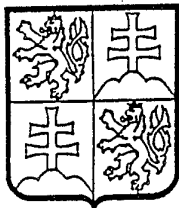


ČESKÁ A SLOVENSKÁ  
FEDERATIVNÍ  
REPUBLIKA  
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD  
PRO VYNÁLEZY

# PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu :

277 007

(21) Číslo přihlášky : 3862-88

(22) Přihlášeno : 03.06.88

(30) Prioritní data : 05.06.87 - GB - 87/13224

(13) Druh dokumentu : B6

(51) Int. Cl.<sup>5</sup> :

D 06 M 13/285

(40) Zveřejněno : 13.05.92

(47) Uděleno : 30.09.92

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku : 18.11.92

(73) Majitel patentu : ALBRIGHT and WILSON LIMITED, Oldbury, GB

(72) Původce vynálezu : Smith Geoffrey William, Birmingham, GB

(54) Název vynálezu : Způsob ohnivzdorné úpravy textilního materiálu

(57) Anotace :

Způsob ohnivzdorné úpravy textilního materiálu obsahujícího celulózu a vlákna impregnací tohoto materiálu vodným roztokem tetrakis/hydroxyorgano/fosfoniové sloučeniny, ve které každá hydroxyorgano-skupina znamená alfa-hydroxyorgano-skupinu s 1 až 9 atomy uhlíku nebo jejího ve vodě rozpustného kondenzátu s organickou sloučeninou obsahující dusík, zvolenou ze skupiny zahrnující melamin, methylovaný melamin a močovinu, nebo směsi uvedených fosfoniových sloučenin a uvedených organických sloučenin obsahující dusík spočívá v tom, že se impregnace uvedeným roztokem o vymezené koncentraci provádí ve dvou stupních oddělených vysušením impregnovaného materiálu. Tímto způsobem se dosáhne ve srovnání se známým stavem techniky inkorporace většího množství organofosforového materiálu do impregnovaného textilního materiálu.

Vynález se týká způsobu ohnivzdorné úpravy textilního materiálu obsahujícího celulózu a vlákna.

Přísady zpomalující hoření bavlněných textilií obsahující tetrakis/hydroxymethyl/fosfoniové sloučeniny nebo jejich předkondenzáty s močovinou jsou popsány v patentových spisech US 2 983 623, a 4 068 026, 4 078 101, 4 145 463 a 4 494 951. Způsoby ohnivzdorné úpravy textilií popsané v těchto patentových spisech spočívají v tom, že se textilie určená pro ohnivzdornou úpravu impregnuje vodným roztokem stanovených chemikálií, potom se vysuší a uvede do styku s amoniakem za účelem vytvrzení fosforové sloučeniny, které je po tomto vytvrzení nerozpustně fixována ve zpracované textilii; nakonec se takto zpracovaná textilie podrobí oxidaci a vypírce, přičemž se získá textilie, která si zachová ohnivzdornou úpravu dokonce i po mnohonásobném vyprání.

Jestliže se tyto způsoby použijí pro ohnivzdornou úpravu souhrnu bavlněných vláken, jako například souhrnu bavlněných a polyesterových vláken, dochází se ke zjištění, že se sníží stupeň uvedeného vytvrzení, který je mírou nerozpustného fixování fosforové sloučeniny ve zpracovávané textilii. Nyní bylo nově zjištěno, jak zvýšit uvedený stupeň vytvrzení při použití souhrnu bavlněných vláken, jako například souhrnu bavlněných a polyesterových vláken.

Předmětem vynálezu je způsob ohnivzdorné úpravy materiálu obsahujícího celulózu a vlákna impregnací uvedeného materiálu vodným roztokem tetrakis/hydroxyorgano/fosfoniové sloučeniny, ve které každá hydroxyorgano-skupina znamená alfa-hydroxyorgano-skupinu a 1 až 9 atomů uhlíku, výhodně skupinu obecného vzorce  $\text{HOC-}/\text{R}^1\text{R}^2/$ , ve které každá ze skupin  $\text{R}^1$  a  $\text{R}^2$ , které jsou totožné nebo odlišné, znamená atom vodíku nebo alkylovou skupinu a 1 až 4 atomy uhlíku, nebo jejího ve vodě rozpustného kondenzátu s organickou sloučeninou obsahující dusík, zvolenou ze skupiny zahrnující melamin, methylovaný melamin a močovinu, nebo směsi uvedených fosfoniové sloučeniny a uvedené organické sloučeniny obsahující dusík, vysušením takto impregnovaného materiálu a vytvrzením amoniakem k získání ohnivzdorně upraveného materiálu, jehož podstata spočívá v tom, že se materiál obsahující vlákna, která jsou směsí celulózových vláken a jiných vláken, v prvním impregnačním stupni impregnuje vodným roztokem obsahujícím 5 až 35 % hmot. vyjádřeno jako koncentrace tetrakis / hydroxymethyl/fosfoniového iontu, tetrakis/hydroxyorgano/fosfoniové sloučeniny nebo jejího ve vodě rozpustného kondenzátu s organickou sloučeninou obsahující dusík nebo směsi uvedených fosfoniové sloučeniny a uvedené organické sloučeniny obsahující dusík, k získání impregnovaného materiálu s obsahem 5 až 20 % organofosforového materiálu, vyjádřeno jako množství tetrakis / hydroxymethyl / fosfoniového iontu a vztaženo na původní hmotnost materiálu určeného k ohnivzdorné úpravě, potom se takto impregnovaný materiál vysuší a vysušený impregnovaný materiál se vytvrdí amoniakem k získání ohnivzdorně předupraveného materiálu, potom se ohnivzdorně předupravený materiál ve druhém stupni impregnace opětovně impregnuje vodným roztokem obsahujícím 5 až 35 %, vyjádřeno jako množství tetrakis / hydroxymethyl/fosfoniového iontu, tetrakis/hydroxyorgano/fosfoniové sloučeniny nebo jejího kondenzátu s organickou sloučeninou

obsahující dusík nebo směsi uvedené fosfoniové sloučeniny a uvedené organické sloučeniny obsahující dusík, a takto reimpregnovaný materiál se vysuší a vysušený reimpregnovaný materiál se vytvrdí amoniakem k získání vytvrzeného materiálu.

