

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

73 704

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 21.07.71 (P. 149576)

Pierwszeństwo: 22.07.70 dla zastrz. 2-10
20.01.71 dla zastrz. 1,11,12
Szwajcaria

Zgłoszenie ogłoszono: 25.04.73

Opis patentowy opublikowano: 15.12.1976

MKP C08g 33/16

Int. Cl.² C08G 79/02

CZYTELNIA

Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku: _____

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

Sposób wytwarzania produktów polikondensacji związków hydroksymetylofosfoniowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania produktów polikondensacji związków hydroksymetylofosfoniowych, stosowanych jako środek zabezpieczający przed ogniem.

Z francuskiego opisu patentowego nr 13 270 30 znane są produkty polikondensacji związków tetrakis-/hydroksymetylo-/fosfoniowych z trójmetylolomelaminą, stosowane jako środek zabezpieczający przed ogniem materiały zawierające celulozę, jak papier oraz metariały tekstylne. Te produkty polikondensacji wytwarza się ze związków tetrakis-/hydroksymetylo-/fosfoniowych przy jednoczesnym dłuższym przepuszczaniu gazu obojętnego w temperaturze 150–200°C. Wadą znanego sposobu jest to, że nie uzyskuje się trwałych efektów ognioodporności w odniesieniu do wyrobów bawełniano-poliestrowych, poliestrowych i wełnianych.

Sposób według wynalazku wytwarzania produktów polikondensacji związków hydroksymetylofosfoniowych polega na tym, że co najmniej jedną bezwodną sól tetrakis-/hydroksymetylo-/fosfoniową lub bezwodny wodorotlenek tetrakis-/hydroksymetylo-/fosfoniowy kondensuje się w środowisku bezwodnym, ewentualnie przy zastosowaniu katalizatora kwasowego i ewentualnie w obecności co najmniej jednego organicznego rozpuszczalnika, w temperaturze 100°–150°C, korzystnie 120°–150°C, przy czym kondensację prowadzi się do czasu, aż z 1 mola wprowadzonego związku fosfoniowego wydzieli się 0,5–1,5 mola wody, ewentualnie co najmniej częściowo eteryfikuje się wolne grupy hydroksylowe co najmniej jednym alkoholem o 1–4 atomach węgla i ewentualnie sole produktów polikondensacji przeprowadza się w odpowiednie wodorotlenki.

Kondensację prowadzi się korzystnie w temperaturze skraplania się pod chłodnicą zwrotną zastosowanego rozpuszczalnika lub mieszaniny rozpuszczalników. Nadają się tutaj przede wszystkim aromatyczne węglowodory, takie jak np. toluen, o-, m-, lub p-ksylen albo ich mieszanina, lub też mieszaniny ksylenu, toluenu, ksylenobenzenu albo ksylenodekahydronaftalenu. Najkorzystniej kondensację prowadzi się w temperaturze 125°–140° lub około 135°C. Nadto można prowadzić także kondensację bez obojętnego organicznego rozpuszczalnika, jeżeli na przykład wytworzony produkt polikondensacji służy jak rozpuszczalnik albo jeżeli kondensację prowadzi się w stopionej masie.

Celowo postępuje się w ten sposób, że ze związku tetrakis-/hydroksymetylo-/fosfoniowego, który z reguły występuje w postaci wodnego roztworu, odciąga się całkowicie wodę rozpuszczającą, a następnie rozpoczyna się kondensację. Proces ten można prowadzić w sposób ciągły lub periodyczny.

Korzystnie prowadzi się kondensację tak długo, aż z 1 mola wprowadzonego związku fosfoniowego

wydzieli się około 0,7–1,2 mola, a zwłaszcza 0,8–1,2 mola wody kondensacyjnej.

Pośród stosowanych soli tetrakis-/hydroksymetylo/-fosfoniowych najlepsze są halogenki, takie jak bromek lub zwłaszcza chlorek. Chlorek tetrakis-/hydroksymetylo/-fosfoniowy oznaczony będzie poniżej skrótem THPC.

Jeżeli jako związek wyjściowy stosuje się wodorotlenek tetrakis-/hydroksymetylo/-fosfoniowy (THPOH), wówczas celowo wytwarza się go z odpowiedniej soli, np. THPC przez zobojętnienie w wodnym roztworze zasadą, np. wodorotlenkiem sodowym i następnie odwodnienie.

Otrzymane w ten sposób produkty polikondensacji stanowią kondensaty wielkocząsteczkowe, zawierające prawdopodobnie przede wszystkim jednostki strukturalne o budowie odpowiadającej wzorowi 1. Ponadto te produkty polikondensacji zawierają prawdopodobnie także bardziej usieciowane produkty, zawierające jednostki strukturalne na przykład o wzorze 2. Dalej mogą one zawierać także jednostki strukturalne o wzorze 3 lub 4, ewentualnie także w małych ilościach jednostki strukturalne o wzorze 5.

Produkty polikondensacji zawierają z reguły w jednej cząsteczce 2–200, korzystnie 2–20, a zwłaszcza 2–10 jednostek strukturalnych o wzorze 1 i/lub 2.

Ewentualną eteryfikację produktu polikondensacji zawierającego jeszcze wolne grupy hydroksylowe prowadzi się n-butanolem, n-propanolem, etanolem a zwłaszcza metanolem. Reakcję prowadzi się najlepiej w środowisku kwaśnym.

W przypadku użycia do ewentualnej kondensacji katalizatorów kwasowych, stosuje się tu zwłaszcza sole mocnych kwasów (kwas Lewisa), takie jak chlorek magnezowy, chlorek żelazowy, azotan cynkowy lub trójfluorek boru/ eter etylowy. Zwłaszcza godne polecenia jest stosowanie tych katalizatorów przy kondensacji THPOH i przy kondensacji w temperaturze poniżej 120°C.

Po zakończeniu kondensacji i ewentualnym zeteryfikowaniu można także sole produktów kondensacji w całości lub częściowo przeprowadzić w ich odpowiednie wodorotlenki, czego dokonuje się z reguły przez dodanie silnych zasad, takich jak wodorotlenki metali alkalicznych lub metali ziem alkalicznych, np. wodorotlenku sodowego, potasowego lub wapniowego, a także węgla sodowego. Ilość zasady dobiera się przy tym tak, aby wartość pH mieszaniny reakcyjnej wynosiła około 5–8.

Produkty końcowe mają czasami nieprzyjemny zapach, wywołany przez lotne, niskocząsteczkowe trójwartościowe związki fosforowe, np. fosfiny, takie jak trójhydroksymetylofosfina. Zapach ten można łatwo usunąć przez dalszą utleniającą obróbkę produktu polikondensacji, na przykład przez wprowadzenie do mieszaniny reakcyjnej powietrza a lub tlenu, albo przez dodanie środka utleniającego, takiego jak nadtlenek wodoru lub nadtlenu siarczan potasowy.

