formaldehyd (97,5%-ig) samt 2 deler magnesiumoksyd. Derpå varmes til 100°C og man holder temperaturen 30 minutter på dette nivå, hvoretter man avkjøler til romtemperatur. Man fortynner med 250 deler metanol, filtrerer oppløsningen til klarhet og fjerner metanolen i vakuum. Man går 230 deler av et produkt med formel (4) i form av en farveløs sirup som er klart oppløselig i vann ved nøytral reaksjon.

Av dette produkt lages en 20%-ig vandig oppløsning, som man ekstraherer i ekstraksjonsapparatet med kloroform. Kloroformfasen isoleres og kloroformen avdestilleres i vakuum. Av residuet fremstilles igjen en 20%-ig vandig oppløsning og denne ekstraheres i ekstraksjonsapparatet med tetraklorkarbon. Man isolerer den vandige fase, befrir denne i vakuum fra vannet og tørker i 24 timer over  $P_2O_5$ . Det dannede sirupaktige produkt kontrolleres ved hjelp av tynnsjikt-kromatografi når det gjelder renhet, og gir, bortsett fra sporforurensninger, et enhetlig kromatogram. Ved hjelp av elementæranalyse, masseog IR-spektroskopi kan strukturen gis formel (4).

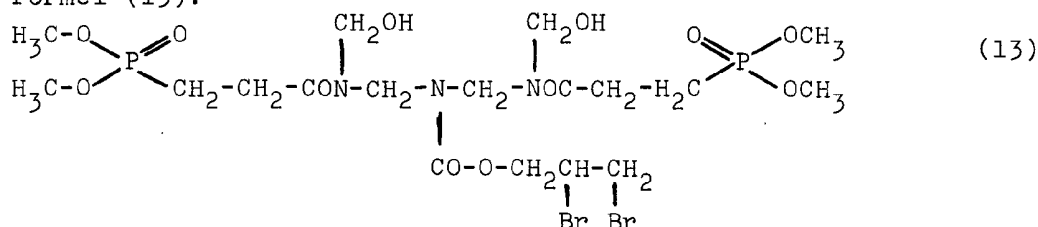
På analog måte kan forbindelsene i II-IX renses og identifiseres.

II. I en rørekolbe med halv-liters volum, forsynt med termometer, vannutskiller og tilbakeløpskjøler, fylles 211 deler (1 mol) 3-(dimetylfosfono)-metylolpropionsyreamid (fremstilt ved metyloatering av 3-(dimetylfosfono)-propionamid) sammen med 52,5 deler (0,5 mol) hydroksyetylkarbammat og 1,2 deler p-toluensulfonsyremonohydrat suspendert i 200 deler toluen, hvorved blandingen kondenseres ved toluenets tilbakeløpstemperatur. Det dannede vannet fjernes azeotropt og oppfanges i vannutskilleren. Etter 5 timer avsluttes reaksjonen og man får 19 deler vann. Det avkjøles til 100°C, man tilsetter 30,7 deler p-formaldehyd 97,5%-ig og 2 deler magnesiumoksyd, og behandler blandingen videre i 30 minutter ved 100°C. Derpå avkjøles til romtemperatur, fortynnes med 240 deler metanol, frafiltreres spor av uoppløselige stoffer og metanolen fjernes i vakuum ved 40-50°C. Man får 266 deler av et fulaktig sirup-produkt som har et innhold på 100% av virksomt stoff og som på grunnlag av funnet formaldehydinnhold for størstedelen tilsvarer dimetyloforbindelsen med formel (12). Produktet er vannoppløselig.



