

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

70 217

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 26.04.1971 (P. 147 775)

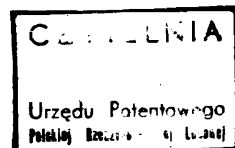
Pierwszeństwo: 27.04.1970 Szwajcaria

Zgłoszenie ogłoszono: 25.04.1973

Opis patentowy opublikowano: 01.12.1975

Kl. 8k, 4

MKP D06m 15/00



Twórca wynalazku: —

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

Sposób impregnacji przeciwogniowej materiałów włóknistych z poliestrów i celulozy

Przedmiotem wynalazku jest nowy sposób impregnacji przeciwogniowej materiałów z poliestrów i celulozy, polegający na tym, że na materiały te nanosi się wodny roztwór zaprawy zawierający składnik I stanowiący co najmniej jeden związek tetrakis-(hydroksymetylo)-fosfonowy w postaci soli, składnik II zawierający co najmniej jeden związek z co najmniej jedną resztą o wzorze 1, w którym R_1 i R_2 każde oddzielnie oznacza rodnik alkilowy, alkenyloowy lub halogenoalkilowy o nie więcej jak 4 atomach węgla, a X oznacza rodnik metylowy lub atom wodoru. Składnik stanowiący kondensat wstępny aminoplastu i ewentualnie składnik IV, stanowiący ewentualnie alifatyczny lub aromatyczny polichlorowcowy trójester kwasu fosforowego, po czym nasycony materiał suszy i poddaje obróbce cieplnej.

Jako składnik I szczególnie odpowiedni jest halogenek tetrakis-(hydroksymetylo)-fosfonowy, jak np. bromek, zwłaszcza chlorek tetrakis-(hydroksymetylo)-fosfonowy oznaczony symbolem THPC. Jako składnik II mogą być stosowane najrozmaitsze produkty, zawierające co najmniej jedną resztę o wzorze 1, a zwłaszcza o wzorze 2, w których to wzorach R_1 i R_2 i X mają wyżej podane znaczenie. Szczególnie odpowiednie jako składniki II są produkty zawierające co najmniej jedną resztę o wzorze 3, w którym R_3 oznacza rodnik etylowy lub metylowy, a zwłaszcza produkty o wzorze 4.

Spośród innych związków odpowiednich do stosowania w sposobie według wynalazku jako składnik II należy wymienić np. 8 członowe układy heterocykliczne odpowiadające związkowi o wzorze 5, w którym każde R_1 , R_2 , R'_1 i R'_2 oznacza rodnik alkilowy, chlorowcoalkilowy lub alkenyloowy o nie więcej jak 4 atomach węgla, a X i X' każde oznacza rodnik metylowy lub zwłaszcza atom wodoru. Związki o wzorze 5 wytwarza się dogodnie w reakcji 2 M odpowiedniego amidu kwasu fosfonokarboksylowego, z co najmniej 4 M bezwodnego aldehydu mrówkowego, prowadzonej w obecności kwaśnego katalizatora, w środowisku bezwodnym w podwyższonej temperaturze.

Również odpowiednie są związki fosfonowe o wzorze 6, w którym R_1 , R_2 , R'_1 , R'_2 , X i X' mają wyżej podane znaczenie, a Y i Y' oznaczają rodnik alkilowy o nie więcej jak 4 atomach węgla lub zwłaszcza atom wodoru, zaś A oznacza rodnik alkilowy o 1–22 atomach węgla rodnik chlorowcoalkilowy o nie więcej jak 4 atomach węgla, rodnik hydroksyalkilowy o nie więcej jak 4 atomach węgla, rodnik alkenyloowy o 2–22 atomach

węgla lub ewentualnie chlorowcowany rodnik benzenowy lub benzyłowy. Związki te wytwarza się dogodnie przez poddanie kondensacji 2 M odpowiedniego amidu kwasu fosfonokarboksylowego z 1 M odpowiedniego karbaminianu z tym, że jeden z użytych reagentów stosuje się w postaci pochodnej metylowej, po czym produkt kondensacji poddaje się reakcji z aldehydem mrówkowym w podwyższonej temperaturze i ewentualnie estryfikuje alkoholem. W powyższej reakcji korzystnie stosuje się niższe alkilokarbaminiany.