Produkty polikondensacji stosuje się do zabezpieczenia przed ogniem włóknistych materiałów, zwłaszcza tkanin. W tym celu na materiały te nanosi się wodny preparat zawierający co najmniej 1/-produkt polikondensacji podanego rodzaju i 2/-związek wielofunkcyjny, a potraktowane w ten sposób materiały suszy się i poddaje obróbce cieplnej.

Jeżeli chodzi o składnik 2/-to stanowią go przede wszystkim wielofunkcyjne epoksydy lub zwłaszcza wielofunkcyjne związki azotowe. Jako epoksydy wchodzi w rachubę zwłaszcza epoksydy ciekłe w temperaturze pokojowej, o co najmniej dwóch grupach epoksydowych, wywodzące się korzystnie z wielowodorotlenowych fenoli. Wielofunkcyjnymi związkami azotowymi są na przykład polialkilenowioaminy lub zwłaszcza związki wytwarzające aminoplasty albo wstępne kondensaty aminoplastów. Te ostatnie są najkorzystniejsze.

Jako związki wytwarzające aminoplasty rozumie się związki azotowe dające się metylolować, a jako wstępne kondensaty aminoplastów – produkty addycyjne formaldehydu ze związkami azotowymi dającymi się metylolować. Jako związki wytwarzające aminoplasty lub jako związki azotowe dające się metylolować wymienia się: 1,3,5-aminotriazyny, takie jak N-podstawione melaminy, np. N-butyloaminę, N-trójchlorowco-metyloaminę, triazony, oraz ammeline, guanoaminy, np. benzoguanaminy, acetoguanaminy lub też dwuguanaminy. Dalej wchodzi w rachubę: cyjanamid, amid kwasu akrylowego, alkilo- lub arylo-mocznik oraz alkilo- lub arylo-tiomocznik, alkilenomoczniki lub alkilenodwumoczniki, np. mocznik, tiomocznik, urony (pochodne ketonowe kwasu moczowego), triazony, etylenomocznik, propylenomocznik, acetylenodwumocznik lub zwłaszcza 4,5-dwuhydroksymidazolidon-2 i jego pochodne, np. podstawiony w pozycji 4- przy grupie hydroksylowej rodnikiem $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2\text{OH}$ 4,5-dwuhydroksymidazolidon-2. Najkorzystniej stosuje się związki metylolowe mocznika, etylenomocznika lub melaminy. Korzystne produkty otrzymuje się na ogół z możliwie wysoko i zwłaszcza z niżej metylolowanych związków. Jako wstępne kondensaty aminoplastów nadają się na ogół z możliwie wysoko i zwłaszcza z niżej metylolowanych związków. Jako wstępne kondensaty aminoplastów nadają się nie tylko jednocząsteczkowe lecz także bardziej wstępnie skondensowane aminoplasty.

Można stosować także etery tych wstępnych kondensatów aminoplastów razem z produktami reakcji. Korzystne są etery alkanoli takich jak metanol, etanol, *n*-propanol, izopropanol, *n*-butanol lub pentanol. Celowym jest jednak, aby te wstępne kondensaty aminoplastów były rozpuszczalne w wodzie, jak na przykład eter dwumetylowy pentametylolomelaminy.

Organicznymi materiałami włóknistymi, którym nadaje się przeciwogniową odporność są na przykład drewno, papier, futra, skóry, a zwłaszcza wyroby włókiennicze. Uodpornia się przeciwogniowo przede wszystkim materiały włókniste z poliamidów, celulozy, celulozy i poliestru, oraz z poliestru, a zwłaszcza tkaniny z wełny, poliestru lub mieszane tkaniny z poliestru i celulozy, w których stosunek poliestru do celulozy wynosi od 1 : 4 do 2 : 1. W rachubę wchodzi więc tak zwane mieszane tkaniny z poliestru i celulozy w stosunku 20 : 80, 26 : 74, 50 : 50 lub 67 : 33.

Celuloza lub część celulozowa w materiale włóknistym wywodzi się na przykład z lnu, bawełny, sztucznego jedwabiu lub z włókna ciętego. Oprócz mieszanin włóknistych poliester-celuloza wchodzi także mieszaniny włókniste składające się z celulozy i poliamidów naturalnych albo syntetycznych. Przede wszystkim za pomocą produktów polikondensacji można także dobrze uodpornić przeciwogniowo materiały włókniste z wełny.

Wodne preparaty do przeciwogniowego uodporniania organicznych materiałów włóknistych zawierają z reguły 200–600 g/l, korzystnie 350–450 g/l składnika (1) i 20–200 g/l, korzystnie 40–120 g/l składnika (2). Preparaty te wykazują najczęściej wartość pH kwaśną do obojętnej, względnie słabo zasadowej.

Preparaty do przeciwogniowego uodporniania mogą zawierać ewentualnie jeszcze inne dodatki. W celu uzyskania większej warstwy (powłoki) substancji na tkaninie korzystny jest dodatek np. 0,1–0,5% wielkocząsteczkowego poliglikolu etylenowego. Do preparatów można dodać zwykłych zmiękczaczy, na przykład wodnej emulsji polietylenu.

W celu polepszenia mechanicznej wytrzymałości włókien, do preparatów można dodać także odpowiednie kopolimery, na przykład kopolimery z *N*-metyloakryloamidem lub też kationowoczynne kopolimery. Korzystne są na przykład wodne emulsje kopolimerów zawierające:

- a) 0,25–10% soli metalu ziem alkalicznych i α,β -etyleno-nienasyconego kwasu jednokarboksylowego,
- b) 0,25–30% *N*-metyloamidu lub eteru *N*-metyloamidu α,β -etyleno-nienasyconego kwasu jedno- lub dwukarboksylowego i
- c) 99,5–60% co najmniej jednego innego związku dającego się skopolimeryzować. Te kopolimery oraz sposób ich wytwarzania są znane. Przez zastosowanie takiego kopolimeru można korzystnie wpłynąć na wytrzymałość na zerwanie i na odporność na ścieranie obrabianego materiału włóknistego.

Jeżeli do preparatu wprowadza się jeszcze polimer podanego rodzaju, to korzystnie dodaje się go w małych ilościach, np. 1–10% w odniesieniu do ilości produktu polikondensacji. To samo dotyczy ewentualnych zmiękczaczy, których odpowiednie ilości wynoszą również 1–10%.

Dodatek katalizatorów utwardzania, takich jak np. chlorek amonowy, dwuwodoroortofosforan amonowy, kwas fosforowy, chlorek magnezowy, azotan cynkowy jest również możliwy, jednak przeważnie niekonieczny.

Dodatek substancji buforujących, np. NaHCO_3 , fosforanu dwu- i trójsodowego, trójetanolaminy może być także korzystny.

