



¹⁰A **Terinzagelegging** ¹¹ **8001750**

Nederland

¹⁹ NL

- ⁵⁴ **Waterige middelen, vrij van polyvinylchloride, om mengvoorwerpen uit polyester en cellulose vlamremmend te appreteren en tegelijk bestand te maken tegen waterdruk, alsmede de toepassing van dergelijke middelen.**
- ⁵¹ Int.Cl³: D06M13/08, C09K3/28, D06M11/10.
- ⁷¹ Aanvrager: Chemische Fabrik Pfersee G.m.b.H. te Augsburg, Bondsrepubliek Duitsland.
- ⁷⁴ Gem.: Ir. H.M. Urbanus c.s.
Vereenigde Octrooibureaux
Nieuwe Parklaan 107
2587 BP 's-Gravenhage.

- ²¹ Aanvraag Nr. 8001750.
- ²² Ingediend 25 maart 1980.
- ³² Voorrang vanaf 12 mei 1979.
- ³³ Land van voorrang: Bondsrepubliek Duitsland (DE).
- ³¹ Nummer van de voorrangsaanvraag: P 2919294 .
- ²³ --
- ⁶¹ --
- ⁶² --

- ⁴³ Ter inzage gelegd 14 november 1980.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Waterige middelen, vrij van polyvinylchloride, om mengvoorwerpen uit polyester en cellulose vlamremmend te appreteren en tegelijk bestand te maken tegen waterdruk, alsmede de toepassing van dergelijke middelen.

Werkwijzen om cellulosemateriaal door middel van één of meerdere baden vlamremmend te appreteren en bestand te maken tegen waterdruk door het daarop aanbrengen van halogeenleverende verbindingen, zoals chloorhoudende paraffinen, chloorrubber, polyvinylchloride en -bromide, in combinatie met antimoontrioxyde, zijn sinds lang bekend. In het algemeen wordt daarbij aldus gewerkt, dat het te appreteren materiaal door de behandelingsbaden wordt gevoerd, waarbij na drogen een gewichtstoename van 40 - 75 gew.% wordt verkregen. Op de verhouding chloor/antimoontrioxyde wordt bij de bekende werkwijzen niet bijzonder gelet. Volgens de stand van de techniek bevatten de baden naast het systeem chloorleverende verbinding/ Sb_2O_3 dikwijls nog middelen om de bestandheid tegen gloeien te verbeteren en/of middelen om verrotting tegen te gaan, waarbij het evenwel ook mogelijk is deze stoffen aan te brengen door middel van een vóór- of nabehandelingsbad. Het aanbrengen van de middelen geschiedt op verschillende wijzen. Een gangbare werkwijze is de z.g. tweebadswerkwijze (werkwijze met nabeitsen), waarbij de textielmaterialen met alkalische, zeephoudende baden worden gedrenkt, vervolgens worden tussengedroogd en daarna met een metaalzoutoplossing worden behandeld onder vorming van de onoplosbare metaalzeep. Daarnaast zijn evenwel ook alkalische of zure éénbadswerkwijzen bekend, waarbij de nabeitsing achterwege blijft en de gebruikte emulgator een betere bestandheid tegen waterdruk bewerkstelligt. Dergelijke werkwijzen zijn bekend uit het Britse octrooischrift 784.171. Daarbij wordt geïmpregneerd met zure behandelingsbaden, die naast stabilisatoren en eventueel middelen ter verbetering van de bestandheid tegen gloeien en middelen met een conserverende werking, waterafstotend werkende chloorleverende verbindingen, zoals nagechloreerd poly-

vinylchloride, chloorrubber of chloorhoudende paraffine, en als component die beschermd tegen ontvlammen, in het bijzonder antimoontrioxyde bevatten, en vervolgens gedroogd. Bij deze bekende werkwijzen is er een groterhoeveelheid Sb_2O_3 aanwezig dan chloor.

- 5 Er is gebleken dat dergelijke werkwijzen niet geschikt zijn voor het appreteren van gebruikelijke mengvoorwerpen uit polyester en cellulose.

- Daarnaast zijn uit de literatuur (zie b.v. Chwala/Anger, "Handbuch der Textilhilfsmittel", 2de editie, 1977, 10 Verlag Chemie, Weinheim - New York, blz. 794 - 795; en R.B. Leblanc "American Dyestuff Reporter", 1968, nr. 27, blz. 35 - 38, vooral tabel I, blz. 36) vlamremmende middelen bekend, die uit organisch milieu worden aangebracht en waarin, naast de gebruikelijke bestanddelen, de chloorleverende verbindingen in zo- 15 danige hoeveelheden worden toegepast, dat de verhouding van chloor tot antimoontrioxyde ca 1,4 : 1 bedraagt. Deze grote hoeveelheid chloorleverende verbinding is daarbij blijkbaar noodzakelijk om de homogene verdeling van het antimoontrioxyde mogelijk te maken. Een overbrenging op een waterig systeem stond niet ter discussie. 20 De hoeveelheid chloorhoudend produkt dient nl. zo laag mogelijk te worden gehouden, teneinde nadelen op de greep en vermindering van de scheursterkte door afsplitsing van een grote hoeveelheid HCl te vermijden (zie het Britse octrooischrift 784.171). Bovendien vertoont de appretuurbehandeling uit organisch milieu de bekende, 25 in het bijzonder ecologische nadelen.