III. I den apparatur som er beskrevet i II blir 70,3 deler (0,33 mol) 3-(dimetylfosfona)-metylpropionsyreamid (fremstilt ved metylering av 3-(dimetylfosfona)-propionsyreamid) og 34,5 deler (0,166 mol) 2,3-dibrompropylkarbammat og 0,5 deler p-toluensulfonsyremonohydrat suspendert i 200 deler benzen, og kondensert ved benzenets tilbakeløps-temperatur. Etter 6 timer er reaksjonen avsluttet, og man har ialt fått 5 deler vann. Man avkjøler til ca. 60°C, tilsetter 10,3 deler p-formaldehyd (97,5%-ig) og 0,7 deler magnesiumoksyd, og behandler blandingen i 30 minutter ved 100°C. Man avkjøler til romtemperatur, og fortynner med nye 50 deler vann ved 80°C, filtrerer til klarhet og inn-damper vannet og benzenet i vakuum ved 40-40°C.

Man får en seig pasta som er vannopløselig og som med vann innstilles til 80% aktiv-stoffinnhold. På grunnlag av funnet formaldehydinnhold kan man anta at produktet for 80%'s vedkommende har formel (13).

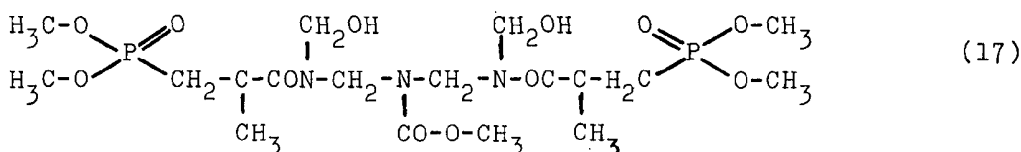


IV. I apparatur som beskrevet i II fylles 263 deler (1 mol) 3-(dialkylfosfona)-metylpropionsyreamid (fremstilt ved metylering av 3-(dialkylfosfona)-propionsyreamid) og 37,5 deler (0,5 mol) metylkarbammat samt 1,2 deler p-toluensulfonsyremonohydrat i 200 deler toluen og suspensjonen kondenseres ved toluenets tilbakeløpstemperatur. Etter 15 timer er reaksjonen avsluttet, man har ialt fått 18 deler vann. Man avkjøler til 100°C, tilsetter 30,7 deler paraformaldehyd (97,5%-ig) og 2 deler magnesiumoksyd, og behandler videre i 30 minutter ved 100°C. Deretter fjernes toluenet i vakuum. Man får 233 deler sirupaktig produkt som på grunnlag av det fundne formaldehydinnhold praktisk talt kvantitativt tilsvarer formel (14). Produktet er uopløselig i vann. Innholdet av virksomt stoff utgjør ca. 100%.

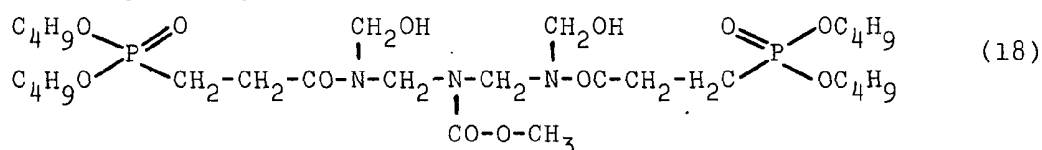


av uoppløselige stoffer og fjerner dimetylformamidet og toluenet i vakuum.

Man får et høyviskøst brunfarvet produkt som pppviser et aktivstoff-innhold på ca. 100%. Produktet er vannuoppløselig og på grunnlag av det fundne formaldehydinnhold tilsvarer produktet formel (18).