Również można stosować związki fosforowe o wzorze 7, w którym R_1 , R_2 , R'_1 , R'_2 , X , X' i Y mają wyżej podane znaczenie, A_1 oznacza rodnik alkilowy o 2–3 atomach węgla ewentualnie podstawiony niższymi rodnikami jak rodnik alkilowy, alkoksylowy lub grupami wodorotlenowymi, zaś Z oznacza atom tlenu lub siarki. Związki te wytwarza się dogodnie w reakcji 1 M produktu uzyskanego drogą kondensacji 2 M odpowiedniego amidu kwasu fosfoniowego z 1 M odpowiedniej cyklicznej dwuaminy przy użyciu jednego z reagentów w postaci zmetylolowanej i ewentualnie zeterowanej, z aldehydem mrówkowym, w podwyższonej temperaturze i ewentualnie poddanie otrzymanego produktu reakcji z alkoholem.

Również odpowiednie są związki o wzorze 8, w którym R_1 , R_2 , R'_1 , R'_2 , X , X' i Y mają wyżej podane znaczenie, A oznacza grupę o wzorze $-\text{CO}-$, $-\text{CS}-$, $-\text{SO}_2-$, $-\text{CNH}-$ lub $-\text{CO}-\text{NE}-\text{CO}$, gdzie E oznacza atom wodoru lub grupę o wzorze $-\text{CH}_2-\text{O}-Y$. Te związki fosforowe wytwarza się celowo drogą kondensacji 2 M odpowiedniego amidu kwasu fosfonowego z 1 M mocznika, tiomocznika, sulfamidu, guanidyny lub biuretu, przy użyciu jednego z reagentów w postaci zmetylolowanej, a następnie skondensowaniu wytworzonego produktu z aldehydem mrówkowym w proporcji molowej odpowiednio jak 1 i 2–3, w temperaturze podwyższonej, a następnie ewentualnie poddaniu reakcji z alkoholem. Spośród takich związków odpowiedni jest np. związek o wzorze 9. Można również stosować związki fosforowe o wzorze 10, w którym R_1 , R_2 i X mają wyżej podane znaczenie, zaś A oznacza chlorowcowany rodnik alkilowy lub benzenowy. Związki te wytwarza się dogodnie przez poddanie reakcji amidu kwasu fosfonowego, z chlorowcoaldehydem o wzorze 11, w którym A_3 ma wyżej podane znaczenie, lub wodzianem tego aldehydu, w środowisku obojętnego rozpuszczalnika organicznego, w podwyższonej temperaturze.

Szczególnie korzystne są wymienione uprzednio związki o wzorach 6 i 7, w których R_1 , R_2 , R'_1 , R'_2 , X , X' , Y , Y' oraz A_1 mają wyżej podane znaczenie, przy czym jako produkty o wzorze 6 szczególnie cenne są metyloamidy kwasów fosfonokarbonowych o wzorze 12, w którym R_1 , R_2 , X i Y mają wyżej podane znaczenie. Spośród powyższych związków odpowiednie są zwłaszcza związki o wzorze 13, w którym R_1 , X i Y mają wyżej podane znaczenie.

Również odpowiednie są związki o wzorze 14, w którym R_3 ma wyżej podane znaczenie, a Y oznacza grupę metylową, korzystnie atom wodoru, a zwłaszcza o wzorze 15. Jako związki o wzorze 7, w którym R_1 , R_2 , R'_1 , R'_2 , X , X' , Y , A_1 i Z mają wyżej podane znaczenie odpowiednie są produkty wytwarzane ze związku a), stanowiącego związek azotowy zdolny do co najmniej zdwumetylolowania, związku b) o wzorze 16, w którym R_1 , R_2 i X mają wyżej podane znaczenie, związku c) stanowiącego aldehyd mrówkowy lub związek zdolny do wydzielenia aldehydu mrówkowego i ewentualnie związku d) stanowiącego alkohol o nie więcej jak 4 atomach węgla.