W celu polepszenia trwałości ognioodpornego wykończenia oraz w celu uzyskania miękkiego chwytu (miękości w dotyku) korzystne może być dodanie do wodnych preparatów, chlorowcowanych parafin w połączeniu ze związkiem – polihalogenkiem winylu.

Preparaty nanosi się na materiały włókniste w znany sposób. Korzystnie stosuje się towar w sztukach i impregnuje go w napawarce zasilanej preparatem w temperaturze pokojowej. Zaimpregnowany w ten sposób materiał włóknisty należy następnie wysuszyć, celowo w temperaturze do 100°C. Następnie poddaje się go obróbce cieplnej w temperaturze powyżej 100°C np. 100°–200°C, korzystnie 120°–180°C. Czas trwania obróbki cieplnej jest tym krótszy, im wyższa jest temperatura. Czas ogrzewania wynosi na przykład od 30 sekund do 10 minut. Dalej można też prowadzić proces tak zwanego utrwalania (nadawania odporności) na mokro lub na działanie wilgoci.

Płukanie końcowe środkiem wiążącym kwasy, korzystnie wodnym roztworem węgla sodowego może być celowe w przypadku silnie kwaśnego środowiska reakcyjnego.

Procenty i części podane w przytoczonych przykładach stanowią procenty wagowe lub części wagowe. Części objętościowe mają się do części wagowych jak ml do g.

Przykłady sposobu wytwarzania.

P r z y k ł a d 1. W kolbie z mieszałką o pojemności 4000 części objętościowych, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, termometr i oddzielną wodę ogrzewa się do wrzenia energicznie mieszając 1750 części 78%

wodnego roztworu THPC [chlorku tetrakis-/hydroksymetylo-/fosfoniowego] (=7,15 mola THPC) i 1000 części m-ksylenu. Przy temperaturze wrzenia wynoszącej 104°C rozpoczyna się azeotropowe usuwanie wody z wodnego roztworu THPC. Obliczoną ilość wody – 385 części otrzymuje się w ciągu 3 godzin, temperatura wrzenia podnosi się do 131°C.

Przez dodatkową obróbkę w ciągu następnych 9 1/2 godzin w temperaturze 135°C usuwa się azeotropowo dalsze 145 części wody, które powstały przez kondensację odwodnionego THPC przy jednoczesnym słabym odszczepieniu HCL. Ta ilość wody odpowiada około 1,1 mola wody na 1 mol THPC. Następnie ochładza się do temperatury 60°C i rozcieńcza 1000 częściami metanolu, po czym rozpuszcza się gęsto – lepki produkt kondensacji. Z kolei usuwa się pod obniżonym ciśnieniem w temperaturze 60–70°C mieszaninę m-ksylenu i metanolu.

Otrzymuje się 1127 części produktu kondensacji w postaci żywicy bezbarwnej, lekko mętnej, o dużej lepkości. Produkt zawiera 18,6% fosforu (THPC–16,3%P) i rozpuszcza się w każdym stosunku w wodzie tworząc przezroczysty roztwór. Lepkość w temperaturze 25°C wynosi 2030 puazów.

Dodatek wodnego roztworu soli sodowej siarczanu laurylu do wodnego roztworu produktu kondensacji powoduje wytrącanie, czym potwierdza się charakter wielkocząsteczkowy, kationowo czynny produktu kondensacji wytworzonego sposobem według wynalazku. Z amoniakiem nie można otrzymać produktów kondensacji nierozpuszczalnych w wodzie.

P r z y k ł a d II. Postępuje się jak w przykładzie I, z tym, że po zakończonej reakcji kondensacji ochładza się do temperatury 90°C, i produkt reakcji rozpuszcza się przez dodanie 800 części wody. Następnie ochładza się do temperatury pokojowej, oddziela wodny roztwór od fazy ksylenu i ponownie usuwa się wodę pod obniżonym ciśnieniem. Korzystnym jest przy tym pozostawić część wody w produkcie (to jest wytworzyć np. 80% wodny roztwór), co pozwala na wygodniejsze manipulowanie nim.

Otrzymuje się w ten sposób 1515 części przezroczystego, lekko syropowatego roztworu o zawartości 80% produktu kondensacji. W celu zwiększenia jego trwałości podczas przechowywania można zbuforować wodny roztwór do wartości pH = 6–7, na przykład przez dodanie fosforanu trójsodowego lub trójetanolaminy.

P r z y k ł a d III. W kolbie o pojemności 500 części objętościowych z mieszałem, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, termometr i oddzielną wodę zawieszają się 78 części bezwodnego THPC (uprzednio azeotropowo odwodnionego w benzenie) w 200 częściach m-ksylenu i ogrzewa do temperatury wrzenia 134°–135°C. W ciągu 3 godzin przez kondensację otrzymuje się łącznie 7,4 części wody, co odpowiada dokładnie ilości 1 mola wody na 1 mol THPC. Po ochłodzeniu do temperatury 90°C rozpuszcza się żywiczny produkt kondensacji przez dodanie 47 części wody. Potem ochładza się do temperatury pokojowej, oddziela fazę ksylenu i zagęszcza wodny roztwór pod obniżonym ciśnieniem w temperaturze 50°–60°C do uzyskania 80% syropowatego, bezbarwnego produktu. Wydajność 87 części (80%).

P r z y k ł a d IV. W mieszalniku o pojemności 500 części objętościowych, zaopatrzonym w termometr, oddzielną wodę i chłodnicę zwrotną z podłączeniem do próżni umieszcza się 190,5 części (1 mol) przekrystalizowanego, bezwodnego THPC (odwodnionego w benzenie) i mieszając ogrzewa do temperatury wewnętrznej 135°C. W temperaturze 80°C produkt stapia się.

Z osiągnięciem temperatury 135°C podłącza się aparaturę pod zmniejszone ciśnienie 20–30 torów, umieszczając przy górnym końcu chłodnicy zwrotnej podłączenie do próżni. Po łącznie 3 godzinach trwania reakcji w temperaturze 135°C kondensacja jest zakończona, a w oddzielniku wody odebrano 19 części wody (około 1,05 mola). Po ochłodzeniu do temperatury pokojowej otrzymuje się bardzo gęstą lepka, bezbarwną, przezroczystą żywicę, która rozpuszcza się w wodzie lub w metanolu.

P r z y k ł a d V. W mieszalniku o pojemności 500 części objętościowych, zaopatrzonym w termometr i chłodnicę zwrotną rozpuszcza się 200 części produktu kondensacji opisanego w przykładzie IV w 100 częściach metanolu i w ciągu 30 minut mieszając poddaje eteryfikacji w temperaturze skraplania pod chłodnicą zwrotną (62°C). Roztwór ma wartość pH około 1. Następnie ochładza się do temperatury 40°–45°C i usuwa nadmiar metanolu pod obniżonym ciśnieniem. Otrzymuje się 210 części częściowo zetyfikowanego produktu polikondensacji, który w porównaniu z produktem wyjściowym ma mniejszą lepkość i rozpuszcza się w dwumetyloformamidzie w temperaturze 25°C tworząc roztwór przezroczysty.