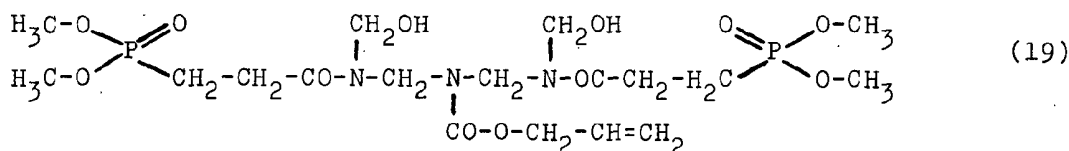
VII. I apparatur som beskrevet i II blir 200 deler 3-(di-n-butylfosfono)-propionsyremetylolamid (fremstilt ved metyldering av 3-(di-n-butylfosfono)-propionsyreamid) suspendert sammen med 28,2 deler metylkarbammat og 1 del p-toluensulfonsyremonohydrat i 200 deler xylen, og blandingen kondenseres ved xylenets tilbakeløpstemperatur. Etter 6 timer er reaksjonen avsluttet og man har 12,5 deler vann. Derpå avdestilleres xylenet i vakuum, hvorpå man tilsetter 23,1 del paraformaldehyd (97,5%-ig) samt 1,5 del magnesiumoksyd. Man behandler blandingen i 30 minutter ved 100°C, hvorpå man avkjøler og fortynner med 240 deler metanol. Oppløsningen frafiltreres uoppløselige stoffer og metanolen samt xylenet avdampes i vakuum. Man får 230 deler svakt gult sirupøst produkt som på grunnlag av den fundne formaldehydinnhold tilsvarer formel (18). Innholdet av aktivstoff utgjør ca. 100%. Produktet er vannuoppløselig.



VIII. I apparatur som beskrevet i II blir 129,5 deler 3-(dimetylfosfono)-metylolpropionsyreamid (fremstilt ved metyloleiring av 3-(dimetylfosfono)-propionsyreamid) blandet med 31 deler allylkarbammat og 1 del p-toluensulfonsyremonohydrat i 200 deler toluen, og suspensjonen kondenseres ved toluenets tilbakeløpstemperatur. Etter 16 timer er reaksjonen slutt og man har ialt fått 11,5 deler vann. Man avkjøler til 100°C, tilsetter 18,7 deler paraformaldehyd (97,5%-ig) og 1 del natriummetylal-pulver (100%-ig) og behandler videre i ½ time ved 100°C. Deretter avkjøles til romtemperatur, man fortynner med 240 deler metanol, frafiltrerer spor av uoppløselige stoffer og fjerner metanolen og toluenet i vakuum ved 40-50°C.

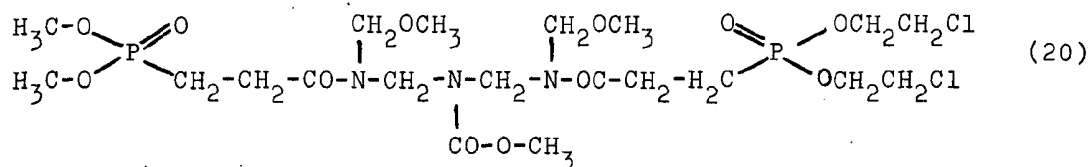
127764

Man får 150 deler gult høyviskøst produkt som har et innholdt av aktivstoff på ca. 100% og på grunnlag av det fundne formaldehydinhold gir formel (19). Produktet er vannoppløselig.