Wymienione związki a, b, c i ewentualnie d) można poddawać kondensacji w najrozmaitszej kolejności, np. można prowadzić równoczesną kondensację związku a) ze związkiem b) i c), a otrzymany produkt ewentualnie zeterować związkiem d. Według innego wariantu można poddać reakcji związek a), ze związkiem c), a otrzymany produkt skondensować ze związkiem b) i później ewentualnie zeterować związkiem d). Można również związek a) poddać reakcji ze związkiem c), otrzymany produkt zeterować związkiem d), a następnie skondensować ze związkiem b). Związki o wzorze 7 można również wytworzyć w ten sposób, że najpierw związki a) i b) poddaje się każdy oddzielnie reakcji ze związkiem c) i kondensuje otrzymane produkty ze sobą i po czym ewentualnie eteryfikuje związkiem d). Również możliwy jest taki sposób postępowania, według którego związek b) poddaje się reakcji ze związkiem c), otrzymany produkt ewentualnie eteryfikuje związkiem d) i poddaje reakcji ze związkiem a).

Jako związek a) tj. związek azotowy zdolny do co najmniej zdwumetylolowania, odpowiednie związki azotowe zdolne do przyłączenia aldehydu mrówkowego, a które w wyniku tej reakcji mogą tworzyć tak zwane utwardzalne kondensaty wstępne aminoplastów. Powyższego typu związkami a) są takie związki, jak 1, 3, 5-aminotriazyna, np. N-podstawiona melamina, tj. np. N-butyloamelamina, jak ammelina, guanamina, np. formoguanamina, benzoguanamina, acetoguanamina lub dwuguanamina, jak również biuret, guanidyna, tiomocznik, alkilo- lub arylo-mocznik lub -tiomocznik, alkilenomocznik lub -dwumocznik, np. etylenomocznik, propylenomocznik lub acetylenodwumocznik, 4,5-dwuhydroksyimidazolidon-2 i jego pochodne, np. 4,5-dwuhydroksyimidazolidon-2 podstawiony rodnikiem o wzorze $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2\text{OH}$ przy grupie hydroksylowej umiejscowionej w położeniu 4.

Również można stosować cykliczne związki azotowe, np. o wzorze 17 lub 18, ale jako szczególnie odpowiednie stosuje pochodne 1,3,5-triazyny, mocznika lub związku o wzorze 17, podstawione co najmniej dwiema pierwszorzędowymi grupami aminowymi. Związek b) może stanowić zwłaszcza związek o wzorze 19, w którym R_1 i X mają wyżej podane znaczenie. Jako związek b) szczególnie odpowiedni jest związek o wzorze 20, w którym R_3 oznacza rodnik etylowy lub metylowy, np. zwłaszcza amid kwasu 3-(dwumetylofosfono)-propionowego. Jako składnik II szczególnie odpowiednie są produkty wytworzone drogą kondensacji sześciometylolomelaminy lub eteru pięciometylowego-sześciometyloaminy, z amidem kwasu 3-(dwumetylofosfono)-propionowego skondensowanym w danym przypadku z aldehydem mrówkowym. Spośród innych związków odpowiednich jako składnik II, należy wymienić produkty reakcji dwumetylo- lub sześciometylolomelaniny z amidem kwasu 3-(dwumetylofosfono)-propionowego.

Powyższe produkty kondensacji stosowane jako składnik II mogą odpowiadać związkom o wzorze 21, w którym R_1 i X mają wyżej podane znaczenie, Y_2 oznacza rodnik alkilowy o nie więcej jak 4 atomach węgla, a każdy z symboli m, n i p oznacza całkowitą dodatnią wartość liczbową, przy czym m oznacza wartość liczbową 4–6, n oznacza 3 lub 4, a p oznacza wartość nie wyższą od sumy wyrażenia $n + 1$. Takim składnikiem II może więc być np. związek o wzorze 22.

Związki o wzorze 21 wytwarza się korzystnie przez poddanie reakcji 1,3,5-triazyny zawierającej co najmniej dwie pierwszorzędowe grupy aminowe, ze związkiem o wzorze 16, z tym że w jednym z tych dwóch reagentów grupy aminowe muszą być metylołowane. Reakcję prowadzi się w podwyższonej temperaturze, korzystnie w obecności organicznego rozpuszczalnika zdolnego do tworzenia mieszaniny azeotropowej z wodą, po czym produkt reakcji poddaje się dalszemu zmetylołowaniu aldehydem mrówkowym lub środkiem zdolnym do wydzielania aldehydu mrówkowego w podwyższonej temperaturze ewentualnie w obecności zasadowego katalizatora, a następnie ewentualnie eteruje za pomocą alkanolu o nie więcej jak 4 atomach węgla.