Výhodně se materiál obsahující celulózová a polyesterová vlákna impregnuje vodným roztokem tetrakis/hydroxyorgano/fosfoniové sloučeniny, zejména kondenzátu močoviny a tetrakis/hydroxyorgano/fosfoniové soli v molárním poměru k tetrakis/hydroxymethyl/fosfoniovému iontu 0,05 až 0,6 : 1.

Výhodně se materiál v prvním impregnovaném stupni a ve druhém impregnačním stupni zpracuje vodnými roztoky, které obsahují 10 až 22 % hmot., vyjádřeno jako množství tetrakis/hydroxymethyl/fosfoniového iontu, tetrakis / hydroxyorgano / fosfoniové sloučeniny, k nanesení 5 až 15 % hmot., vyjádřeno jako množství tetrakis/hydroxymethyl/fosfoniového iontu, tetrakis/hydroxyorgano / fosfoniové sloučeniny do takto impregnovaného materiálu v každém z obou impregnačních stupňů.

Výhodně se 30 až 70 % fosforu nanese v prvním impregnačním stupni a 70 až 30 % fosforu se nanese ve druhém impregnačním stupni.

Výhodně se ohnivzdorně předupravený materiál z prvního stupně před reimpregnováním ve druhém impregnačním stupni zpracuje vodným roztokem oxidačního činidla.

Výhodně se materiál po oxidaci a před druhým impregnačním stupněm promyje vodným médiem

Výhodně se vytvrzený materiál z druhého impregnačního stupně zpracuje vodným roztokem oxidačního činidla.

Výhodně se zpracování oxidačním činidlem provádí působením vodným roztokem peroxidu vodíku.

Výhodně se vodnými roztoky v prvním impregnačním stupni (a) a ve druhém impregnačním stupni (b) impregnuje materiál tvořený textilním materiálem obsahujícím 40 až 70 % celulózových vláken a 22 až 60 % polyesterových vláken.

Výhodně se vodnými roztoky v prvním impregnačním stupni (a) a ve druhém impregnačním stupni (b) impregnuje materiál obsahující 30 až 62 % celulózových vláken a 38 až 70 % polyesterových vláken.

V tetrakis (hydroxyorgano) fosfoniové sloučenině každá hydroxyorgano-skupina s výhodou znamená alfa-hydroxyorgano-skupinu 1 až 9 atomů uhlíku, zejména skupinu obecného vzorce  $\text{HOC} - (\text{R}^1\text{R}^2)$ , ve kterém každá ze skupin  $\text{R}^1$  a  $\text{R}^2$ , které jsou totožné nebo odlišné, znamená atom vodíku nebo alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, například methylovou nebo ethylovou skupinu. Výhodně  $\text{R}^1$  znamená atom vodíku a obzvláště výhodně obě skupiny  $\text{R}^1$

a R<sup>2</sup> znamenají atom vodíku, jako je tomu v tetrakis (hydroxymethyl) - fosfoniových sloučeninách. Použití jednotlivých tetrakis (hydroxyorgano) fosfoniových sloučenin je rozvedeno v příkladové části s udáním odpovídajících molárních množství ostatních sloučenin použitých namísto tetrakis (hydroxymethyl)fosfoniové sloučeniny.

Necelulózovými vlákny jsou s výhodou polyesterová nebo polyamidová vlákna, i když mohou být tato vlákna výhodně tvořena i akrylovými a zejména modakrylovými vlákny. Polyamid může být tvořen alifatickým polyamidem, jako v případě kopolymerů alkylen-diaminů a alkylendikarboxylových kyselin (například nylon 66) nebo polylaktamů (například nylon 6) nebo aromatickým polyamidem, jako v případě aramidů na bázi aromatických dikarboxylových kyselin a fenylendiaminů.

Textilní materiál může obsahovat alespoň 30 % celulóзовých vláken a nejvýše 70 % kompatibilních vláken, například 10 až 70 % a zejména 25 až 60 % kompatibilních vláken, jakými jsou polyamidová vlákna.

Neméně výhodným textilním materiálem je materiál tvořený celulóзовými a polyesterovými vlákny. Tento textilní materiál obvykle obsahuje nejvýše 70 %, například nejvýše 60 %, polyesterových vláken a od 30 %, například od 40 %, výše celulóзовých vláken, například 1 až 70 % nebo 1 až 60 %, zejména 5 až 55 % nebo 15 až 60 % a obzvláště 15 až 30 % nebo 22 až 38 % nebo 38 až 60 % polyesterových vláken a 30 až 99 % nebo 40 až 99 %, zejména 45 až 95 % nebo 40 až 85 % a obzvláště 70 až 85 % nebo 62 až 78 % nebo 40 až 62 % celulóзовých vláken.

Výhodnými textilními materiály jsou materiály obsahující 40 až 78 % celulóзовých vláken a 22 až 60 % polyesterových vláken nebo 30 až 62 % celulóзовých vláken a 38 až 70 % polyesterových vláken. Celulóзовými vlákny jsou výhodně vlákna z přírodní bavlny, i když může být jako celulóзовých vláken výhodně použito i ramiových vláken nebo regenerovaných vláken, jakými jsou například viskosová nebo kupramoniová vlákna.

Polyester je obvykle tvořen kondenzačním produktem obsahujícím strukturní jednotky odvozené od alifatického alkoholu, jako například dvojmocného alkoholu, zejména ethylenglykolu, a aromatické dikarboxylové kyseliny, jako například kyseliny tereftalové.