P r z y k ł a d VI. W mieszalniku o pojemności 500 części objętościowych, zaopatrzonym w termometr, chłodnicę zwrotną i oddzielną wodę umieszcza się 244 części 78% THPC (= 1 mol substancji czystej), 3,81 części chlorku magnezowego jako katalizatora (2% w przeliczeniu na czysty THPC) i 160 części objętościowych toluenu. Mieszając ogrzewa się do wrzenia pod chłodnicą zwrotną do czasu wydzielania się 1 mola wody (18 części objętościowych), co trwa około 10–12 godzin. Następnie usuwa się rozpuszczalnik w wyparce obrotowej pod obniżonym ciśnieniem. Pozostaje produkt reakcji w postaci mętnej, lekko zabarwionej, lepkiego syropu, praktycznie ze 100% wydajnością.

Przykład VII. 190,5 części THPOH (1,11 mola) [wodorotlenku tetrakis'-/hydroksymetylo/-fosfonio-wego] otrzymanego z THPC przez zobojętnienie wodnym roztworem NaOH i następne odwodnienie, ogrzewa się do wrzenia mieszając z 3,81 częściami $MgCl_2$ (2% w odniesieniu do THPOH) w 160 częściach objętościowych ksyleny aż do ustania wydzielania się wody. W ten sposób oddziela się 13 części objętościowych wody (0,72 mola). Po odparowaniu rozpuszczalnika pozostaje produkt polikondensacji w postaci gęstopłynnego syropu, z wydajnością 93%. Produkt polikondensacji jest rozpuszczalny w wodzie.

Przykład VIII. W mieszalniku o pojemności 500 części objętościowych, zaopatrzonym w termometr i oddzielnik wody odwadnia się analogicznie jak w przykładzie I 238 części 80% wodnego roztworu THPC i 200 części m-ksyleny i kondensuje. Otrzymuje się 73 części wody. Lepki produkt kondensacji uwolniony od ksyleny i metanolu rozcieńcza się ponownie wodą do zawartości 80% stałej substancji i zobojętnia 49,5 częściami 30% (wagowo) wodnego roztworu wodorotlenku sodowego do wartości $pH = 7,5$. Podczas zobojętniania utrzymuje się temperaturę $15^{\circ}-20^{\circ}C$ za pomocą chłodzenia. Powstały roztwór zawiera 63% substancji czynnej, występującej częściowo w postaci wodorotlenku i częściowo w postaci chlorku.

Przykład IX. W emaliowanym kotle z mieszadłem o pojemności 160 części objętościowych, zaopatrzonym w oddzielnik wody i termometr ogrzewa się do wrzenia przy energicznym mieszaniu 73,5 części 78% wodnego roztworu THPC (= 300 moli) i 42 części 1,3-ksyleny. Przy temperaturze wrzenia $103^{\circ}C$ rozpoczyna się azeotropowe usuwanie wody. Obliczoną ilość wody – 16,2 części otrzymuje się w ciągu $3\frac{1}{2}$ godziny, a temperatura wrzenia dochodzi do $131^{\circ}C$. Przez dodatkową obróbkę w ciągu dalszych $7\frac{1}{2}$ godzin w temperaturze $136^{\circ}-137^{\circ}C$ usuwa się azeotropowo dalsze 5,1 części wody, która powstała przez kondensację odwodnionego THPC przy jednoczesnym słabym odszczepieniu HCL. Ta ilość wody odpowiada około 0,95 mola na 1 mol THPC. Następnie ochładza się do temperatury $60^{\circ}C$, wyłącza mieszadło i możliwie w znacznym stopniu odprowadza się za pomocą syfonu górną warstwę ksyleny. Pozostałość rozpuszcza się w 13,5 częściach wody i jednocześnie mieszając ochładza się do temperatury $15^{\circ}C$. Przez dodanie 13,5 części 30% wodnego roztworu wodorotlenku sodowego ustala się wartość $pH = 6$, po czym w temperaturze $50^{\circ}C$ pod zmniejszonym ciśnieniem destyluje się tak długo, aż destylat nie będzie zawierał ksyleny. Po ochłodzeniu do temperatury $20^{\circ}C$ produkt przesącza się pod ciśnieniem przez materiał filcowy w celu oddzielenia wytrąconego chlorku sodowego.

Otrzymuje się 69 części ciemno czerwonego, przezroczystego roztworu o zawartości 64,5% substancji czynnej i 5,5% chlorku sodowego. Wartość pH roztworu wynosi 6.

Przykład X. W mieszalniku o pojemności 500 części objętościowych, zaopatrzonym w chłodnicę zwrotną i termometr rozpuszcza się 170 części produktu kondensacji opisanego w przykładzie I i 54,2 części 2,3-dwubromopropanolu w 55 częściach dwumetyloformamidu i miesza w ciągu 1 godziny w temperaturze $100^{\circ}-105^{\circ}C$. Następnie oddestylowuje się dwumetyloformamid pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze $70^{\circ}-80^{\circ}C$.

Pozostałość rozpuszcza się w 400 częściach wody i z roztworu tego usuwa się pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze $90^{\circ}-95^{\circ}C$ wodę i nie przereagowaną część 2,3-dwubromopropanolu. Otrzymuje się 209 części żółtej, o małej lepkości cieczy, która stanowi częściowo zetyfikowaną 2,3-dwubromopropanolem postać produktu kondensacji z przykładu I.

Przykład XI. 235 części (1 mol) bromku tetrakis'-/hydroksymetylo/-fosfonioowego zawiesza się w 500 ml ksyleny i ogrzewa do wrzenia do czasu aż ustanie wydzielanie się wody. W całości wydzielili się około 12 ml (0,66 mola) wody. Następnie odparowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem ksyleny i otrzymany produkt w postaci żółtobrazowego lepkiego oleju stosuje bez dalszego oczyszczania.

Przykłady stosowania.

Przykład XII. 400 części produktu kondensacji opisanego w przykładzie I razem z 60 częściami trójmetylololomelaminy przerabia się na roztwór o łącznej objętości 1000 części objętościowych. Wartość pH roztworu wynosi 4–5.