IX. I apparatur som beskrevet i II blandes 53,5 deler dimetyldimetylkarbammat (fremstilt ved metylobering av metylkarbammat), 71,6 deler 3-(dimetylfosfono)-propionsyreamid, 110 deler 3-(bis-2-klor-etylfosfono)-propionsyreamid og 1 del p-tolyensulfonsyremonohydrat, og suspenderes i 200 deler toluen, hvorpå blandingen kondenseres ved toluenets tilbake-løpstemperatur. Etter 2 timer er reaksjonen avsluttet og man har ialt fått 15 deler vann. Man avkjøler til romtemperatur og fortynner med 240 deler metanol. Etter frafiltrering av uoppløselige stoffer fjernes metanol og toluen i vakuum ved 50°C. Den viskøse rest overføres igjen til apparatur som beskrevet i II, men vannutskilleren fjernes og erstattes med et HCl-innledningsrør. Man tilsetter nå 24,5 deler paraformaldehyd (97,5%-ig) og 1,5 deler magnesiumoksyd, oppvarmer til 100°C og behandler blandingen i 30 minutter ved denne temperatur. Formaldehydbestemmelse av en prøve viser at det er dannet den tilsvarende frie dimetyldimetylforbindelse av eteren med formel (18) for ca. 80%'s vedkommende. Man avkjøler nå til ca. 60°C, fortynner med 160 deler metanol og avkjøler til slutt til 25°C. Derpå innledes HCl-gass i denne metanolopp-løsning til det er nådd en pH på 2,3-2,5 hvorpå man oppvarmer til metanolens tilbakeløpstemperatur og foretrer i 1 time. pH-nivået ligger under hele foretringsreaksjonen mellom 2,3 og 2,5. Man avkjøler nå til 60°C og nøytraliserer med vannfri natriumkarbonat til pH 7,9, avkjøler til romtemperatur, filtrerer til klarhet og fjerner metanolen i vakuum ved 40°C.

Det fremstilte reaksjonsprodukt med formel (20) er en gul, fast masse. Utbytte: 214 deler. Produktet er vannoppløselig.



Eksempel 1.

Et vevet bomullstekstil blir Foulard-behandlet med en av de vandige behandlingsbad A til D ifølge nedenstående tabell. Badøppetaket utgjør 80%. Man tørker ved 70-80°C og herder i 4,5 minutter ved 160°C. Tekstilet ettervaskes i 5 minutter i en oppløsning som pr. liter vann inneholder 2 g vannfritt natriumkarbonat, ved koketemperatur, skylles og tørkes. En del av tekstilet kokes 5 ganger henholdsvis 10 ganger i 30 minutter i en oppløsning som inneholder 2 g natriumkarbonat og 5 g såpe pr. liter vann (=SNV-4-vask).

De enkelte tekstilduker prøves vedrørende flamme- og krøllbestandighet samt tekstilgrepet. Resultatet av disse prøver er likeledes sammenfattet i nedenfor stående tabell.

Bestanddeler	ube- handlet	Behandlet med bad				
		A	B	C	D	
Produkt ifølge I g/l (100%)		322	375	425	372	
Pentametylolmelamin- dimetyler (60%)		80	80	-	-	
NH <sub>4</sub> CL g/l		4	4	4	4	
bad-pH		5,6	5,4	5,8	5,9	
<b>Flammebestandighet</b> ①						
Etter ettervask:						
Brenntid (sek.)	brenner	0	0	0	0	
Oppflammingstid (sek.)	-	0	0	0	0	
Rivlengde (cm)	-	9,5	9,5	10	11,5	
+ etter 5 gangers SNV-4-vask:						
Brenntid (sek.)	brenner	0	0	0	0	
Oppflammingstid (sek.)	-	0	0	0	0	
Rivlengde (cm)	-	11	9,5	10	12	
+ etter 10 gangers SNV-vask:						
Brenntid (sek.)	brenner	0	0	0	brenner	
Oppflammingstid (sek.)	-	0	0	0	-	
Rivlengde (cm)	-	10,5	10	11,5	-	
<b>Krøllbestandighet</b>						
- krøllvinkel ②	tørr (↙°)	69	96	96	84	94
	våt (↙°)	57	118	114	104	100
<b>Tekstilgrep</b> ③						
		3	4	5	4	3

## 127764

Forklaringer til tabellen

- ① vertikalprøve ifølge DIN 53906
- ② middeltall av 10 målinger
- ③ karakterskala: 1 = myk  
8 = stiv

Ved siden av en god og for det meste varig brannbeskyttelse oppnås med badene A til D også en god krøllbestandighetsvirkning, og dette både med og uten tilsetning av aminoplast-forkondensat. Likeledes er tekstilgrepet for de således behandlede duker bare lite eller ikke forandret i forhold til grepet hos ubehandlede tekstiler.