Reakcje metylołowania aldehydem mrówkowym lub związkiem zdolnym do wydzielania aldehydu mrówkowego prowadzi się korzystnie w temperaturze do 150°C ., przy czym ewentualnie jako katalizator stosuje się zasady jak np. wodorotlenek sodu, wodorotlenek potasu, octan sodu, węglan magnezu lub tlenek magnezu. Korzystny sposób wytwarzania składnika II polega na tym, że reakcję związku o wzorze 16, ze zmetylołowanym i ewentualnie zeterowanym związkiem a) prowadzi się drogą stapiania obu składników w temperaturze $100\text{--}150^\circ\text{C}$. tj. bez udziału rozpuszczalnika. Związki o ogólnym wzorze 6, odpowiadające związkom o wzorze 13, w którym R_1 , X i Y mają wyżej podane znaczenie stosuje się korzystnie ze składnikami I i III bez udziału składnika IV. Natomiast związki o ogólnym wzorze 7 lub wytworzone ze związków a), b), c) i ewentualnie d) stosuje się korzystnie ze składnikami I, III i IV.

Składnikiem III stanowiącym kondensat wstępny aminoplastu są produkty addycji aldehydu mrówkowego do metylołowanych związków azotowych, spośród których wymienia się 1,3,5-aminotriazynę jak N-podstawiona melamina, np. N-butylo-melamina, N-tróchlorowcometylomelamina, jak ammelina, guanamina, np. benzoguanamina, acetoguanamina, albo dwuguanamina, jak i alkilo- i arylo-mocznik lub -tiomocznik, alkilenomocznik lub aliklenodwumocznik, np. etylenomocznik, propylenomocznik, acetylenodwumocznik, lub zwłaszcza 4,5-dwuhydroksymidazolidon-3 i jego pochodne, np. 4,5-dwuhydroksymidazolidon-2 podstawiony grupą o wzorze $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{OH}$ przy grupie wodorotlenowej umiejscowionej w pozycji 4. Szczególnie odpowiednie są metylołowe pochodne mocznika, etylenomocznika lub melaminy. Jako produkty wyjściowe odpowiednie są kondensaty wstępne zarówno jednocząstkowe jak i wysokocząsteczkowe.

Można również stosować etery kondensatów wstępnych, zwłaszcza etery alkanolowe, jak np. metanolowe, etanolowe, n-propanolowe, izopropanolowe, n-butanolowe lub pentanolowe, korzystnie jednak stosuje się takie kondensaty wstępne aminoplastów, które są rozpuszczalne w wodzie, np. eter dwumetylowy, dwumetylolomelaminy lub pięciometylolomelaminy.

Jako składnik IV stosuje się mieszane lub jednolite polichlorowcowane trójestry kwasu fosforowego, przy czym o ile związki te wprowadza się do zaprawy, wówczas korzystnie w ilości $50\text{--}200\text{ g/l}$, zwłaszcza $70\text{--}140\text{ g/l}$. Jako składnik IV stosuje się korzystnie wielochlorowcowane trójestry aryłowe kwasu fosforowego zwłaszcza trójalkilowe estry, spośród których odpowiednie są takie estry trójalkilowe, w których każdy rodnik alkilowy zawiera nie więcej jak 4 atomy węgla, 2 lub 3 atomy chlorowca, np. atomów bromu lub chloru. Związkami odpowiednimi jako składnik IV są np. trój-(2,3-dwubromo-2-chloropropylo)-fosforan lub zwłaszcza trój-(2,3-dwubromopropylo)-fosforan jak również odpowiednie są estry trójaryłowe, jak trój-(polibromoaromatycznego)-fosforanu, np. polibromowanego fosforanu trójfenyłu lub trójkrezylu.

Wodne zaprawy do impregnacji przeciwoogniowej włóknistych materiałów z poliestrów i celulozy zawierają: składnik I w ilości $180\text{--}320\text{ g/l}$, zwłaszcza $200\text{--}285\text{ g/l}$, składnik II w ilości $30\text{--}220\text{ g/l}$, zwłaszcza $40\text{--}200\text{ g/l}$,

składnik III w ilości 10–90 g/l, zwłaszcza 20–50 g/l i
składnik IV w ilości 0–200 g/l, zwłaszcza 0–140 g/l.