- Men heeft derhalve reeds eerder geprobeerd deze vlamremmende appreteerbehandeling uit te voeren uit waterig milieu. In het Amerikaanse octrooischrift 3.014.000 worden waterige dispersies beschreven, die, berekend op het vaste-stofgehalte, 10 - 20% 30 Sb_2O_3 en 30 - 50% weekmaker en voor de rest polyvinylchloride en soortgelijke polymeren bevatten, waarbij naast chloorvrije ook chloorhoudende weekmakers worden gebruikt, zodat het chloorgehalte van het mengsel ten minste 15% bedraagt. Als chloorleverende verbindingen worden in sterk overwegende mate polyvinylchloride

en soortgelijke polymeren in latexvorm gebruikt. Dergelijke producten zijn onstabiel. Bovendien hebben deze stoffen aparte weekmakers nodig. Ook is de bestandheid tegen de invloed van het weer een probleem en tenslotte treedt een verharding van de greep op.

- 5 Deze bekende dispersies zijn derhalve slechts geschikt voor het vlamremmend appreteren van ten minste in hoofdzaak cellulosevezels bevattende lichte materialen. De behandeling van voorwerpen uit polyester en cellulose, teneinde deze tegelijk vlamremmend en bestand tegen waterdruk te maken, is uit deze stand van de techniek
10 niet te ontnemen.

- Tenslotte zijn uit het Franse octrooischrift 1.138.514 nog poedervormige, tegen vlammen beschermende middelen uit 50 - 80% chloorrubber en 20 - 50% Sb_2O_3 bekend, die worden verkregen door het mengsel voorzichtig te drogen. Deze bekende
15 middelen worden onder toevoeging van alginaten opgelost in gedestilleerd water en worden gebruikt om onder andere synthetische harsen vlamremmend te maken. Het vlamremmend appreteren van textielmaterialen, in het bijzonder van mengweefsels uit polyester en katoen, kon uit deze stand van de techniek niet worden afgeleid. Ook
20 wordt in deze literatuurplaats niet gesproken over bestand maken tegen waterdruk. Derhalve kunnen middelen om mengvoorwerpen uit polyester en cellulose vlamremmend te appreteren en tevens bestand te maken tegen waterdruk niet zonder meer uit deze werkwijze worden afgeleid.

- 25 Zoals dit korte overzicht toont, is het probleem om cellulosetextielmateriaal vlamremmend te appreteren en bestand te maken tegen waterdruk sinds lang opgelost. Deze bekende werkwijzen blijven evenwel in gebreke bij het appreteren van textielmaterialen die zijn samengesteld uit cellulose- en polyestervezels, daar vanwege de aanwezige polyester slechts een onvoldoende
30 vlamremmende werking wordt bereikt, die vooral in het geheel niet voldoet aan het vereiste permanente karakter daarvan, zoals de bestandheid tegen de invloed van het weer en de wasvastheid.

De uitvinding heeft betrekking op waterige midde-

len, vrij van polyvinylchloride, voor het vlamremmend appreteren en bestand maken tegen waterdruk van mengvoorwerpen uit polyester en cellulose, welke middelen behalve de gebruikelijke en bekende bestanddelen van dergelijke middelen, chloorleverende verbindingen en antimoontrioxys in zodanige hoeveelheden bevatten, dat de
 5 verhouding van chloor tot Sb_2O_3 1,2 : 1 - 1,8 : 1 bedraagt.

Bovendien heeft de uitvinding betrekking op de toepassing van dergelijke middelen voor het vlamremmend appreteren en bestand maken tegen waterdruk van mengvoorwerpen uit polyester en cellulose, waarbij het appreteren op bekende wijze zuur
 10 of alkalisch wordt uitgevoerd en een vaste-stofafzetting van 40 - 75 gew.% en een chloorafzetting van ten minste 6 gew.%, berekend op het droge behandelde weefsel oplevert.

Als chloorleverende verbindingen worden de bekende verbindingen gebruikt. Voor dit doel zijn vooral chloorhoudende paraffinen geschikt. De chloorhoudende paraffinen volgens de stand van de techniek hebben in het algemeen een chloorgehalte van 40 - 70 gew.%. Er kunnen evenwel ook andere gebruikelijke chloorleverende verbindingen, zoals chloorrubber, in de onderhavige
 20 middelen worden toegepast. De chloorhoudende paraffinen en de chloorrubber worden daarbij in het algemeen in de vorm van organische oplossingen in de onderhavige middelen verwerkt. De hoeveelheid chloorleverende verbinding is afhankelijk van het chloorgehalte van de toegepaste verbinding. In het algemeen kan er echter worden vanuit gegaan, dat de onderhavige middelen ten minste
 25 15 gew.%, in het bijzonder 20 - 30 gew.%, berekend op het totale middel, aan chloorleverende verbinding bevatten.