Eksempel 2.

Med en av de vandige bad E og F i nedenstående tabell Foulard-behandles en bomullsduk. Badopptaket utgjør 84%. Man tørker ved 70-80°C og herder deretter i 5 minutter ved 145°C. Duken vaskes deretter i 5 minutter i en oppløsning som pr. liter vann inneholder 2 g vannfri natriumkarbonat, ved koketemperatur, skylles og tørkes.

Flammefasthetsprøven ifølge DIN 53906 viser en god flammefasthet for duken.

Bestanddeler	Bad	
	E	F
Produkt ifølge II g/l	420	365
Pentametylolmelamindimetyl- eter (60%) g/l	-	80
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (85%) g/l	30	30
Fosfor g/l	47	41

Eksempel 3.

50 deler 80%-ig vandig oppløsning av et produkt ifølge eksempel 3, 5 deler pentametylolmelaminmetyleter og 0,25 deler NH<sub>4</sub>Cl fortynnes med vann til 100 volumdeler vannoppløsning. Et bland-tekstil av polyester og bomull (50:50 blandforhold) impregneres med denne oppløsning, tørkes ved 80°C og herdes i 4,5 minutter ved 160°C. Vektopp-taket utgjør 28,5%. Flammefasthetsprøven ifølge DIN 53906 viser en meget god flammefasthet for dukene.

Eksempel 4.

Bomullsduker Foulard-behandles med en av de vandige bad G til R ifølge nedenstående tabell. Badopptaket er 84%. Man tørker ved 70-80°C og herder i 5 minutter ved 145°C.



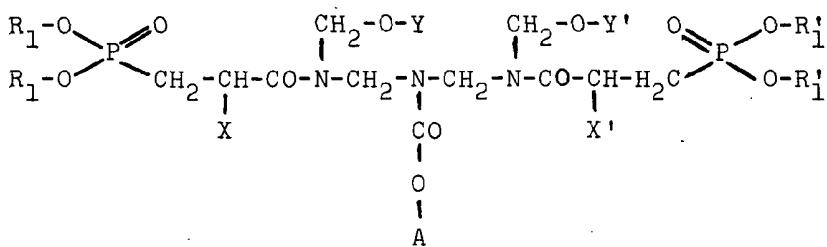
127764

Flammefasthetsprøven ifølge DIN 53.906 viser god flammefasthet for disse duker.

Bestanddeler	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R
Preparat iflg. IV g/l	475						475					
Preparat iflg. V g/l		540						470				
Preparat iflg. VI g/l			415						360			
Preparat iflg. VII g/l				520						455		
Preparat iflg. VIII g/l					415						360	
Preparat iflg. IX g/l						470						410
Pentametylolmelamindimetyl- eter (60%) g/l	-	-	-	-	-	-	80	80	80	80	80	80
Kondensasjonsprodukt av 1 mol p-tert-nonylfenol og 9 mol etylenoksyd	20	20	20	20	-	-	20	20	20	20	-	-
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (85%) g/l	30	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	41

#### P a t e n t k r a v :

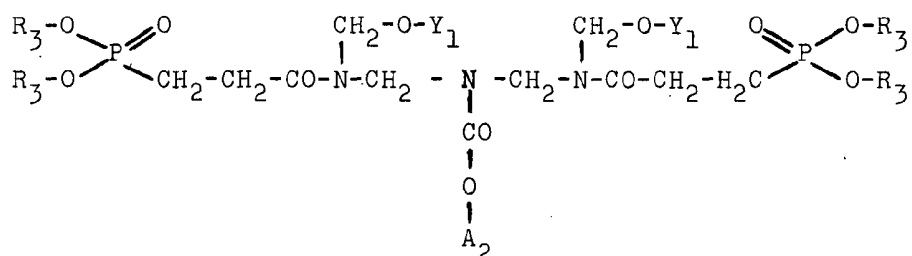
1. Fremgangsmåte til å gjøre celluloseholdige fibermaterialer flamme- og krøllbestandige og eventuelt vannavstøtende ved behandling med en fosfor- og nitrogen-holdig forbindelse samt eventuelt et herdbart aminoplast-forkondensat, tørking og behandling ved forhøyet temperatur, k a r a k t e r i s e r t ved at man på disse materialer påfører en vandig blanding som i det minste inneholder en fosfor-forbindelse med formel



