

NORGE



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

Utlekningsskrift nr. 123523

Int. Cl. D 06 m 13/50 Kl. 8k-3

Patentsøknad nr. 161.204 Inngitt 11.1.1966

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 1.7.1968

Søknaden utlagt og utlegningsskrift utgitt 6.12.1971

Prioritet begjært fra: 12.1.1965 Frankrike,
nr. PV 1570

Société Ugine Kulhmann,
10, rue du Général Foy, Paris 8ème, Frankrike.

Oppfinnere: Jacques Pierre Edmond Pechmeze,
160, Avenue de Clichy, Paris 17ème, Frankrike,
Gérard Léon Alphonse Mangeney, 43, rue du
Château, Deuil-la-Barre, (Seine-&-Oise, Frankrike.

Fullmektig: Mag. scient. Knud-Henry Lund.

Frengangsmåte til fremstilling av vannavstøtende impregneringsmidler som er oppløselige i organiske oppløsningsmidler.

Foreliggende oppfinnelse tilveiebringer nye vannavstøtende impregneringsmidler som er oppløslige i organiske væsker som brukes til kjemisk rensning. Slike impregneringsmidler er meget nyttige når de rensede gjenstander skal gjøres vannavstøtende eller bibeholdes vannavstøtende.

Slike vannavstøtende impregneringsmidler, påført etter en hvilken som helst metode, motstår ikke eller bare meget dårlig kjemisk rensning, og dette gjør det nødvendig å behandle den rensede artikkel i en påfølgende etter-impregnering. Impregneringen kan utføres med de vanlige impregneringsmidler i handelen, nemlig stoffer basert på parafinemulsjoner, stearoylaminometyl-pyridinklorid,

123523

stearoyloksymetyl-pyridinklorid, eller krom-stearatoklorid. Disse produkter må påføres i vandig bad. Imidlertid er hensikten med kjemisk rensning nettopp å unngå at klærne skal komme i noen som helst forbindelse med vann, som kan ødelegge utseende og gi opphav til sammenfiltring eller krympning og gjøre plaggene helt ubrukelige. Det har derfor vært en viktig oppgave å frembringe ikke-fettholdige impregneringsmidler som er oppløselige i de vanlige oppløsningsmidler (trikloretylen, perkloretylen, white-spirit, F-bensin osv.).

Man har allerede foreslått slike produkter. Man kan f.eks. nevne organiske metallforbindelser fra gruppe 3 og 4 i det periodiske system, enten i form av alifatiske syresalter med høy molekylvekt eller i form av lavere alifatiske alkoholater eller i form av produkter fra reaksjonen mellom alifatiske syrer med høy molekylvekt og nevnte alkoholater. Spesielt har man angitt impregneringsmidler fremstilt uten polyvalente metallalkoholater og fosforsyre-estere, særlig for impregnering av skinn og lær.

Blant alle disse produkter har noen av dem meget liten oppløselighet i kjemiske rensemidler, og er ubrukelige eller vanskelige å bruke av denne grunn. Andre av disse stoffer er meget oppløselige i de samme oppløsningsmidler, og dette medfører ved tørkning av de behandlede gjenstander at impregneringsmidlet vandrer ut eller trekkes ut mot tekstilets overflate og blir opphav til flekker og merker.

I henhold til foreliggende oppfinnelse har man funnet frem til et vannavstøtende impregneringsmiddel som fremstilles ved å omsette, ved temperaturer som er høyere enn 140°C , et syreklorid hvis hydrokarbonkjede har 14-22 karbonatomer med et alkoholat hvis metallatom skriver seg fra 3. og 4. gruppe i det periodiske system. Disse impregneringsmidler har en perfekt oppløselighet i de oppløsningsmidler som brukes ved kjemisk rensning og bibringer tekstilene en utmerket vannavstøtende virkning som ikke svekkes med tiden. Blant de syreklorider som kan anvendes i henhold til oppfinnelsen kan f.eks. nevnes kloridet av fettsyre av naturlig opprinnelse, syrer fremstilt ved oksydasjon av parafiner eller oksoaldehyder, Koch-syrer, eller alkylsulfonsyreklorider fremstilt ved sulfoklorering av parafiner med 14-22 C-atomer, eller også klorider av fosforsyre hvor en eller flere syrefunksjoner er forestret med alifatiske alkoholer med hydrokarbonkjede inneholdende 14-22 C-atomer, f.eks. naturlige fettalkoholer eller oksoalkoholer, eller også

klorkarbonater av disse alkoholer.

Anvendelige metallalkoholater er alkoholater av metaller fra 3. og 4. gruppe i det periodiske system, f.eks. aluminium, zirkon eller titan, hvor den alkoholiske rest f.eks. utgjøres av etylalkohol, isopropylalkohol, propylalkohol, normalbutylalkohol, isobutylalkohol, 2-etyl-heksylalkohol eller laurylalkohol eller oksoalkoholer.