Als antimoontrioxys (Sb_2O_3) wordt antimoontrioxys de van technische kwaliteit gebruikt. De hoeveelheid Sb_2O_3 is
 30 afhankelijk van het chloorgehalte van de chloorleverende verbinding en kan niet exact vooraf worden aangegeven. Van beslissende betekenis voor de onderhavige middelen is nl. de verhouding van chloor tot Sb_2O_3 . Deze verhouding bedraagt volgens de uitvinding 1,2 : 1 - 1,8 : 1, in het bijzonder 1,30 : 1 - 1,6 : 1. De verhou-

ding is daarbij afhankelijk van het polyestergehalte van het te appreteren textielmateriaal. Bij de voorkeursmengverhoudingen 50/50 (polyester/cellulose) wordt bij voorkeur een verhouding van chloor tot Sb_2O_3 van 1,30 : 1 - 1,6 : 1 gekozen, terwijl bij meng-
 5 voorwerpen met een overwegende hoeveelheid polyester bij voorkeur een grotere hoeveelheid chloorleverende verbinding wordt gekozen, zodat een verhouding tot 1,8 : 1 wordt verkregen.

De toevoegprodukten zijn eveneens sinds lang bekend en behoeven geen bijzondere nadere toelichting. Volledigheids-
 10 halve kunnen bij wijze van voorbeeld middelen ter verbetering van de bestandheid tegen gloeien, zoals zinkboraat, dicyaandiamide of boorzuur en broomverbindingen, zoals decabroomdifenylloxyde of octabroomdifenyl, middelen om verrotting tegen te gaan, zoals penta-chloorfenolesters, Cu-verbindingen of dihydroxydifenylmethaanver-
 15 bindingen of middelen ter versnelling van de penetratie, zoals lagere alcoholen of mengsels daarvan worden genoemd. Daarnaast worden van geval tot geval voor de bereiding van waterige emulsies eveneens bekende stoffen, zoals ureum of hoogmoleculaire ethyleen-oxydeadducten ter beïnvloeding van de viscositeit gebruikt. Deze
 20 stoffen worden in de bekende hoeveelheden in de onderhavige middelen verwerkt.

Bijzondere aandacht verdienen de te gebruiken emulgatoren. In het algemeen kan worden gesteld, dat alle bekende stoffen welke de hydrofobe werking van de onderhavige middelen
 25 niet storen voor dit doel geschikt zijn. Als voorbeelden kunnen de bekende natuurstoffen, zoals alginaten, caseïne, lijmsorten en cellulosederivaten worden genoemd. Daarnaast worden, afhankelijk van de pH-waarde, de bekende alkali-, amine- of metaalzepen als emulgatoren gebruikt. Ook bekende synthetische produkten komen
 30 evenwel in aanmerking. Hoogmoleculaire zouten van polyacrylzuur resp. polymethacrylzuur resp. copolymeren daarvan en condensatieprodukten als
 beschreven in de Amerikaanse octrooischriften 3.320.197 en 3.729.437, kunnen als voorbeelden daarvan worden genoemd. Deze emulgatoren worden, berekend op de vaste stof, toegepast in hoeveelheden van 0,5 -

10 gew.%, berekend op de in water onoplosbare stof.

De keuze van de emulgator wordt daarbij op beslissende wijze beïnvloed door de nagestreefde pH-waarde van het eindprodukt. Voor de zure middelen, waarvan de uiteindelijke pH-
5 waarde tussen ca 5 en 6,8 is gelegen, zijn vooral de genoemde condensatieprodukten, eventueel samen met de bekende natuurstoffen, maar ook Al- en Zr-zepen geschikt, daar bij deze wijze van werken een nabeitsbehandeling wegvalt en zodoende door de als emulgatoren gebruikte produkten een voor praktisch gebruik geschikte bestandheid tegen waterdruk wordt bereikt.
10

Voor alkalische produkten, dus produkten die een uiteindelijke pH-waarde van 7,5 - 9 bezitten, worden liefst de ammoniumzouten van polyacrylzuur resp. van polymethacrylzuur resp. copolymeren daarvan gebruikt. De hierboven genoemde emulgatoren
15 hebben het voordeel, dat zij de werking van de middelen om de bestandheid tegen waterdruk te veroorzaken niet beïnvloeden, dus een behandeling met slechts één bad mogelijk maken. Daarnaast is voor alkalische produkten ook caseïne als emulgator geschikt. De overige emulgatoren resp. stabilisatoren kunnen onafhankelijk van
20 de pH-waarde van de onderhavige middelen worden toegepast, maar worden in het algemeen slechts samen met de hierboven genoemde emulgatoren of in de klassieke werkwijze met twee baden toegepast, omdat bij gebruik van alleen maar dergelijke middelen de bestandheid tegen waterdruk en vooral het permanente karakter daarvan on-
25 beyredigend is.