Vlákna textilního materiálu mohou mít formu tkané nebo netkané textilie, přičemž výhodně mají formu tkané textilie. Obecně pojem "textilní materiál" zahrnuje i všechny ostatní substráty obsahující celulóзовá a jiná vlákna. Tato celulóзовá a jiná vlákna mohou tvořit kompaktní nebo nekompaktní souhrn, přičemž tato vlákna mají výhodně formu souhrnu celulóзовých vláken a jiných vláken, jako například polyesterových vláken, jako je tomu u smésné předené příze, tvořené například bavlněno-polyesterovými staplovými vlákny, i když mohou mít také formu oprádané příze s jádrem tvořeným jiným vláknem, například polyesterovým vláknem, opředeným bavlněnými vlákny.

Útková a osnovní vlákna textilie jsou výhodně stejná, ale mohou být i rozdílná; jedny z nich mohou být například tvořeny bavlněnými vlákny a druhé z nich mohou být tvořeny jinými vlákny, například polyester-bavlněnými vlákny. Výraz "souhrn" tedy zahrnuje i směsné tkaniny a tkaniny s oprádanými vlákny.

Textilním materiálem je výhodně textilie s hmotností 100 až 1 000 g/m<sup>2</sup>, například 150 až 400 g/m<sup>2</sup>, jakou je například bavlněno-polyesterová košilovina, prostěradlovina nebo záclonovina.

Impregnačním roztokem je vodný roztok tetrakis(hydroxyorgano)fosfoniové soli smíšené s organickou sloučeninou obsahující dusík a kondenzovatelnou s uvedenou solí, jako například s melaminem, methylovaným melaminem nebo močovinou nebo roztok předkondenzátu uvedené soli a organické sloučeniny obsahující dusík nebo roztok tetrakis(hydroxyorgano)fosfoniové soli nebo alespoň částečně neutralizované tetrakis(hydroxyorgano)fosfoniové soli, například tetrakis(hydroxyorgano)fosfoniumhydroxidu a popřípadě organické sloučeniny obsahující dusík.

Roztok s výhodou obsahuje předkondenzát tetrakis(hydroxyorgano)fosfoniové soli, například chlorid nebo sulfát, a močovinu v molárním poměru močoviny k tetrakis(hydroxyorgano)fosfoniové soli rovném 0,05 až 0,8 : 1, například 0,05 až 0,6 : 1 a zejména 0,05 až 0,35 : 1 nebo 0,35 až 0,6 : 1, a má obvykle hodnotu pH 4 až 6,5, například 4 až 5.

Ve stupni (a) může být koncentrace organofosforové sloučeniny ve vodném roztoku 5 až 35 % (vyjádřeno hmotnostně jako tetrakis(hydroxymethyl)fosfoniový iont), například 25 až 35 %, i když může být tato koncentrace výhodně nižší, než 25 %; obvykle může být rovna 5 až 25 %, například 10 až 22 %, zejména 10 až 15 % nebo 15 až 22 %.

Ve stupni (b) může být koncentrace organofosforové sloučeniny ve vodném roztoku také rovna 5 až 35 % (vyjádřeno hmotnostně jako tetrakis(hydroxymethyl)fosfoniový iont), zejména 25 až 35 %; tato koncentrace může být však s výhodou také nižší než 25 %, například 5 až 25 %, zejména 10 až 22 % a obzvláště výhodně 10 až 15 % nebo 15 až 22 %.

Obvykle je koncentrace organofosforové sloučeniny (vyjádřená jako tetrakis(hydroxymethyl)fosfoniový iont) menší, než 25 % v alespoň jednom ze stupňů (a) a (b), výhodně alespoň ve stupni (a) a zejména v obou těchto stupních. Nejvýhodněji se textilní materiál impregnuje stykem s impregnační lázní obsahující vodný roztok s obsahem 5 až 25 % hmot. organofosforové sloučeniny ve stupni (a), potom se tento materiál opětovně impregnuje v téměř roztoku ve stupni (b).

Uvedený roztok může popřípadě obsahovat smáčecí prostředek, jakým je například neionogenní nebo aniontové smáčedlo.

Textilní materiál se ve stupni (a) impregnuje uvedeným impregnačním roztokem a mokrá textilie se potom obvykle ždímá

k dosažení stupně impregnace za mokra /50 až 130 %, například 60 až 100 % (vztaženo na původní hmotnost textilie) v případě impregnačního roztoku s hmotnostním obsahem méně než 25 % organofosforové sloučeniny (jako tetrakis(hydroxymethyl) fosfoniový iont). Při použití impregnačních roztoků s obsahem organofosforové sloučeniny 25 až 35 % (jako tetrakis(hydroxymethyl)fosfoniový iont) může být k dosažení stupně impregnace za mokra 30 až 50 % použito dodatečného odždímní nebo speciální techniky, pomocí které se dosáhne impregnace minimálním množstvím impregnačního roztoku. Textilní materiál po impregnaci obvykle obsahuje méně než 20 %, například 5 až 20 %, zejména 5 až 15 % a obzvláště 10 až 15 % organofosforové sloučeniny (vyjádřeno jako tetrakis(hydroxymethyl)fosfoniový iont a vztaženo na původní hmotnost textilního materiálu).

Impregnovaný textilní materiál se potom vysuší, například k dosažení vlhkosti 0 až 20 %, například 5 až 15 %, zejména asi 10 %, přičemž obsah vlhkosti se vypočte z přírůstku hmotnosti textilního materiálu a z hmotnosti impregnačních chemikálií.