En utførelse av fremgangsmåten til fremstilling av ovennevnte impregneringsmidler består i langsomt og ved lav temperatur å tilsette en oppløsning av metallalkoholat i et inert oppløsningsmiddel som toluen til en oppløsning i samme oppløsningsmiddel av et syreklorid med høy molekylvekt. Mengden av tilsatt metallalkoholat bør da tilsvare atomekvivalenten for klor som finnes i syrekloridet. Når tilsetningen er avsluttet, avdestilleres oppløsningsmidlet.. Det materialet som blir tilbake i kolben oppvarmes deretter under omrøring til 140-160°C, fortrinnsvis 150-160°C. Oppvarmningen avbrytes når destillasjonen er ferdig. Det produkt som blir tilbake i kolben utgjør impregneringsmidlet i henhold til oppfinnelsen.

De således fremstilte impregneringsmidler er oppløselige i kloretylen, perkloretylen, white-spirit, F-bensin, og en oppløsning av impregneringsmidlene i disse oppløsningsmidler gjør det mulig å impregnere stoffer eller å bibeholde eller forsterke den vannavstøtende evne hvis tekstilene allerede er impregnert, og oppløsningene kan likeledes anvendes til impregnering av andre fibermaterialer, f.eks. skinn.

Følgende eksempler skal illustrere oppfinnelsen, oppførte mengdeforhold er angitt som vekstdele hvor intet annet er sagt.

Eksempel 1

I apparatur utstyrt med mekanisk rører, dråpetrakt, et neddykket rør og en separasjonsanordning av typen "DEAN-STARK", innføres 151,25 deler stearylchlorid og 125 volumdelere toluen. Gjennom dråpetrakten tilsettes i løpet av 4 timer 102 deler isopropyl-aluminium i 125 volumdelere toluen. I løpet av denne tilsetning øker massens temperatur fra 24 til 40°C. Etterat alt er dryppet til, avdestilleres toluenet under redusert trykk, idet massens temperatur holdes på 40°C.

Etter destillering påsettes separatorapparatet "DEAN-STARK" og utløpet av kjøleavdelingen er forbundet med kolber som

123523

settes i kullsyresne. Ved hjelp av gassinnledningsrøret innføres en nitrogenstrøm gjennom massen som oppvarmes til $145-150^{\circ}\text{C}$. Det destillerer over en klar væske som oppsamles i "DEAN-STARK"-røret, og i beholderne som befinner seg i kullsyresne. Man får 47 deler av en væske bestående av isopropylklorid, isopropyleter og isopropanol. Etterat destillasjonen er ferdig, avbytes oppvarmningen, og man lar massen nedkjøles ved hjelp av nitrogenstrømmen. Den gjenværende rest består av 206 deler av en meget tung brun væske, som inneholder 6,46% klor og 6,30% aluminium. Dette produkt er meget vel oppløselig i de anvendte kloroppløsningsmidler og i alifatiske hydrokarboner, og oppløsninger av produktet i disse oppløsningsmidler gir impregnerte stoffer vannavstøtende evner.

Eksempel 2

Man går frem som beskrevet i eksempel 1, men erstatter de 102 deler aluminium-isopropylat med 170 deler titantetrabutylat. Man får 275 deler av en meget tung, tett, brun væske med harpikskonsistens, inneholdende 4,72% klor og 8,70% titan. Dette stoff er også oppløselig i alle de vanlige anvendte kjemiske rensemidler.

Eksempel 3

I en apparatur utstyrt med mekanisk rører, termometer, dråpetrakt, gassinnledningsrør og kjøler innføres 399 deler stearyl-diklorfosfat (diklorfosfat av teknisk stearinalkohol) og 500 volumdeler toluen. Ved hjelp av en dryppetrakt innføres 408 deler aluminium- op opylat i 700 volumdeler toluen i løpet av 4 timer. Massens temperatur stiger fra 20 til 55°C . Etter innføring av denne forbindelse destillerer toluenet av under redusert trykk, mens massen holdes på 40°C .

Etterat alt toluen er avdestillert påsettes et fraskillingsrør av typen "DEAN-STARK", og forbinder kjølerens utløp med beholder neddykket i kullsyreis. Ved hjelp av gassinnledningsrøret innføres en nitrogenstrøm i massen som oppvarmes til 155°C . Når temperaturen har steget til 130°C begynner en fargeløs væske å destillere over og oppsamler seg i "DEAN-STARK"-røret og i kolbene. Oppvarmningen fortsettes inntil destillasjonen er ferdig. Man får på denne måten 107 deler av nevnte fargeløse væske, bestående av isopropylklorid, isopropyleter og isopropanol.