De bereiding van de onderhavige middelen geschiedt op bekende wijze. In het algemeen worden de chloorleverende verbindingen opgelost in een in water onoplosbaar oplosmiddel, b.v. perchlooretheen, toluëen, terpeenalcoholen en analoge
30 oplosmiddelen, bij voorkeur evenwel in mengsels van deze oplosmiddelen, en worden vervolgens langzaam water en tegelijk of daarna de emulgator onder roeren toegevoegd. Uiteraard is het ook mogelijk uit te gaan van de waterige fase en het in water onoplosbare mengsel daarin te verwerken. Vervolgens wordt, voorzover nodig,

de pH-waarde op gebruikelijke wijze gecorrigeerd, dus zwak zuur of bij voorkeur zwak alkalisch gemaakt en wordt, na toevoeging van het Sb_2O_3 en van de overige bekende toevoegstoffen, onder krachtig roeren de gereede emulsie bereid met behulp van een colloïdmo-
 5 len of andere homogenisatoren. De onderhavige middelen worden verkregen als 40 - 70 gew.-%'s, in het bijzonder als meer dan 50 gew.-%'s dispersies en worden in het algemeen direct in deze vorm toegepast.

De toepassing van de onderhavige middelen wordt,
 10 zoals eerder reeds is aangegeven, op verschillende wijze uitgevoerd, afhankelijk van het feit of wordt uitgegaan van alkalische of van zure produkten.

Bij de klassieke tweebadswerkwijze wordt het onderhavige alkalische middel, waarbij als emulgatoren onder andere
 15 lijmsorten of cellulosederivaten, maar bij voorkeur gebruikelijke zepen worden toegepast, eerst aangebracht op de waar, waarbij ter verkrijging van de nodige aan te brengen hoeveelheid eventueel meerdere passages, soms met tussendroging, eventueel tot een restvochtgehalte van 10 - 30%, nodig zijn. Deze produkten bevatten
 20 daarbij noodzakelijk een gebruikelijke alkali- of aminezeep. Na de laatste passage wordt tussengedroogd. Vervolgens wordt met een tweede bad een aangezuurde zirkoon- of aluminiumzoutoplossing, in het bijzonder aluminiumtriformiaat of -triacetaat, op het weefsel aangebracht, waarbij de onoplosbare metaalzepen worden gevormd,
 25 die de gelijktijdige bestandheid tegen waterdruk teweegbrengen. Tenslotte wordt gedroogd.

Wordt bij gebruik van deze emulgatoren slechts met één bad gewerkt, nl. niet nagebeitst met metaalzoutoplossing, dan voldoen de bestandheid tegen waterdruk en het permanent blij-
 30 ven onder de inwerking van het weer niet aan de in de praktijk gestelde eisen.

Zonder nabeitsen kunnen die onderhavige alkalische middelen worden toegepast, welke emulgatoren van het type polymethacrylzuur- resp. polyacrylzuurzouten bevatten. De toepas-

sing van deze produkten geschiedt door eenvoudig foulardereren. Wanneer bij slechts één passage de nodige afzetting aan droge stof van 40, ten hoogste 75, en in het bijzonder van 40 - 65 gew.%, betrokken op het gewicht van de waar, niet wordt bereikt, dan kan nogmaals worden gefoulardeerd. Tenslotte wordt bij ongeveer 100 - 130°C gedroogd. Uiteraard kan tussen de verschillende passages ook worden tussengedroogd. De afgezette hoeveelheid droge stof is daarbij, benevens van het chloorgehalte van de middelen, vooral afhankelijk van het aantal m² gewicht van de waar. Aldus is bij lichtere voorwerpen in het algemeen een grotere procentuele afgezette hoeveelheid droge stof nodig dan bij zwaardere weefsels.

Voor het verkrijgen van een optimale bestandheid tegen waterdruk en vooral voor het permanente karakter daarvan is van geval tot geval een nabehandeling nuttig. De nabehandeling kan zowel in aanmerking komen bij de alkalische behandeling met slechts één bad alsook bij de tweebadswerkwijze. Als nabehandelmiddel gaat met het oog op een optimale vlamremmende werking en een optimale bestandheid tegen de invloed van het weer, de voorkeur uit naar baden die, voorzover mogelijk, geen brandbare bestanddelen bevatten, maar zich in dit opzicht neutraal gedragen of zelfs de vlamremmende werking nog verder verbeteren.

Voorbeelden daarvan zijn emulsies van bekende fluorkoolstofprodukten, dispersies van chloorrubber, maar ook dispersies van polyvinylchloride en nagechloreerd polyvinylchloride, waarbij met voordeel met de genoemde condensatieprodukten (zuur) wordt geëmulgeerd, alsmede de bekende metaalzouthoudende paraffine-emulsies. De nabehandelingsprodukten worden op bekende wijze aangebracht, maar kunnen in het geval van appreteren met twee baden ook aan het tweede bad (nabeitsbad) worden toegevoegd. Door deze nabehandeling kan de greep van de te behandelen waren afhankelijk van de toegepaste nabehandelingsmiddelen worden gevarieerd.