Uvedené vysušení textilního materiálu může být provedeno v sušárně s napínacími a sušicími rámy nebo na vyhřívaných sušících bubnech, vyhřívaných například parou; sušení se provádí při teplotě 80 až 120 °C po dobu 1 až 10 minut. Vysušený textilní materiál se potom vytvrdí působením amoniaku, obvykle plynného amoniaku, který difunduje skrze textilní materiál a/nebo který je skrze impregnovaný textilní materiál nuceně proháněn, například vedením textilního materiálu přes perforovanou trubku, ze které proudí plynný amoniak. Příklady zařízení a postupů, vhodných pro vytvrzení amoniakem, jsou popsány v patentových spisech US 4 145 463, 4 068 026 a 4 494 951.

Po stupni (a) má upravený textilní materiál obvykle obsah pryskyřice 5 až 20 %, například 8 až 15 % a zejména 10 až 15 % (vztaženo na hmotnost textilního materiálu před impregnací).

Upravený textilní materiál ze stupně (a) může být opětovně impregnován přímo ve stupni (b). Nicméně za účelem omezení veškerých účinků zbytků v textilním materiálu ze stupně (a) nepříznivě ovlivňujících průběh impregnace a/nebo impregnační roztok ve stupni (b), bývá zpravidla výhodné zařadit mezi oba impregnační stupně mezistupeň, zahrnující alespoň jednu z následujících operací: Další snížení rozpustnosti vytvrzené pryskyřice v upraveném textilním materiálu ze stupně (a), oxidací za účelem konverze alespoň části trojmocného fosforu na pětímocný fosfor ve vytvrzené pryskyřici, vyplní vodnou bází a promytí vodou.

Uvedená oxidace se s výhodou provádí stykem s vodným roztokem oxidačního činidla, jakým jsou výhodně peroxosloučeniny, zejména s vodným roztokem peroxidu vodíku, například o koncentraci 0,5 až 10 %, zejména o koncentraci 1 až 5 %, nebo vodným roztokem perboritanu sodného, například o koncentraci 1 až 10 %, obvykle použitým v přebytku; tato oxidace se obvykle provádí při 0 až 40 °C po dobu 0,1 až 10 minut. Alternativně může být uvedená oxidace provedena stykem s plynem obsahujícím molekulární kyslík, výhodně stykem se vzduchem, s výhodou nasávaným nebo foukaným

skrze textilní materiál; přitom může být textilní materiál veden přes štěrbinu nebo perforovanou trubici, skrze kterou je nasáván nebo dmýchán plyn s obsahem kyslíku.

Po uvedené oxidaci anebo místo ní může být upravený textilní materiál proprán vodným prostředím, s výhodou vodným roztokem báze, například vodným roztokem uhličitanu sodného, a/nebo opláchnut vodou. Uvedenou oxidací se dosáhne snížení zbytkového obsahu formaldehydu v upraveném textilním materiálu. Alternativně může být upravený textilní materiál jednoduše propláchnut vodou nebo podroben dalším operacím za účelem snížení jeho obsahu ve vodě rozpustných látek.

Jestliže došlo při výše uvedeném mezistupni ke zvlhčení upraveného textilního materiálu, například v průběhu stykem s vodným roztokem oxidačního činidla, potom je výhodné takto zvlhčený textilní materiál vysušit, například na obsah vlhkosti 0 až 10 %, i když toto vysušení může být popřípadě vynecháno.

Takto upravený textilní materiál se potom vystaví zpracování ve stupni (b), zahrnujícím impregnaci, vysušení a vytvrzení, které již byly popsány ve spojitosti se stupněm (a), přičemž se získá vytvrzený textilní materiál.

Ve stupni (b) se obvykle dosáhne dalšího naimpregnování méně než 20 %, například 5 až 20 % a zejména 5 až 15 % a obzvláště 10 a 15 % organofosforové sloučeniny (vyjádřeno jako tetrakis(hydroxymethyl) fosfoniový iont a vztaženo na původní hmotnost textilního materiálu). Celkový obsah organofosforové sloučeniny po impregnaci v obou stupních (a) a (b) obvykle činí 16 až 36 %, například 20 až 28 % (vyjádřeno jako tetrakis(hydroxymethyl) fosfoniový iont a vztaženo na původní hmotnost textilního materiálu).

Po vytvrzení amoniakem se vytvrzený textilní materiál obvykle podrobí oxidaci a vyprání tak, jak to již bylo popsáno výše.

Je-li to žádoucí, může být stupeň (b) zopakován jednou nebo vícekrát, přičemž se mezi jednotlivé stupně (b) mohou zařadit s výhodou výše popsané oxidace a proprání: trojnásobné nebo čtyřnásobné provedení stupně (b) může mít příznivý vliv tam, kde se používá textilního materiálu majícího vyšší hodnoty vzájemného poměru množství jiných vláken k celulóзовým vláknům a tam, kde se používá při impregnaci zředěných roztoků organofosforových sloučenin.

Při vytvrzování amoniakem ve stupni /a/ a /b/, které probíhá při teplotě nižší než 100 °C, se použité organofosforové sloučeniny vytvrdí do značné míry, například alespoň do 75 %. Nakonec se vytvrzený textilní materiál vysuší, přičemž je třeba se vyvarovat delšího zahřívání suchého vytvrzeného materiálu na teplotu nad 100 °C, například na teplotu 100 až 150 °C, za účelem nahrazení vytvrzení amoniakem vytvrzením teplem.

Vytvrzený textilní materiál má obvykle celkový obsah pryskyřice 15 až 30 %, například 20 až 27 % /hmotnostně vztaženo na

původní hmotnost textilního materiálu/, což platí zejména pro textilie s plošnou hmotností 150 až 400 g/m<sup>2</sup> a se složením 22 až 70 % polyesterových vláken a 30 až 78 % bavlněných vláken. Výhodně se naimpregnuje 20 až 85 %, zejména 30 až 70 % organofosforové sloučeniny ve stupni /a/ a 80 až 15 %, zejména 70 až 30 % organofosforové sloučeniny ve stupni /b/.