W roztworze tym napawa się po jednym paśmie tkaniny z 100% poliestru, z poliestru i bawełny w stosunku 50 : 50, i z poliestru i bawełny w stosunku 67 : 33, następnie suszy w temperaturze $80^{\circ}-90^{\circ}C$ i w ciągu $4\frac{1}{2}$ godziny poddaje termoutrwalaniu w temperaturze $160^{\circ}C$. Następnie płucze się tkaninę w ciągu 30 minut w temperaturze $40^{\circ}C$ w roztworze zawierającym w 1 litrze 5 części mocnego środka piorącego na podstawie mydła. Po tym płukaniu można ustalić następujące pokrycie utrwalonym środkiem zabezpieczającym przed ogniem:

tkanina z 100% poliestru = 27,2% w przeliczeniu na pierwotny ciężar tkaniny

tkanina z poliestru i bawełny 50 : 50 = 27,0% w przeliczeniu na pierwotny ciężar tkaniny

tkanina z poliestru i bawełny (67 : 33) = 20,6% w przeliczeniu na pierwotny ciężar tkaniny

Wszystkie tkaniny posiadają bardzo dobrą ognioodporność, która po pięciokrotnym powtórzeniu opisanego wyżej płukania pozostaje również niezmienną.

Przykład XIII. Postępuje się w sposób podobny w przykładzie XII, z tym że stosuje się produkt kondensacji otrzymany według przykładu III.

Po pięciokrotnym płukaniu (porównaj przykład XII) można ustalić następujące pokrycia utrwalonym środkiem zabezpieczającym przed ogniem:

tkanina 100% poliestrowa = 32,3% w odniesieniu do pierwotnego ciężaru tkaniny

tkanina 50 : 50 poliestrowo-bawełniana = 29,4% w odniesieniu do pierwotnego ciężaru tkaniny

tkanina 67 : 33 poliestrowo-bawełniana = 20,4% w odniesieniu do pierwotnego ciężaru tkaniny

Wszystkie tkaniny posiadają bardzo dobrą ognioodporność, która pozostaje także niezmienną po piętnastokrotnym płukaniu (porównaj przykład XII).

Przykład XIV: 400 części produktu kondensacji z przykładu IV i 60 części trójmetylolomelaminy rozpuszcza się w 500 częściach wody i uzupełnia wodą do objętości 1000 części.

Po jednej tkaninie z 100% poliestru, z 50 : 50 poliestru i bawełny oraz z 67 : 33 poliestru i bawełny poddaje się obróbce w sposób podany w przykładzie XII.

Po pięciokrotnym płukaniu wszystkie tkaniny posiadają jeszcze bardzo dobrą ognioodporność i następujące pokrycie środkiem zabezpieczającym przed ogniem i żywicą aminoplastową:

100% poliestrowa tkanina 26,5%

50 : 50 poliestrowa tkanina 24,8%

67 : 33 poliestrowa tkanina 18,0%

Podobnie dobry wynik uzyskuje się, jeżeli zamiast produktu kondensacji z przykładu IV stosuje się produkt kondensacji z przykładu VI lub VII.

Przykład XV. W takiej samej kąpieli, jaką zastosowano w przykładzie XIV napawa się dwa różne materiały wełniane o ciężarze 92 g/m² i 165 g/m², suszy w temperaturze 90°C i w ciągu 5 minut poddaje termoutrwalań w temperaturze 120°C (wzgl. utwardzaniu). Następnie obydwie tkaniny płucze się w ciągu 20 minut w temperaturze 40°C w ługu do prania o następującym składzie:

200 części czteroboranu sodowego

600 części objętościowych alifatycznego eteru glikolu polietylenowego (nie zawierającego jonów)

200 części objętościowych II-rzęd. alkilosiarczanu sodowego (anionowoczynnego)

9200 części objętościowych wody (odjonizowanej)

Po wysuszeniu obydwie tkaniny mają bardzo dobrą ognioodporność i są przyjemne w dotyku.

Nie potraktowany materiał wełniany spala się zaraz po krótkim zetknięciu z płomieniem całkowicie i bardzo gwałtownie.

Przykład XVI. Z 400 części produktu kondensacji opisanego w przykładzie V i 60 części trójmetylolomelaminy wytwarza się roztwór wynoszący w całości 1000 części objętościowych. Wartość PH wynosi 4–5.

Pasmo tkaniny z poliestru i bawełny w stosunku 67 : 33 poddaje się obróbce w tym roztworze sposobem podanym w przykładzie XII i płucze. Pokrycie utrwalonym środkiem zabezpieczającym przed ogniem wynosi 19,3%. Tkanina ma bardzo dobrą ognioodporność i wykazuje tylko średnią sztywność w dotyku. Ognioodporność pozostaje także niezmienną po pięciokrotnym powtórzeniu płukania opisanego w przykładzie XII:

Przykład XVII. Pasma tkaniny wełnianej o ciężarze 165 g/m² poddaje się obróbce w kąpieli i sposobem opisanym w przykładzie XVI i płucze. Pokrycie utrwalonym środkiem zabezpieczającym przed ogniem wynosi 32,6%.

Tkanina posiada bardzo dobrą ognioodporność i jest przyjemna w dotyku. Po pięciokrotnym powtórzeniu płukania opisanego w przykładzie XII ognioodporność tkaniny pozostaje niezmienną.

Przykład XVIII. 600 części 63% produktu opisanego w przykładzie VIII razem z 60 częściami trójmetylolomelaminy przerabia się na roztwór razem o 1000 częściach objętościowych. Jego wartość pH wynosi 7.

Po jednym pasmie tkaniny z 100% poliestru i z poliestru i bawełny 50 : 50 poddaje się obróbce sposobem podanym w przykładzie XII. Pokrycie utrwalonym środkiem zabezpieczającym przed ogniem odpowiada pokryciu z przykładu XII. Tkaniny posiadają dobrą ognioodporność, która po pięciokrotnym powtórzeniu płukania opisanego w przykładzie XII pozostaje niezmienną.

Przykład XIX. Niebarwioną tkaninę z poliestru i bawełny w stosunku 50 : 50 względnie 67 : 33 napawa się kąpielą zawierającą w 1 litrze 480 g produktu według przykładu X i 85 g dwumetylolomelaminy (co stanowi 67 g/l fosforu i 35 g/l azotu) i suszy w temperaturze 80°–100°C. Następnie utwardza się w ciągu 5 minut w temperaturze 150°C.

Tkaninę płucze się następnie w ciągu 5 minut w temperaturze 60°C w roztworze środka piorącego, zawierającego 4 g/l węglanu sodowego i 1 g/l produktu kondensacji utworzonego z 1 mola p-III-rzęd. nonylofenu i 9 moli tlenku etylenu.

Jedną część tej tkaniny płucze się teraz 20 względnie 40 razy w ciągu 45 minut w płuczce domowej w roztworze o temperaturze 40°C, zawierającym w 1 litrze wody 4 g gospodarskiego środka piorącego (= SNC-19,8861—Wäsche). Poszczególne kawałki tkaniny sprawdza się na ognioodporność (próba pionowa DIN 53906). Wyniki tej próby zestawiono w tablicy I.