De zure aanbrenging wordt in het algemeen zonder nabeitsen uitgevoerd. Worden evenwel zuur ingestelde produkten

gebruikt, dan zijn weliswaar de vlamremming en de bestandheid tegen waterdruk goed, maar bestaat het gevaar voor een verminderde penetratie bij de eventueel noodzakelijke tweede passage. Ook dit nadeel kan echter door tussendroging tot een restvochtgehalte van ca 10 - 30% worden verminderd. Dit nadeel kan volledig worden uitgeschakeld door de dompelrakelwerkwijze, waarbij de waar door het onderhavige zure middel wordt gevoerd en aan het einde aan beide zijden wordt afgerakeld, waarbij de nodige badopname van ca 80 - 130% (afgezette hoeveelheid droge stof 40 - 75 gew.%) in een enkele passage kan worden aangebracht. Vervolgens wordt bij een temperatuur van ten hoogste 140°C gedroogd en gecondenseerd. Ook in dit geval is een nabehandeling alleszins mogelijk.

Bij het appreteren dient er steeds te worden op gelet, dat de door de chloorleverende verbinding op het weefsel aangebrachte hoeveelheid chloor ten minste 6 gew.% bedraagt, berekend op het gewicht van de geappreterde droge waar. Met een grotere hoeveelheid polyester in het mengsel dient ook de op het behandelde materiaal afgezette hoeveelheid chloor toe te nemen. De bovengrens van de hoeveelheid chloorleverende verbinding wordt daarbij bepaald door de gewoonlijk ongewenste gewichtstoename, de toenemende verandering van de greep en het optische uiterlijk van de geappreterde waar, en is gelegen bij ongeveer 18 gew.% chloor, berekend op de droge, geappreterde waar. Bij voorkeur bedraagt de hoeveelheid chloor 7,5 - 13 gew.%.

De onderhavige middelen zijn geschikt voor het gelijktijdig vlamremmend appreteren en bestand maken tegen waterdruk van mengvoorwerpen uit polyester en cellulose. Daarbij kunnen voorwerpen met alle gebruikelijke mengverhoudingen worden geappreterd. Als cellulosemateriaal komen jute, linnen, maar ook vezels van geregenereerde cellulose in aanmerking. Liefst worden mengvoorwerpen, in het bijzonder mengweefsels uit katoen en polyester 50 : 50 geappreterd. Er kunnen evenwel ook mengweefsels met 20% polyester en 80% katoen en mengweefsels met 65% polyester met succes volgens de uitvinding worden behandeld. De aard van de

weefsels speelt daarbij in zover een rol, dat kerngesponnen voorwerpen moeilijker te appreteren zijn dan innig met elkaar gemengde vezels, maar toch kan volgens de uitvinding ook het appreteren van kerngesponnen voorwerpen op uitstekende wijze worden uitgevoerd. Door het appreteren blijft het karakter van de voorwerpen (uiterlijk, greep) binnen de in de praktijk gebruikelijke eisen behouden.

De voordelen van de onderhavige middelen en van de toepassing daarvan voor het vlamremmend appreteren en bestand maken tegen waterdruk van in het bijzonder mengweefsels uit polyester en katoen zijn hierin gelegen, dat het daardoor voor het eerst gelukt een permanente appretuur uit waterig milieu uit te voeren bij dergelijke voorwerpen. Tot dusver was het niet mogelijk dergelijke mengvoorwerpen op deze wijze te appreteren. Verrassenderwijze gelukt dit evenwel, wanneer waterige dispersies worden gebruikt, waarbij bepaalde verhoudingen van chloor in de chloorleverende verbinding tot Sb_2O_3 in acht worden genomen en een chloorafzetting van ten minste 6 gew.%, berekend op het geappreterde droge weefsel, wordt bewerkstelligd. De literatuur heeft daarvoor geen aanwijzing gegeven.

De uitvinding wordt nader toegelicht aan de hand van de volgende voorbeelden.

Voorbeeld I

125 kg Perchlooretheen en 33 kg tolueen werden aangebracht in een ketel met ankerroerwerk en oplosschijf en vervolgens werd 48 kg chloorrubber (67 gew.% chloor, maximaal 8% tetrachloorkoolstof) onder roeren toegevoegd en koud opgelost. Daarna werd 35 kg terpeenalcohol van technische kwaliteit (kooktraject $180 - 240^\circ\text{C}$; dichtheid bij 20°C 0,916 - 0,935) onder roeren toegevoegd en werd langzaam verwarmd. Vervolgens werden 433 kg in de warme ruimte vloeibaar gemaakte chloorparaffine 70 (70 gew.% chloor) en 218 kg chloorparaffine 40 (ca 42 gew.% chloor) toegevoegd en werd bij een temperatuur van $60 - 70^\circ\text{C}$ zolang geroerd, tot een homogene oplossing was verkregen. Daarna werd 750 l water

onder roeren toegevoegd en werd de temperatuur ingesteld op 50 -
 60°C. Nadat deze temperatuur was bereikt, werden 93 kg boorzuur,
 48 kg poedervormig copolymeer van methacrylzuur en styreen (ont-
 ledingstemperatuur boven 250°C; schudgewicht ca 555 kg/m³; verhou-
 ding methacrylzuur tot styreen 2 : 1) en 90 kg 25%'s ammoniak van
 5 technische kwaliteit toegevoegd en werd zolang met de beide ge-
 noemde roerwerken geroerd tot het produkt homogeen was. Vervolgens
 werd de koeling ingeschakeld en werd 120 kg ureum onder roeren
 toegevoegd. Bij een temperatuur van 20 - 25°C werden vervolgens
 10 290 kg antimoontrioxye, 73 kg dicyaandiamide en 70 kg water toe-
 gevoegd. De viscositeit van het produkt bedroeg 250 - 350 mPa.s.
 Eventueel kon deze door toevoeging van een verdikkingsmiddel op
 basis van polyacrylzuur-natriumzout worden ingesteld. Nadat goed
 was gemengd, werden vaten met de dispersie gevuld via een colloïd-
 15 molen met de kleinst mogelijke spleetinstelling.