Vytvrzený textilní materiál může být například použit pro zhotovení pracovních oděvů, jakými jsou například pracovní kombinézy a ochranné oděvy včetně uniforem, zejména tvořených ze směsných tkanin obsahujících 30 až 70 %, například 55 až 70 %, bavlny a 70 až 30 %, například 45 až 30 %, polyesteru, a tkanin pro domácnost, jakými jsou například prostěradlovina a záclonovina, zejména obsahující 45 až 70 %, například 45 až 55 % bavlny a 55 až 45 % polyesteru.

Vzhledem ke konstantní celkové hmotnosti fosforového materiálu fixovaného ve vytvrzeném textilním materiálu má vytvrzený textilní materiál ze stupně /b/ způsobu podle vynálezu, zejména v případě, kdy koncentrace organofosforečné sloučeniny ve vodném roztoku stupně /a/ a /b/ leží v rozmezí 5 až 25 % hmot./vyjádřeno jako tetrakis/hydroxymethyl/fosfoniový iont/ a kdy se mezi stupeň /a/ a stupeň /b/ zařadí výše uvedená oxidace, obvykle vyšší obsah vázaného fosforu a může mít lepší omak než upravený textilní materiál z jediného impregnačního stupně, kdy se použije koncentrovaného impregnačního roztoku, sušení a vytvrzení amoniakem. V důsledku toho dochází i ke snížení odpadu fosforové chemikálie.

Vytvrzený textilní materiál získaný způsobem podle vynálezu může také obsahovat dostatečné množství vytvrzené a vázané pryskyřice k tomu, aby tento materiál splňoval podmínky standardních metod testujících účinek testovaných látek na zpomalení hoření substrátu, ve kterém jsou tyto látky deponovány; takovou standardní metodou je například metoda BS3120, přičemž podmínky těchto metod nesplňuje stejný původní textilní materiál po jednostupňové impregnaci koncentrovaným impregnačním roztokem, vysušení a vytvrzení amoniakem. Vytvrzený textilní materiál může mít také zlepšený omak a nižší ztrátu pevnosti ve srovnání s odpovídajícím textilním materiálem, u kterého bylo použito tepelného vytvrzení při teplotě nad 100 °C.

Způsob podle vynálezu je v následující části popisu blíže objasněn formou příkladů provedení, které mají pouze ilustrační charakter a rozsah vynálezu, daný předmětem vynálezu, nikterak neomezuje.

Pro uvedené příklady bylo použito textilií tvořených tkaninami pro zhotovení pracovních oděvů ze směsné tkané polyester-bavlněné příze, které byly nejprve enzymaticky odšlichtovány a vyprány v alkálii a ve vodě. Tyto textilie byly potom impregnovány /k dosažení asi 55 až 95 % stupně impregnace za mokra / vodným roztokem /pH 4,5/ předkondenzátu tetrakis/hydroxymethyl/fosfoniumchloridu a močoviny v molárním poměru 1 : 0,5; použité roztoky obsahovaly uvedený kondenzát v množství odpovídajícím 20,2 nebo 13,8 % tetrakis/hydroxymethyl/fosfoniového iontu v příkladech 1 až 5 a 34,3 nebo 27,2 % tetrakis/hydroxymethyl/fosfoniového iontu ve srovnávacích příkladech A až E.

Impregnovaná textilie byla potom sušena po dobu 4 minut v sušárně při teplotě 100 °C a potom vytvrzena plynným amoniakem v zařízení s nuceným oběhem amoniaku, popsaném v patentovém spise US 4 145 463. Takto vytvrzená textilie byla potom klocována 3 % vodným roztokem peroxidu vodíku při pokojové teplotě a odstavena po dobu asi 1 minuty, potom byla neutralizována roztokem uhličitanu sodného, opláchnuta vodou a opětovně vysušena za stejných podmínek k získání upravené textilie. Textilie byla potom zvážena za účelem zjištění depozitu pryskyřice po vytvrzení textilie.

V příkladech 3 až 5 byla upravená textilie z výše uvedeného stupně /a/ opětovně impregnována ve stupni /b/ stejným roztokem, vysušena, vytvrzena amoniakem, oxidována neutralizována, opláchnuta a vysušena, jak již to bylo uvedeno shora. Textilie byla potom opětovně zvážena. Stejný postup byl také použit v příkladech 1 a 2 s výjimkou, že bylo při impregnaci ve stupni /b/ použito impregnační lázně obsahující množství uvedeného kondenzátu ekvivalentní 18,2 % tetrakis/hydroxymethyl/fosfoniového iontu.

Textilie získané po dvou stupních v příkladech 1 až 5 a po jednom impregnačním stupni ve srovnávacích příkladech A až E byly potom testovány na zpomalování hoření, a to před a po 40-násobném vyprání při teplotě 93 °C, přičemž uvedené praní bylo provedeno způsobem popsaným v DIN 53920 /postup 1 s měkkou vodou/. Jako testu na zpomalování hoření bylo použito standardní metody BS 3119, přičemž byla měřena délka zuhelnatělého proužku.

Získané výsledky jsou uvedeny v tabulce 1. Depozity pryskyřice jsou zde vyjádřeny jako procentické obsahy pryskyřice, vztažené na původní hmotnost textilie, to je na hmotnost textilie před impregnací ve stupni /a/. Získané výsledky ukazují, že použitím druhého stupně impregnace se zředěnou lázní tetrakis/hydroxymethyl/fosfoniové sloučeniny poskytuje mnohem lepší výsledky, než v případě použití jednostupňové impregnace s koncentrovanou lázní tetrakis/hydroxymethyl/fosfoniové sloučeniny.

V příkladech 6 až 11 byly opakovány postupy z příkladů 1 až 5, přičemž bylo použito jiných textilií a jiných koncentrací tetrakis / hydroxymethyl / fosfoniové sloučeniny v impregnačních lázních stupně /a/ a stupně /b/.

Získané výsledky jsou uvedeny v tabulkách 2 a 3.