Tablica I

Stopień utrwalenia	Tkanina nieobrabiata	Tkanina Poliester / bawełna	
		50 : 50 61%	67 : 33 62%
Ognioodporność:		długość wypalania w cm	
po płukaniu końcowym	pali się	10,5	8
po 20 płukaniach SNV 198861	pali się	8,5	9
po 40 płukaniach SNV 198861	pali się	9	9,5

Przykład XX. Niebarwioną tkaninę z poliestru i bawełny w stosunku 50 : 50 względnie 67 : 33 napawa się kąpielą zawierającą w 1 litrze 530 g produktu według przykładu IX, 85 g dwumetylolomelaminy i 0,25 g produktu kondensacji 1 mola p-III-rzęd. nonylofenolu i 9 moli tlenu etylenu. W ten sposób kąpiel zawiera 67 g/l fosforu i 35 g/l azotu, a jej wartość pH wynosi 5,9. Wchłonięcie kąpeli wynosi 80%. Następnie suszy się w temperaturze około 80°C i utrwała w temperaturze 150°C w ciągu 5 minut.

Część tkaniny płucze się w ciągu 5 minut w temperaturze 60°C w roztworze zawierającym w 1 litrze 5 ml 30% wody utlenionej, 3 g 30% roztworu wodorotlenku sodowego, 2 g szkła wodnego i 0,25 g produktu kondensacji 1 mola p-III-rzęd.-nonylofenolu i 9 moli tlenu etylenu.

Poszczególne kawałki tkaniny bada się następnie na ognioodporność (próba pionowa DIN 53 900). Wyniki badań zestawiono w tablicy II.

Tablica II.

Stopień utrwalenia	Tkanina nieobrabiata	Tkanina poliestrowo-bawełniana	
		50 : 50 67%	67 : 33 67%
Ognioodporność:		długość wypalania w cm	
przed płukaniem końcowym	pali się	11,5	11,5
po końcowym płukaniu	pali się	10	11

Przykład XXI. Niebarwioną tkaninę poliestrowo-bawełnianą 50 : 50 względnie 67 : 33 napawa się kąpielą zawierającą w 1 litrze 468 g produktu z przykładu XI, 85 g dwumetylolomelaminy i 0,25 g produktu kondensacji 1 mola p-III-rzęd.-nonylofenolu i 9 moli tlenu etylenu. W ten sposób kąpiel zawiera 67 g/l fosforu i 35 g/l azotu, zaś wartość pH kąpeli (ustalona wodorotlenkiem sodowym) wynosi 5,5. Wchłonięcie kąpeli wynosi 80%. Następnie suszy się w temperaturze około 80°C i utrwała w ciągu 5 minut w temperaturze 150°C.

Poszczególne kawałki tkaniny bada się następnie na ognioodporność (próba pionowa DIN 53900). Wyniki badań zestawiono w tablicy III.

Tablica III.

Pokrycie na tkaninie	Tkanina nieobrabiata	Tkanina poliestrowo-bawełniana	
		50 : 50 35,5%	67 : 33 35,5%
Ognioodporność:		długość wypalania w cm	
długość wypalania w cm	pali się	12	10,5

Przykład XXII. Niebarwioną tkaninę poliestrowo-bawełnianą 50 : 50 względnie 67 : 33 napawa się kąpielami podanymi w przytoczonej tablicy, suszy w temperaturze 80°–100°C i następnie utrzuwa w ciągu 4¹/₂ minuty w temperaturze 160°C. Tkaniny poddaje się następnie płukaniu końcowemu w ciągu 5 minut w temperaturze 60°C w kąpeli zawierającej w 1 litrze 4 g węglanu sodowego i 1 g produktu kondensacji 1 mola p-III-rzęd. nonylofenolu i 9 moli tlenu etylenu.

Część tych tkanin poddaje się 20 razy płukaniu środkiem piorącym SNV-198861—Wäsche, a część płucze się 40 razy tym środkiem (porównaj przykład XIX). Następnie poszczególne kawałki tkaniny bada się na ognioodporność (próba pionowa DIN 53906)). Wyniki tych badań zestawiono w tablicy IV.

Tablica IV

Składniki	Tkanina nieobrabiana	Tkaniny obrabiane kąpielami						
		A	B	C	D	E	F	G
Produkt według przykładu I	g/l	415	415	415	415	415	415	415
Produkt kondensacji 1/ MgCl ₂ · CH ₂ O	g/l	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
Dwumetylolomelamina	g/l	50	50	50	50	50	50	50
Eter pięciometylowy sześciometylolomelaminy	g/l	85					20	
Dwumetylo-4-hydroksy- propylenomocznik	g/l		220					
Propylenomocznik	g/l			440				
Metylowany uron	g/l				400			
Melamina	g/l						400	
Wartość pH kąpeli ustalona za pomocą NaOH na							33	53
		5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5
Ognioodporność		Długość wypalenia w cm						
Tkanina poliestrowo-bawełniana 50 : 50								
po płukaniu końcowym	pali się	8,5	10,5	10	9,5	12	8,5	9
po 20 płukaniach SNV—198861	pali się	8	11	8,5	7,5	8	9	8
po 40 płukaniach SNV—198861	pali się	10,5	—	—	—	9	10	8
Tkanina poliestrowo-bawełniana 67 : 33								
po płukaniu końcowym	pali się	11	12	—	9,5	9,5	9	10,5
po 20 płukaniach SNV—198861	pali się	9	11	—	9	9	9	8
po 40 płukaniach SNV—198861	pali się	9 9,5	—	—	—	10	10	8

1/ produkt kondensacji 1 mola p-III-rzęd. nonylofenolu i 9 moli tlenu etylenu.

Przykład XXIII. Niebarwioną tkaninę poliestrowo-bawełnianą w stosunku 50 : 50 względnie 67 : 33 napawa się kąpielami z przytoczonej tablicy, suszy w temperaturze 80°–100°C i następnie utrzuwa w ciągu 4¹/₂ minuty w temperaturze 160°C. Potem poddaje się tkaniny płukaniu końcowemu w ciągu 5 minut w temperaturze 60°C w kąpeli zawierającej w 1 litrze 4 g węglanu sodowego i 1 g produktu kondensacji z 1 mola p-III-rzęd. nonylofenolu i 9 moli tlenu etylenu. Poszczególne kawałki tkaniny bada się na ognioodporność (próba pionowa DIN 53 906). Wyniki tego badania zestawiono w tablicy V.