Etter avkjøling er det tilbake i kolben 700 deler av en lysebrun og meget tung væske inneholdende 6,47% klor, 4,15% P og 7,70% Al, og væsken er meget vel oppløselig i klorerte oppløsnings-

midler og i alifatiske hydrokarboner.

Eksempel 4

I et apparat av samme type som beskrevet i eksempel 1, innføres 620,5 deler bis-okto-decyl-klorfosfat i 700 volumdeler toluen. Ved hjelp av dråpetrakten innføres i løpet av 4 timer 204 deler aluminium-isopropylat i 350 volumdeler toluen. Man går nå frem som beskrevet i eksempel 3. Man får 770 deler av et harpiksaktig meget tungt og brunt produkt, som er perfekt oppløselig i kjemiske rensemidler, inneholdende 2,30% Cl, 4,02% P og 3,50% Al.

Eksempel 5

I en apparatur som er utstyrt med rører, termometer, gass-innledningsrør, dråpetrakt og separasjonsrør av typen "DEAN-STARK" innføres 399 deler stearyldiklorfosfat i 500 volumdeler toluen. Ved hjelp av dråpetrakten innføres i løpet av 4 timer en oppløsning av 542 deler zirkontetraetylal i 700 volumdeler toluen. Resten av operasjonen utføres som beskrevet i eksempel 3. Man får 830 deler av et meget tungt harpiksaktig lysebrunt produkt som er oppløselig i vanlig anvendte kjemiske rensemidler, inneholdende 3,73% P, 4,20% Cl og 10,80% Zr.

Eksempel 6

Et stykke silkebomull med vekt 300 g/m^2 plasseres i et perkloretylen-bad inneholdende 30g pr. liter av impregneringsmidlet som ble resultatet av eksempel 1. Etter tørking og gjenopptagelse av vanlig atmosfærisk fuktighet hadde stoffet utmerkede vannavstøtende egenskaper, tilsvarende en SCHMERBER-verdi på 350 og en SPRAY-TEST-verdi tilsvarende 100.

Eksempel 7

Et stykke silkebomull som veier 300 g/m^2 impregneres i perkloretylen-bad inneholdende 20 g pr. liter av impregneringsmidlet beskrevet i eksempel 3, samt 20 g pr. liter parafin med smeltepunkt mellom 54 og 58°C . Etter tørking og gjenopptagelse av atmosfærefuktighet oppviste stoffet utmerkede vannavstøtende egenskaper, karakterisert ved en SCHMERBER-verdi på 374 og en SPRAY-TEST-verdi på 100. Videre var stoffets opprinnelige utseende ikke forandret på noen måte.

Eksempel 8

Et stykke silkebomull som veide 300 g/m^2 ble behandlet i et bad inneholdende white-spirit samt 10 g pr. liter impregnerings-

123523

middel av typen beskrevet i eksempel 4, og 30 g pr. liter parafin med et smeltepunkt på mellom 54 og 58°C. Etter tørking og gjenopp-tagelse av atmosfærisk fuktighet oppviste stoffet vannavstötende egenskaper karakterisert ved en SCHMERBER-verdi på 365 og en SPRAY-TEST-verdi på 100.

Eksempel 9

Et stykke kaliko med 100 g/m² impregneres i et bad av perkloretylen inneholdende 30 g pr. liter impregneringsmiddel som beskrevet i eksempel 3. Etter tørking og gjenopptagelse av atmosfærisk fuktighet var kalikoen helt vannavstötende. Stoffet oppviste en SCHMERBER-verdi på 203 og en SPRAY-TEST-verdi på 100.

Eksempel 10

Nedenstående tabell tillater en sammenligning av oppløseligheten for forbindelser ifølge foreliggende oppfinnelse og oppløseligheter for forbindelser som er anvendt ifølge teknikkens stand.

Forbindelse	Oppløselighet (i vektprosent)	
	i perkloretylen	i white-spirit
Forbindelse ifølge eksempel 1	63-64%	54-55%
Forbindelse ifølge eksempel 3	57-58%	48-50%
Aluminiumstearat	1,6%	0,8%
Aluminiumsalt av mono-stearylfosforsyre	4,0%	0,3%
Aluminiumisopropylat	Oppløselig i alle forhold	Oppløselig i alle forhold
Trilauryl-aluminat	id.	id.
Tristearylaluminat	id.	id.

Patentkrav

Frengangsmåte til fremstilling av vannavstötende impregneringsmidler som er oppløselige i organiske oppløsningsmidler, ved hjelp av metallalkoholater hvis metall skriver seg fra 3. eller 4. gruppe i det periodiske system, k a r a k t e r i s e r t v e d

at man ved temperaturer som er høyere enn 140°C , omsetter et alkoholat av denne type med et syreklorid hvis hydrokarbonkjede har 14-22 karbonatomer.

Anførte publikasjoner:

Svensk patent nr. 158.678
Tysk utl. skrift nr. 1.025.824