Op de hierboven beschreven wijze werd een zwak
 alkalische, witte dispersie verkregen, waarbij de verhouding van
 chloor tot Sb₂O₃ 1,471 : 1 bedroeg en die uitstekend geschikt was
 om mengweefsels uit polyester en cellulose vlamremmend te apprete-
 20 ren en bestand te maken tegen waterdruk.

Voorbeeld II

Een even goede emulsie, die evenwel bovendien nog
 verrotting-tegengaande eigenschappen bezat, werd bereid doordat
 520 kg vloeibaar gemaakte chloorparaffine 70 en daarvoor slechts
 25 131 kg chloorparaffine 40 werden gebruikt en bovendien samen met
 het antimoontrioxye en het dicyaandiamide nog 90 kg 2,2'-di-
 hydroxy-5,5'-dichloordifenylmethaan werd toegevoegd. Dit middel
 volgens de uitvinding bezat een verhouding van chloor in de chloor-
 leverende verbinding tot Sb₂O₃ van 1,555 : 1.

Voorbeeld III

680 kg Perchlooretheen werd aangebracht in een
 ketel, die was voorzien van een ankerroerwerk, en 58 kg chloor-
 rubber (67 gew.% chloor; dichtheid bij 20°C ca 1,6) werd onder
 roeren toegevoerd en koud opgelost. Vervolgens werden na elkaar

360 kg vloeibaar gemaakte chloorparaffine 70 (70 gew.% chloor),
 180 kg chloorparaffine 40 (ca 42 gew.% chloor), 39 kg stearine-
 zuur en 68 kg pentachloorfenolester (ketenlengte van het vetzuur
 $C_{11}-C_{12}$) onder roeren toegevoegd en werd langzaam verwarmd. Het
 5 verkregen mengsel werd bij 60 - 70°C zo lang geroerd, tot het meng-
 sel homogeen was geworden. Vervolgens werden 200 kg water en 25 kg
 caseïne onder roeren toegevoegd en werd de temperatuur verminderd
 tot 55°C. Nadat deze temperatuur was bereikt, werden 98 kg tri-
 ethanolmaine en 25 kg beenderlijm, vooraf opgelost in 100 l wa-
 10 ter, langzaam onder roeren toegevoegd en vervolgens werden na el-
 kaar eerst 215 kg water en vervolgens 650 l water bijgevoegd.
 Dan werd de koeling ingeschakeld. Tenslotte werden 291 kg anti-
 moontrioxyde en 180 kg ureum toegevoegd. Nadat goed was vermengd,
 werd de dispersie via een colloïdmolen aangebracht in vaten.

15 Het verkregen, zwak alkalische middel was een
 witte stabiele dispersie, die een verhouding van chloor in de
 chloorleverende verbinding tot Sb_2O_3 van 1,26 : 1 bezat en goed
 geschikt was om textielmaterialen uit polyester en katoen vlam-
 remmend te appreteren en bestand te maken tegen waterdruk, waar-
 20 bij de aldus behandelde textielmaterialen tegelijk beschermd wa-
 ren tegen verrotting.

Voorbeeld IV

Een zwak zuur middel volgens de uitvinding werd
 bereid door aan 837 kg van de hieronder beschreven emulsie ach-
 25 tereenvolgens 53 kg ureum, 93 kg antimoontrioxyde en 17 kg zink-
 boraat onder roeren toe te voegen. Het mengsel werd vervolgens
 ongeveer 15 minuten verder geroerd en daarna via een colloïdmolen
 aangebracht in vaten.

De verkregen emulsie bezat een verhouding van
 30 chloor tot antimoontrioxyde van 1,43 : 1.

De hierboven gebruikte emulsie werd als volgt be-
 reid: 70 kg perchlooretheen werd aangebracht in een roerketel en
 onder roeren werd 23 kg chloorrubber (67 gew.% chloor) opgelost.