Tablica V

Składniki	Tkanina nieobrabiana	Tkaniny obrabiane kąpielami						
		H	I	J	K	L	M	N
Produkt węglug przykładu IX	g/l	415	415	415	415	415	415	415
Produkt kondensacji ^{1/}	g/l	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
MgCl ₂ · CH ₂ O	g/l	50	50	50	50	50	50	50
5,5-dwumetylo-4-metoksy- propylenomocznik	g/l	535						
Dwumetylohydroksy- propylenomocznik	g/l		440					
Etylenomocznik	g/l			365				
Acetylenodwumocznik	g/l				330			
Hydroksyetylenotriazon	g/l					340		
Mocznik	g/l						150	
Dwumetylolomelanina	g/l							20
Cyjanamid	g/l							50
Wartość pH kąpeli ustalona za pomocą NaOH		5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5
Ognioodporność		Długość wypalenia w cm						
Tkanina poliestrowo-bawełniana 50 : 50	pali się		7,5	—	7,5	11	12	9
Tkanina poliestrowo-bawełniana 67 : 33	pali się		11,5	9	9	9,5	—	12

1/ Produkt kondensacji z 1 mola p-III-rzęd. nonylofenolu i 9 moli tlenku etylenu.

Przykład XXIV. Niebarwioną tkaninę poliestrowo-bawełnianą 50 : 50 względnie 67 : 33 napawa się kąpielami z przytoczonej tablicy, suszy w temperaturze 80°–100°C po czym utrwala w ciągu 4^{1/2} minuty w temperaturze 160°C. Następnie poszczególne kawałki tkaniny bada się na ognioodporność (próba pionowa DIN 53906). Wyniki badania zestawiono w tablicy VI.

Tablica VI

Składniki	Tkanina nieobrabiana	Tkanina obrabiana kąpielami					
		O	P	O	R	S	T
Produkt z przykładu IX	g/l	415	415	415	415	415	415
Produkt kondensacji ^{1/}	g/l	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
MgCl ₂ · CH ₂ O	g/l	50	50	50	50	50	50
Węglan dwumetyloleotylenu	g/l	530					
Metyloakryloamid	g/l		504				
Dwumetyloakryloamid	g/l			327			
Dwumetylolomelanina	g/l				20	20	20
Ammelina	g/l				42		
Glioksalmonorein	g/l					104	
Cyjanamid	g/l						50
Wartość pH kąpeli ustalona za pomocą NaOH		5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5
Ognioodporność		Długość wypalenia w cm					
Tkanina poliestrowo-bawełniana 50 : 50		11	10,5	10,5	10,5	10	10,5
Tkanina poliestrowo-bawełniana 67 : 33		—	9	9	—	—	10,5

1/ produkt kondensacji z 1 mola p-III-rzęd. nonylofenolu i 9 moli tlenku etylenu.

Przykład XXV. Merceryzowaną, wybieloną tkaninę bawełnianą napawa się kąpielą zawierającą 195 g/l produktu według przykładu IX, 116 g/l dwumetylolomelaminy i 2 g produktu kondensacji z 1 mola p-III-rzęd.nonylofenolu i 9 moli tlenu etylenu (co stanowi 35 g/l fosforu i 48 g/l azotu). Wchłonięcie kąpeli wynosi 80%. Następnie suszy się w temperaturze 80°C i utrzuwa w ciągu 5 minut w temperaturze 150°C. Potem gotuje się tkaninę w ciągu 5 minut w kąpeli zawierającej w 1 litrze 4 g węglanu sodowego i 1 g produktu kondensacji z 1 mola p-III-rzęd.nonylofenolu i 9 moli tlenu etylenu, a następnie płucze i suszy.

Część tej tkaniny poddaje się 65-krotnemu płukaniu maszynowemu według SNV 198861 w temperaturze 95°C (porównaj przykład XIX). Następnie poszczególne kawałki tkaniny bada się na ognioodporność (próba pionowa DIN 53906). Wyniki badania zestawiono w tablicy VII.

Tablica VII

Pokrycie na tkaninie po płukaniu końcowym	13,5%	
Stopień utrwalenia	61%	
	Tkanina obrabiana	Tkanina nieobrobiana
Ognioodporność		
po płukaniu końcowym		
czas palenia się sek.	0	pali się
długość wypalenia cm.	8	
po 65 płukaniach — SNV—198861:		
czas palenia się sek.	0	pali się
długość wypalenia cm.	8	
Dotyk: trochę sztywniejsza niż nieobrobiona.		

Przykład XXVI. Niebarwioną tkaninę z poliestru i lnu 50 : 50 lub tkaninę z poliestru i regenerowanej celulozy 67 : 33 napawa się kąpielą zawierającą 590 g/l produktu według przykładu IX, 85 g/l dwumetylolomelaminy i 2 g produktu kondensacji 1 mola p-III-rzęd.nonylofenolu i 9 moli tlenu etylenu (co stanowi 67 g/l fosforu i 35 g/l azotu).

Wchłonięcie kąpeli wynosi 80% i 100%. Następnie suszy się w temperaturze 80°C i utrzuwa w ciągu 4 1/2 minuty w temperaturze 160°C. Potem gotuje się tkaninę w ciągu 5 minut w kąpeli zawierającej w 1 litrze 4 g węglanu sodowego i 0,25 produktu kondensacji 1 mola p-III-rzęd.nonylofenolu i 9 moli tlenu etylenu, po czym płucze ją i suszy.

Część tej tkaniny poddaje się jeszcze 5 razy płukaniu maszynowemu w temperaturze 40°C według SNV 198861 (porównaj przykład XIX).

Poszczególne kawałki tkaniny bada się następnie na ognioodporność (próba pionowa DIN 53906). Wyniki tych badań zestawiono w tablicy VIII

Tablica VIII

	Tkanina poliester-len 50 : 50		Tkanina poliester-regenerowana celuloza 67 : 33	
	obrobiona	nieobrobiona	obrobiona	nieobrobiona
Pokrycie na tkaninie				
po płukaniu końcowym	18,2%	—	22,8%	—
Stopień utrwalenia	67%	—	67%	—
Ognioodporność				
po płukaniu końcowym				
czas palenia się sek.	0	pali się	0	pali się
długość wypalenia cm.	10,5		9	
po 5 płukaniach — SNV 198861				
czas palenia się sek.	0	pali się	0	pali się
długość wypalenia cm.	10		9	

Przykład XXVII. Tkaninę — wełnianą gabardynę napawa się kąpielą zawierającą 590 g/l produktu według przykładu IX, 85 g/l dwumetylolomelaminy i 1 g produktu kondensacji 1 mola p-III-rzęd.nonylofenolu

i 9 moli tlenku etylenu (co stanowi 67 g/l fosforu i 35 g/l azotu). Wchłonięcie kąpieli wynosi 80%. Następnie suszy się w temperaturze 80°C i utrwala w ciągu 4 1/2 minuty w temperaturze 160°C. Potem gotuje się tkaninę w ciągu 5 minut w kąpielu zawierającej w 1 litrze 4 g węglanu sodowego i 0,25 g produktu kondensacji 1 mola p-III-rzęd.nonylofenolu i 9 moli tlenku etylenu, następnie płucze ją i suszy.

Część tej tkaniny poddaje się jeszcze 5-, 10- i 40-krotnemu płukaniu maszynowemu w temperaturze 40°C według SNV 198861 (porównaj przykład XIX).