hvori R<sub>1</sub> og R'<sub>1</sub> som fortrinnsvis skal være like, hver betegner en alkyl-, alkenyl- eller halogenalkylrest med høyst 4 C-atomer, X og X' hver betegner en metylrest eller fortrinnsvis et hydrogenatom, Y og Y' hver betegner en alkylrest med høyst 4 C-atomer eller et hydrogenatom, og A betegner en alkylrest med 1-22 C-atomer, en halogenalkylrest med høyst 4 C-atomer, en hydroksyalkylrest med høyst 4 C-atomer, en alkenylrest med 2-22 C-atomer, eller en eventuelt halogenert fenyl- eller benzylrest.

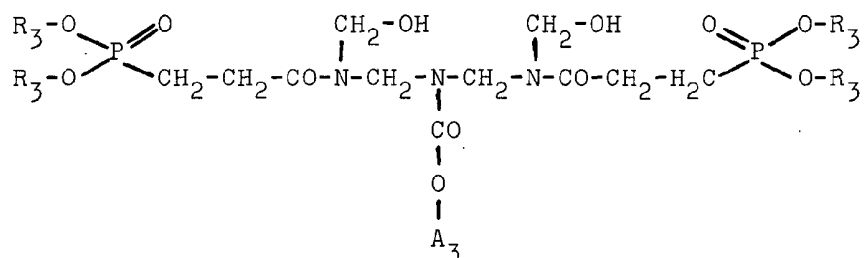
127764

2. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, karakterisert ved at man anvender en fosfor-forbindelse med formel



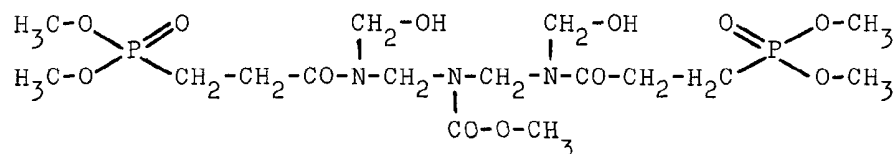
hvor  $R_3$  betegner en metyl- eller etylrest,  $Y_1$  betegner en metylrest eller fortrinnsvis et hydrogenatom og  $A_2$  utgjør en alkylrest med 1-18 C-atomer, en halogenalkylrest med høyst 3 C-atomer, en hydroksyalkylrest med høyst 3 C-atomer eller en alkenylrest med 2-4 C-atomer.

3. Fremgangsmåte som angitt i krav 2, karakterisert ved at man anvender en fosfor-forbindelse med formel



hvor  $R_3$  betegner en metyl- eller etylrest og  $A_3$  betegner en alkylrest med 1-4 C-atomer.

4. Fremgangsmåte som angitt i krav 3, karakterisert ved at man anvender en fosforforbindelse med formel



5. Fremgangsmåte som angitt i et eller flere av kravene 1, 3 eller 4, karakterisert ved at de vandige bads pH-verdi ligger på under 5.

6. Fremgangsmåte som angitt i krav 5, karakterisert ved at badenes pH-verdi innstilles ved hjelp av ortofosforsyre.

7. Fremgangsmåte som angitt i et eller flere av kravene 1, 3 eller 5, karakterisert ved at de vandige blandinger inneholder fra 100-700 g fosforforbindelse pr. liter.

Anførte publikasjoner: -