18 kg Pentachloorfenollaurinezuurester, 18 kg van de in voorbeeld I genoemde terpeenalcohol van technische kwaliteit, 280 kg chloorparaffine 40 (verwekingstemperatuur ca -30°C ; dichtheid bij 20°C ca 1,14) en 1,4 kg pentachloorfenol opgelost in 17 kg tolueen, werden vervolgens toegevoegd. Daarna werd 135 kg van de volgens voorbeeld I van het Amerikaanse octrooischrift 3.320.197 bereide condensaatoplossing door middel van een turbine toegevoegd. Vervolgens werd 30 kg van een gedurende een nacht voorgezwollen beenderlijm, die bij 50°C was opgelost in 150 l water, onder roeren toegevoegd. Daarna werd 0,60 kg johannesbroodmeel toegevoegd, dat was aangemaakt in 2 kg ethanol en bij 80°C was opgelost in 70 l water. Tenslotte werden nog 12 kg isopropanol en 8 kg isobutanol toegevoegd en werd het gehele mengsel gehomogeniseerd na krachtig roeren in een hoge-druk-emulgeermachine bij ca 200 bar en een temperatuur van $40 - 50^{\circ}\text{C}$. Er werd een dikvloeibare tot pasta-achtige emulsie verkregen met een dichtheid van ca 1,1, die meer dan 2 jaar houdbaar was.

Voorbeeld V

Voorbeeld I werd herhaald, waarbij echter slechts vloeibaar gemaakte chloorparaffine met 70 gew.% chloor (651 kg met een verwekingstemperatuur van 25°C ; dichtheid bij 20°C 1,57) werd gebruikt, zodat de verhouding van chloor in de chloorleverende verbinding tot antimoontrioxiede 1,682 : 1 bedroeg. Het verkregen middel was eveneens zeer goed geschikt om mengweefsels uit polyester en cellulose vlamremmend te appreteren en bestand te maken tegen waterdruk.

Voorbeeld VI

Een kerngesponnen tentweefsel uit polyester en katoen 50/50 (440 g/m^2) werd gefoulardeerd met het volgens voorbeeld I bereide middel (vaste-stofgehalte ca 55%), waarbij 70% behandelingsmiddel werd opgenomen. Na tussendrogen werd nogmaals gefoulardeerd, zodat de totale badopname 108% bedroeg. Vervolgens werd bij ca 120°C gedroogd. Er werd een weefsel verkregen dat een uitstekende vlamremmende werking bezat en goed bestand was tegen

waterdruk.

Wanneer het volgens voorbeeld II bereide middel op analoge wijze werd toegepast, dan was het weefsel tegelijk ook nog beschermd tegen verrotting.

5 Voorbeeld VII

Een mengweefsel uit katoen en polyester 65/35 (in-
nig mengsel met een gewicht van 280 g/m^2) werd tweemaal met tussen-
droging gefoulardeerd met het volgens voorbeeld III bereide mid-
del (vaste-stofgehalte 58%), waarbij ca 55% vaste stof op het
10 weefsel werd afgezet. Na drogen werd de bestandheid tegen water-
druk verkregen door behandeling met een oplossing, die per liter
100 g aluminiumtriformiaat, 5 cm^3 85%'s mierzuur en 50 g van een
in de handel gebruikelijke zirkoonzouthoudende paraffine-emulsie
bevatte. Na drogen verkreeg men een zeer goed vlamremmend en te-
15 gen waterdruk bestand weefsel, dat tevens bestand was tegen ver-
rotting en tegen weersinvloeden.

Voorbeeld VIII

Een mengweefsel uit polyester en katoen 50/50
(340 g/m^2) werd door het volgens voorbeeld IV bereide middel (vaste-
20 stofgehalte ca 53%) gevoerd en tenslotte aan beide zijden afgera-
keld. Daardoor werd in een enkele behandelingstrap een produkt-
afzetting van 120% bereikt, hetgeen na drogen bij 105°C en conden-
satie bij $130 - 140^\circ\text{C}$ overeenkwam met een vaste-stofafzetting van
ca 64%. Het behandelde weefsel was op uitstekende wijze vlamrem-
25 mend geappreteerd en bestand tegen waterdruk. De bestandheid tegen
gloeien was goed. Het weefsel was tevens beschermd tegen verrotting.

Voorbeeld IX

Een onbehandeld mengweefsel uit polyester en ka-
toen 50/50 (500 g/m^2) (I) en een onbehandeld kerngesponnen voor-
30 werp uit polyester en katoen 50/50 (320 g/m^2) (II) werden op de
volgende wijze vlamremmend geappreteerd en bestand gemaakt tegen
waterdruk:

Eerst werd geïmpregneerd met het volgens voorbeeld I bereide mid-
del, en wel bij het voorwerp (I) via één foulardpassage met een

badopname van 80% en bij het voorwerp (II) via 2 foulardpassages met tussendrogende en eveneens met een badopname van 80%. De tussen- en einddroogbehandelingen werden uitgevoerd bij 110°C.