Następnie bada się poszczególne kawałki tkaniny na ognioodporność (próba pionowa DIN 53906). Wyniki tego badania zestawiono w tablicy IX.

Tablica IX

Pokrycie na tkaninie		
po płukaniu końcowym		14%
Stopień utrwalaenia		67%
Ognioodporność	Tkanina obrobiona	Tkanina nieobrobiona
Po obróbce końcowej:		
czas palenia się sek.	0	pali się
długość wypalenia cm.	7	pali się
po 5-krotnym płukaniu — SNV—198861		
czas palenia się sek.	0	pali się
długość wypalenia cm.	3	pali się
po 10-krotnym płukaniu — SNV—198861		
czas palenia się sek.	0	pali się
długość wypalenia cm.	3,5	pali się
po 40-krotnym płukaniu — SNV—198861		
czas palenia się sek.	0	pali się
długość wypalenia cm.	3	pali się

Przykład XXVIII. Kozuch barani i skórę króliczą spryskuje się kąpielą o następującym składzie:

590 g/l produktu według przykładu IX

85 g/l dwumetylolomelaminy

2 g/l produktu kondensacji 1 mola p-III-rzęd.nonylofenolu i 9 moli tlenku etylenu.

W ten sposób kąpiel zawiera 67 g/l fosforu i 35 g/l azotu. Po opryskaniu suszy się w temperaturze 80°C. Pokrycie po wysuszeniu wynosi po około 10%.

Przy badaniu zabezpieczenia przed ogniem według normy DIN 53906, z czasem zapłonu 4 sekundy, próbki wykończone nie palą się, podczas gdy futro względnie skórka bez wykończenia natychmiast się przepala.

Przykład XXIX. Gonty drewniane (jodła) o grubości 2 m umieszcza się na okres 5 minut względnie 15 minut w kąpielu o następującym składzie:

590 g/l produktu według przykładu IX

85 g/l dwumetylolomelaminy

2 g/l produktu kondensacji 1 mola p-III-rzęd.nonylofenoli i 9 moli tlenku etylenu.

Kąpiel zawiera zatem 67 g/l fosforu i 35 g/l azotu. Po ścieknięciu kąpieli suszy się w temperaturze 80°C. Pokrycie wynosi 24% względnie 30%.

Badanie zabezpieczenia przed ogniem według normy DIN 53906 daje następujące wyniki

	Czas zanurzenia		Gonty nieobrabiane
	5 minut	15 minut	
Czas palenia się sek.	10	0	palą się
Długość wypalenia cm.	6	5	palą się

Przykład XXX. Bezpopiołową bibułę filtracyjną (70 g/m²) napawa się następującą kąpielą.

590 g/l produktu według przykładu IX

85 g/l dwumetylolomelaminy

2 g/l produktu kondensacji 1 mola p-III-rzęd.nonylofenolu i 9 moli tlenku etylenu.

Kąpiel zawiera w ten sposób 67 g/l fosforu i 35 g/l azotu. Wchłonięcie kąpeli wynosi 105%. Suszy się w temperaturze 80°C. Pokrycie wynosi 55%.

Badanie zabezpieczenia przed ogniem według normy DIN 53 906 daje czas palenia się 0 sekund i długość wypalenia — 6 cm., podczas gdy nieobrobioną bibułka filtracyjna spala się.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania produktów polikondensacji związków hydroksymetylofosfoniowych, z n a m i e n n y t y m, że co najmniej jedną bezwodną sól tetrakis-/hydroksymetylo/-fosfoniową lub bezwodny wodorotlenek tetrakis-/hydroksymetylo/-fosfoniowy kondensuje się w środowisku bezwodnym, ewentualnie przy zastosowaniu katalizatora kwasowego i ewentualnie w obecności co najmniej jednego obojętnego organicznego rozpuszczalnika, w temperaturze 100°–150°C, przy czym kondensację prowadzi się do czasu, aż z 1 mola wprowadzonego związku fosfoniowego wydzieli się 0,5–1,5 mola wody, i ewentualnie co najmniej częściowo eteryfikuje się wolne grupy hydroksylowe co najmniej jednym alkanolem o 1–4 atomach węgla.

2. Sposób według zastr. 1, z n a m i e n n y t y m, że kondensację prowadzi się w temperaturze 120°–150°C.

3. Sposób według zastr. 1, z n a m i e n n y t y m, że kondensację prowadzi się w obecności co najmniej jednego, obojętnego, aromatycznego węglowodoru jako rozpuszczalnika.

4. Sposób według zastr. 3, z n a m i e n n y t y m, że jako rozpuszczalnik stosuje się ksylen.

5. Sposób według zastr. 1–6, z n a m i e n n y t y m, że kondensację prowadzi się w temperaturze 125°–140°C.

6. Sposób według zastr. 5, z n a m i e n n y t y m, że kondensację prowadzi się w temperaturze około 135°C.

7. Sposób według zastr. 1, z n a m i e n n y t y m, że kondensację prowadzi się do czasu, aż z 1 mola wprowadzonego związku fosfoniowego wydzieli się około 0,7–1,2 mola wody.

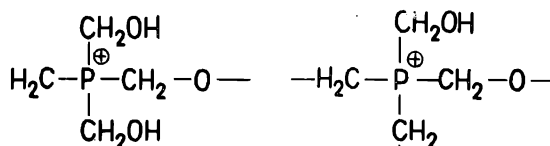
8. Sposób według zastr. 2, z n a m i e n n y t y m, że kondensuje się sól tetrakis-/hydroksymetylo/-fosfoniową.

9. Sposób według zastr. 8, z n a m i e n n y t y m, że kondensuje się halogenek tetrakis-/hydroksymetylo/-fosfoniowy.

10. Sposób według zastr. 9, z n a m i e n n y t y m, że kondensuje się chlorek tetrakis-/hydroksymetylo/-fosfoniowy.

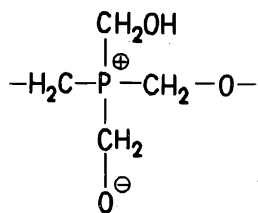
11. Sposób według zastr. 1, z n a m i e n n y t y m, że po zakończonej reakcji sole produktu kondensacji przeprowadza się w odpowiednie wodorotlenki.

12. Sposób według zastr. 11, z n a m i e n n y t y m, że sole przeprowadza się w odpowiednie wodorotlenki przy dodawaniu silnej zasady.

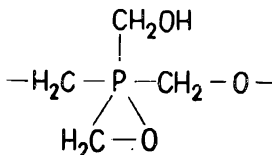


Wzór 1

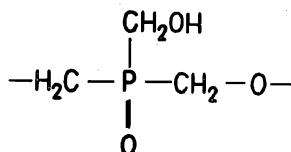
Wzór 2



Wzór 3



Wzór 4



Wzór 5