Tabulka 1

| Příklad                                                                       | 1                                         | 2                                                 | 3                | 4                | 5                |
|-------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|---------------------------------------------------|------------------|------------------|------------------|
| Textilie                                                                      | Olivově-zeleně vybarvená bavlněná činovať | Zeleně vybarvený sateén s červeně-žlutým odstínem | Bavlněná činovať | Bavlněná činovať | Bavlněná činovať |
| Hmotnostní poměr bavlny k polyesteru                                          | 50/50                                     | 50/50                                             | 70/30            | 65/35            | 55/45            |
| Plošná hmotnost (g/m <sup>2</sup> )                                           | 225                                       | 300                                               | 240              | 238              | 233              |
| <u>Stupeň (a)</u>                                                             |                                           |                                                   |                  |                  |                  |
| Koncentrace tetrakis(hydroxymethyl)fosfoniového iontu v lázni(% hmot.)        | 20,2                                      | 20,2                                              | 13,8             | 13,8             | 13,8             |
| Stupeň impregnace za mokra(a) (%)                                             | 63,8                                      | 59,6                                              | 87,8             | 88,0             | 88,0             |
| Obsah naimpregnovaného tetrakis(hydroxymethyl)fosfoniového iontu(a) (% hmot.) | 12,9                                      | 12,0                                              | 12,1             | 12,1             | 12,1             |
| Depozit pryskyřice (a) (%)                                                    | 12,9                                      | 11,9                                              | 11,8             | 12,1             | 12,1             |
| <u>Stupeň (b)</u>                                                             |                                           |                                                   |                  |                  |                  |
| Koncentrace tetrakis(hydroxymethyl)fosfoniového iontu v lázni (% hmot.)       | 18,2                                      | 18,2                                              | 13,8             | 13,8             | 13,8             |
| Stupeň impregnace za mokra(b) (%)                                             | 61,2                                      | 57,9                                              | 97,0             | 93,4             | 97,9             |
| Obsah naimpregnovaného tetrakis(hydroxymethyl)fosfoniového iontu(b) (% hmot.) | 11,1                                      | 10,5                                              | 13,4             | 12,9             | 13,5             |

## Pokračování tabulky 1

|                                                                                                        |      |      |      |      |      |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|------|------|------|------|
| Depozit pryskyřice (b) (%)                                                                             | 11,8 | 11,8 | 12,1 | 11,7 | 12,5 |
| <hr/>                                                                                                  |      |      |      |      |      |
| Celkový obsah na-impregnovaného tetrakis(hydroxymethyl)fosfoniového iontu ve stupních (a)+(b)(% hmot.) | 24,0 | 22,5 | 25,5 | 25,0 | 25,6 |
| Celkový depozit pryskyřice ve stupních (a)+(b)(%)                                                      | 24,7 | 23,7 | 23,9 | 23,8 | 24,6 |
| <hr/>                                                                                                  |      |      |      |      |      |
| BS 3119:délka zuhelnatělého proužku (mm)                                                               |      |      |      |      |      |
| -po úpravě                                                                                             | 82   | 72   | 65   | 72   | 76   |
| -po 40 vypráních                                                                                       | 95   | 80   | 70   | 70   | 75   |
| <hr/>                                                                                                  |      |      |      |      |      |
| Srovnávací příklady                                                                                    | A    | B    | C    | D    | E    |
| <hr/>                                                                                                  |      |      |      |      |      |
| Koncentrace tetrakis(hydroxymethyl)fosfoniového iontu v lázni (% hmot.)                                | 34,3 | 34,3 | 27,2 | 27,2 | 27,2 |
| Stupeň impregnace za mokra(%)                                                                          | 65,2 | 61,2 | 83,4 | 82,8 | 85,2 |
| Obsah naimpregnovaného tetrakis(hydroxymethyl)fosfoniového iontu(%hmot.)                               | 22,4 | 21,0 | 22,7 | 22,5 | 23,2 |
| Celkový depozit pryskyřice (%)                                                                         | 15,2 | 12,2 | 11,0 | 16,7 | 11,9 |
| <hr/>                                                                                                  |      |      |      |      |      |
| BS 3119:délka zuhelnatělého proužku (mm)                                                               |      |      |      |      |      |
| -po úpravě                                                                                             | Bc   | Bc   | 94   | Bc   | Bc   |
| -po 40 vypráních                                                                                       | Bc   | Bc   | Bc   | Bc   | Bc   |

Bc = zcela zuhelnatělý standardní proužek

Tabulka 2

| Příklad                                      | 6                   | 7                   |
|----------------------------------------------|---------------------|---------------------|
| Textilie                                     | Bavlněná<br>činovač | Bavlněná<br>činovač |
| Hmotnostní poměr<br>bavlny k poly-<br>esteru | 55/45               | 75/25               |
| Plošná hmotnost<br>(g/m <sup>2</sup> )       | 260                 | 260                 |

Stupeň (a)

|                                                                                              |      |      |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|------|------|
| Koncentrace tetra-<br>kis(hydroxymethyl)-<br>fosfoniového iontu<br>v lázni (% hmot.)         | 17,6 | 15,1 |
| Stupeň impregnace<br>za mokra (%)                                                            | 62   | 74   |
| Obsah naimpregno-<br>vaného tetrakis-<br>(hydroxymethyl)-<br>fosfoniového iontu<br>(% hmot.) | 10,9 | 11,2 |

Stupeň (b)

|                                                                                              |      |      |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|------|------|
| Koncentrace tetra-<br>kis(hydroxymethyl)-<br>fosfoniového iontu<br>v lázni (% hmot.)         | 21,2 | 18,6 |
| Stupeň impregnace<br>(%)                                                                     | 53   | 60   |
| Obsah naimpregno-<br>vaného tetrakis-<br>(hydroxymethyl)-<br>fosfoniového iontu<br>(% hmot.) | 11,2 | 11,2 |

## Pokračování tabulky 2

Stupeň (a)+(b)

Celkový obsah na-  
impregnovaného te-  
trakis(hydroxyme-  
thyl)fosfoniového  
iontu (% hmot.)