Vervolgens werden de beide voorwerpen gefoulardeerd met een bad, dat per liter de hieronder genoemde stoffen bevatte:

	een in de handel gebruikelijk bevochtigingsmiddel op basis van isopropanol/isobutanol	40 cm ³
	80%'s azijnzuur	2,5 cm ³
10	een in de handel gebruikelijke 50%'s dispersie van polyvinylchloride	200 g
	metaalzouthoudende paraffine-emulsie (ca 35 gew.% vaste stof)	100 g

De badopname bedroeg 10 - 15%. Tenslotte werd wederom bij 130°C gedroogd. Het technologische onderzoek leverde de volgende resultaten op:

		Voorwerp (I)		Voorwerp (II)	
		aanvanke- lijk	24 uur be- sproeid	aanvanke- lijk	24 uur besproeid
20	bestandheid tegen waterdruk volgens DIN 53886	meer dan 98,07 mbar	96,59 mbar	72,08 mbar	77,48 mbar
	brandgedrag volgens DIN 53906				
25	aanbrandtijd (sec)	3	3	3	3
	nabrandtijd (sec)	0	2	7	16
30	nagloeitijd (sec)	0	68	26	103
	inbrandlengte (cm)	1,0	12,5	3,3	11,4
	trogproef (20 cm WK/24 uur)	dicht	dicht	dicht	dicht
35	(WK = waterkolom)				

Na 72 uur besproeien trad geen noemenswaardige verandering van de resultaten op.

Voorts werd ook voldaan aan de bestandheid tegen kunstmatige versnelde blootstelling aan weersomstandigheden, b.v.

5 200 uur op een Staub-Isenburg-apparaat.

Voorbeeld X

Een bekledingsvoorwerp uit polyester en katoen 65/35 (200 g/m^2) werd eerst met het volgens voorbeeld V bereide onderhavige middel in 2 foulard-passages met tussendrogging bij
10 110°C geappreteerd op een totale badopname van 130%, en bij ongeveer 120°C gedroogd.

Vervolgens werd dit voorwerp gefoulardeerd met een bad, dat per liter de volgende stoffen bevatte:

een in de handel gebruikelijk bevochtigingsmiddel	
15 op basis van isopropanol/isobutanol	40 cm^3
60%'s azijnzuur	4 cm^3
een in de handel gebruikelijke 50%'s dispersie	
van polyvinylacetaat	200 g

De badopname bedroeg 12%. Tenslotte werd het weefsel bij 125°C gedroogd.
20

Het aldus behandelde voorwerp bezat een uitstekende vlamremmende werking en ook de bestandheid tegen waterdruk liet niet te wensen over. De appretuur was wasvast. Zelfs na 5 gebruikelijke wasbehandelingen in een machine bij 60°C bedroegen
25 de nabrandtijd slechts ongeveer 2 seconden, de gloeitijd slechts ongeveer 14 seconden en de inbrandlengte slechts 3,9 cm (aanbrandtijd 3 seconden). Zelfs na 15 wasgangen in een machine (60°C) trad bij onderzoek volgens DIN 53906 nog geen doorbranden op, hetgeen betekent dat de vlamremmende werking behouden bleef.

30 Werkkleding uit polyester en celwol 67/33 (250 g/m^2) kon op analoge wijze worden geappreteerd, waarbij eveneens goede permanente effecten werden bereikt.

CONCLUSIES

=====

1. Waterige middelen, vrij van polyvinylchloride, om mengvoorwerpen uit polyester en cellulose vlamremmend te appreteren en bestand te maken tegen waterdruk, met het kenmerk, dat genoemde middelen, naast de gebruikelijke en bekende bestanddelen van dergelijke middelen, chloorleverende verbindingen en Sb_2O_3 in zodanige hoeveelheden bevatten, dat de verhouding van chloor tot Sb_2O_3 1,2 : 1 - 1,8 : 1 bedraagt.
2. Middelen volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de verhouding van chloor tot Sb_2O_3 1,30 : 1 - 1,6 : 1 bedraagt.
3. Middelen volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk, dat die middelen zwak zuur resp. bij voorkeur zwak alkalisch worden ingesteld.
4. Middelen volgens conclusies 1 - 3, met het kenmerk, dat die middelen als gebruikelijke bestanddelen middelen ter verbetering van de bestandheid tegen gloeien, middelen voor het tegengaan van verrotting en/of middelen voor het versnellen van de penetratie bevatten.
5. Middelen volgens conclusies 1 - 4, met het kenmerk, dat het vaste-stof-gehalte van de middelen 40 - 70 gew.% bedraagt.
6. Middelen volgens conclusies 1 - 5, met het kenmerk, dat de middelen als chloorleverende verbindingen chloorhoudende paraffinen met 40 - 70 gew.% chloor en/of chloorrubber bevatten.
7. Toepassing van de middelen volgens conclusies 1 - 6 voor het vlamremmend appreteren en bestand maken tegen waterdruk van mengvoorwerpen uit polyester en cellulose, met het kenmerk, dat het appreteren op een bekende wijze zuur of alkalisch wordt uitgevoerd en een vaste-stofafzetting van 40 - 75 gew.% alsmede een chloorafzetting van ten minste 6 gew.%, berekend op het droge geappreteerde weefsel, oplevert.

8. Toepassing volgens conclusie 7, met het kenmerk, dat de chloorafzetting 7,5 - 13 gew.% bedraagt.
9. Toepassing volgens conclusie 7 of 8, met het kenmerk, dat het appreteren alkalisch wordt uitgevoerd.
- 5 10. Toepassing volgens conclusies 7 - 9, met het kenmerk, dat een nabehandeling wordt uitgevoerd ter verbetering van de bestandheid tegen waterdruk en het permanente karakter daarvan.