22,1

22,4

Obsah fosforu po  
úpravě (% hmot.)

3,60

3,46

Hořlavost

DIN 66083, třída S-b

po 40 vypráních při

teplotě 93 °C

vyhovuje

vyhovuje

Tabulka 3

| Příklad                                      | 8                    | 9                   | 10                  | 11                  |
|----------------------------------------------|----------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| Textilie                                     | Prostěradlo-<br>vina | Bavlněná<br>činovať | Bavlněná<br>činovať | Bavlněná<br>činovať |
| Hmotnostní poměr<br>bavlny k poly-<br>esteru | 50/50                | 33/67               | 65/35               | 60/40               |
| Plošná hmotnost<br>(g/m <sup>2</sup> )       | 160                  | 230                 | 270                 | 350                 |

Stupeň (a)

Koncentrace tetra-  
kis(hydroxymethyl)-  
fosfoniového iontu  
v lázni (% hmot.)

17,1

17,6

12,6

14,6

Stupeň impregnace  
za mokra (%)

65

62

88

76

## Pokračování tabulky 3

Obsah naimpregno-  
vaného tetrakis-  
(hydroxymethyl)-  
fosfoniového iontu  
(% hmot.)

11,1                      10,9                      11,1                      11,1

Stupeň (b)

Koncentrace tetra-  
kis(hydroxymethyl)-  
fosfoniového iontu  
v lázni (% hmot.)

17,6                      18,1                      13,1                      14,6

Stupeň impregnace  
za mokra (%)

63                      60                      86                      75

Obsah naimpregno-  
vaného tetrakis-  
(hydroxymethyl)-  
fosfoniového iontu  
(% hmot.)

11,1                      10,9                      11,3                      11,0

Stupeň (a) + (b)

Celkový obsah na-  
impregnovaného te-  
trakis(hydroxyme-  
thyl)fosfoniového  
iontu (% hmot.)

22,2                      21,8                      22,4                      22,1

Obsah fosforu po  
úpravě (%)

3,18                      3,35                      2,93                      3,07

Standardní metody  
pro stanovení hoř-  
lavosti:

|                            |    |   |   |   |
|----------------------------|----|---|---|---|
| BS3120                     | D  | A | C | C |
| BS6249 index (B)           | NT | C | C | C |
| AFNOR G07-184<br>třída (B) | NT | B | C | C |

Legenda: NT = netestováno

Stanovení hořlavosti:

Výsledky tohoto testu jsou ohodnoceny čtyřmi známkami A až D podle toho, zda textilie prošla uvedenými testy úspěšně:

A = bezprostředně po úpravě

B = po 12 vypráních při teplotě 93 °C,

C = po 50 vypráních při teplotě 93 °C,

D = po 200 vypráních při teplotě 74 °C;

praní při teplotě 93 °C bylo provedeno postupem podle DIN 53920, zatímco praní při teplotě 74 °C bylo provedeno podle BS5661 7.5.4..

#### Příklady 12 až 15 a srovnávací příklad F

Byl opakován postup podle příkladů 1 až 5 s bavlněnou čínovátí, mající hmotnostní poměr bavlny k polyesteru 50/50 a plošnou hmotnost 174 g/m<sup>2</sup>, přičemž v uvedených příkladech byl zachován celkový obsah naimpregnovaného tetrakis(hydroxymethyl)fosfoniového iontu na prakticky konstantní hodnotě a byl měněn poměr obsahů tetrakis(hydroxymethyl)fosfoniového iontu naimpregnovaných ve stupni (a) a ve stupni (b).

Výsledky jsou uvedeny v následující tabulce 4.

Tabulka 4

| <u>Příklad</u>                                                                               | 12  | 13  | 14   | 15   | Srovnávací<br>příklad<br>F |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|-----|-----|------|------|----------------------------|
| <u>Stupeň (a)</u>                                                                            |     |     |      |      |                            |
| Koncentrace<br>tetrakis(hydro-<br>xymethyl)fosfo-<br>niového iontu<br>v lázni(% hmot.)       | 10  | 15  | 20   | 25   | 30                         |
| Obsah naimpreg-<br>novaného tetra-<br>kis(hydroxymethyl)-<br>fosfoniového iontu<br>(% hmot.) | 5,8 | 9,0 | 12,3 | 15,9 | 19,8                       |
| Depozit prysky-<br>řice (%)                                                                  | 3,3 | 6,6 | 8,6  | 9,1  | 9,2                        |

## Pokrčování tabulky 4

Stupeň (b)

|                                                                                         |    |    |   |   |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|----|----|---|---|
| Koncentrace tetra-<br>kis(hydroxymethyl)-<br>fosfoniového iontu<br>v lázni (% hmot.) 20 | 15 | 10 | 5 | - |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|----|----|---|---|

|                                                                                              |      |      |     |     |   |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|------|------|-----|-----|---|
| Obsah naimpregno-<br>vaného tetrakis-<br>(hydroxymethyl)-<br>fosfoniového iontu<br>(% hmot.) | 14,4 | 11,1 | 7,5 | 3,7 | - |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|------|------|-----|-----|---|

|                           |     |     |     |     |   |
|---------------------------|-----|-----|-----|-----|---|
| Depozit pryskyřice<br>(%) | 8,9 | 7,8 | 5,6 | 2,9 | - |
|---------------------------|-----|-----|-----|-----|---|

Stupeň (a) + (b)

|                                                                                                                             |      |      |      |      |      |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|------|------|------|------|
| Celkový obsah na-<br>impregnovaného te-<br>trakis(hydroxymethyl)-<br>fosfoniového iontu<br>ve stupních (a)+(b)<br>(% hmot.) | 20,2 | 20,1 | 19,8 | 19,6 | 19,8 |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|------|------|------|------|

|                             |      |      |      |      |     |
|-----------------------------|------|------|------|------|-----|
| Depozit prysky-<br>řice (%) | 12,2 | 14,4 | 14,2 | 12,0 | 9,2 |
|-----------------------------|------|------|------|------|-----|

## P A T E N T O V É   N Á R O K Y

1. Způsob ohnivzdorné úpravy textilního materiálu obsahujícího celulósová vlákna impregnací uvedeného materiálu vodným roztokem tetrakis/hydroxyorgano/fosfoniové sloučeniny, ve které každá hydroxyorgano-skupina znamená alfa-hydroxyorgano-skupinu s 1 až 9 atomy uhlíku, výhodně skupinu obecného vzorce  $\text{HOC-}/\text{R}^1\text{R}^2/$ , ve kterém každá ze skupin  $\text{R}^1$  a  $\text{R}^2$ , které jsou tožné nebo odlišné, znamená atom vodíku nebo alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, nebo jejího ve vodě rozpustného kondenzátu s organickou sloučeninou obsahující dusík, zvolenou ze skupiny zahrnující melamin, methylovaný melamin a močovinu, nebo směsi uvedené fosfoniové sloučeniny a uvedené organické sloučeniny obsahující dusík, vysušením takto impregnovaného materiálu a vytvrzením amoniakem k získání ohnivzdorně upraveného materiálu, vyznačující se tím, že se materiál obsahující vlákna, která jsou směsí celulózových vláken a jiných vláken, v prvním impregnačním stupni impregnuje vodným roztokem obsahujícím 5 až 35 %, vyjádřeno jako koncentrace tetrakis/ hydroxymethyl / fosfoniového iontu, tetrakis / hydroxyorgano/fosfo-

niové sloučeniny nebo jejího ve vodě rozpustného kondenzátu s organickou sloučeninou obsahující dusík nebo směsi uvedené fosfoniové sloučeniny a uvedené organické sloučeniny obsahující dusík za získání impregnovaného materiálu s obsahem 5 až 20 % organofosforového materiálu, vyjádřeno jako množství tetrakis/hydroxymethyl/fosfoniového iontu a vztaženo na původní hmotnost materiálu určeného k ohnivzdorné úpravě, potom se takto impregnovaný materiál vysuší a vysušený impregnovaný materiál se vytvrdí amoniakem za získání ohnivzdorně předupraveného materiálu, potom se ohnivzdorně předupravený materiál ve druhém stupni impregnace, opětovně impregnuje vodným roztokem obsahujícím 5 až 35 %, hmot. vyjádřeno jako množství tetrakis / hydroxymethyl / fosfoniového iontu, tetrakis / hydroxyorgano / fosfoniové sloučeniny nebo jejího kondenzátu s organickou sloučeninou obsahující dusík nebo směsi uvedené fosfoniové sloučeniny a uvedené organické sloučeniny obsahující dusík, a takto reimpregnovaný materiál vysuší a vysušený reimpregnovaný materiál se vytvrdí amoniakem za získání vytvrzeného materiálu.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že materiál obsahující celulózová vlákna se impregnuje vodným roztokem tetrakis/hydroxyorgano/fosfoniové sloučeniny, zejména kondenzátu močoviny a tetrakis/hydroxyorgano/fosfoniové soli v molárním poměru močoviny k tetrakis/hydroxymethyl/fosfoniovému iontu rovném 0,05 až 0,5 : 1.
3. Způsob podle bodů 1 nebo 2, vyznačující se tím, že materiál se v prvním impregnačním stupni a ve druhém impregnačním stupni zpracuje vodnými roztoky které obsahují 10 až 22 % hmot., vyjádřeno jako množství tetrakis/hydroxymethyl/fosfoniového iontu, tetrakis/hydroxyorgano/fosfoniové sloučeniny, k nanešení 5 až 15 %, vyjádřeno jako množství tetrakis/hydroxymethyl/fosfoniového iontu, tetrakis/hydroxyorgano/fosfoniové sloučeniny do takto impregnovaného materiálu v každém z obou impregnačních stupňů.
4. Způsob podle některého z bodů 1 až 3, vyznačující se tím, že se 30 až 70 % fosforu nanese v prvním impregnačním stupni a 70 až 30 % fosforu se nanese ve druhém impregnačním stupni.
5. Způsob podle některého z bodů 1 až 4, vyznačující se tím, že ohnivzdorně předupravený materiál z prvního impregnačního stupně se před reimpregnováním ve druhém impregnačním stupni zpracuje vodným roztokem oxidačního činidla.
6. Způsob podle bodu 5, vyznačující se tím, že se materiál po oxidaci vodným médiem a před druhým impregnačním stupněm vysuší.
7. Způsob podle některého z bodů 1 až 6, vyznačující se tím, že se vytvrzený materiál z druhého impregnačního stupně zpracuje vodným roztokem oxidačního činidla.
8. Způsob podle některého z bodů 5 až 7, vyznačující se tím, že zpracování oxidačním činidlem se provádí působením vodným roztokem peroxidu vodíku.

9. Způsob podle některého z bodů 2 až 8, vyznačující se tím, že se vodným roztokem v prvním impregnačním stupni (a) a ve druhém impregnačním stupni (b) impregnuje materiál tvořený textilním materiálem obsahujícím 40 až 70 % celulóзовých vláken a 22 až 60 % polyesterových vláken.
10. Způsob podle některého z bodů 2 až 8, vyznačující se tím, že vodnými roztoky v prvním impregnačním stupni (a) a ve druhém impregnačním stupni (b) impregnuje materiál, obsahující 30 až 62 % celulóзовých vláken a 38 až 70 % polyesterových vláken.

---

Konec dokumentu

---