Do zaprawy korzystnie wprowadza się poszczególne składniki w takich ilościach, aby zawierała ona 55–65 g/l fosforu i 15–30 g/l azotu (nie wliczając innych, zawierających azot substancji składowych). Wodne zaprawy wytwarza się drogą zwykłego zmieszania ze sobą składników I–IV z dodania odpowiedniej ilości wody. Składniki I–IV zmieszane ze sobą bez dodania wody przedstawiają ciecz o znacznej lepkości, która po rozcieńczeniu wodą tworzy stabilną subtelnie zdyspergowaną emulsję.

Do zaprawy mogą być wprowadzane również i inne dodatkowe składniki, np. w celu umożliwienia wprowadzenia większej warstwy zaprawy na tkaniny, korzystne jest wprowadzenie do wodnego roztworu zaprawy 0,1–0,5% wysokocząsteczkowego glikolu polietylenowego. Do zaprawy można również dodawać zwykłe środki zmiękczejące. Korzystne wyniki można osiągnąć np. przy stosowaniu związków zdolnych do tworzenia amiono-plastrów jak np. mocznika. Można również dodawać katalizator utwardzania, jak np. chlorek amonu, ortofosforan dwuwodoroamonowy, kwas fosforowy, chlorek magnezu, azotan cynku, jednak w większości przypadków wprowadzanie katalizatora nie jest konieczne, ponieważ związki użyte w sposobie według wynalazku ulegają samorzutnemu utwardzeniu w podwyższonej temperaturze. Również nie jest konieczne prowadzenie dodatkowego emulgatora, ponieważ zawierający fosfor składnik II, stanowi bardzo aktywny emulgator wielochlorowcowanych estrów kwasu fosforowego. Natomiast często celowe jest wprowadzenie do zaprawy substancji buforujących, jak np. fosforanu trójsodowego lub trójetanoloaminy.

Materiałami włóknistymi poddawany impregnacji przeciwogniowej sposobem według wynalazku są zwłaszcza materiały włókiennicze, zwłaszcza materiały wytworzone z włókien mieszanych poliestru z celulozą w proporcji jak 1 : 4–2 : 1, a także tkaniny poliestrowo-celulozowe 20/80, 26/74, 50/50 lub 67/33, przy czym włókna celulozowe mogą stanowić naturalną lub regenerowaną celulozę, np. lnu, bawełny, jedwabiu syntetycznego itp.

Zaprawę nanosi się na materiał według znanych sposobów, np. zwłaszcza sztuki materiału nasycy się zaprawą na fulardzie w temperaturze pokojowej, po czym suszy w temperaturze do 100°C, a następnie poddaje obróbce cieplnej w temperaturze powyżej 100°C, np. 130–200°C, korzystnie 140–180°C, przy czym czas obróbki tej jest tym krótszy im wyższa jest temperatura i np. przy stosowaniu temperatury 180–140°C wynosi 2–6 minut. Następnie, zwłaszcza przy silnie kwaśnym środowisku reakcji materiał płucze się w kąpieli zawierającej środek wiążący kwas, zwłaszcza w wodnym roztworze węgla sodu, np. w temperaturze od 40°C. do temperatury wrzenia, w ciągu 40–3 minut.

Sposobem według wynalazku uzyskuje się materiały trwale, bardzo dobrze uodpornione na działanie ognia. Tkanina z zasady uzyskuje przyjemny, ledwie wyczuwalny usztywniony uchwyt. Sposób według wynalazku ilustrują niżej podane przykłady, w których procenty i części oznaczają procenty i części wagowe, zaś stosunek części objętościowych do części wagowych jest taki, jak mm³ do grama³.

P r z y k ł a d I. W kolbie 500 ml, zaopatrzonej w mieszało, chłodnicę zwrotną i termometr umieszcza się 211 części (1 M) metyloamidu kwasu 3-(dwumetylofosfonopropionowego i 71 części (0,166 M) 90% eteru pięciometylowego sześciometylolomelaminy i ogrzewa w temperaturze 118–125°C w ciągu 50 minut, z tym, że po upływie 30 minut aparaturę podłącza się do próżniowej pompy i oddestylowuje metanol powstający w czasie reakcji. Po upływie 50 minut mieszaninę reakcyjną chłodzi się natychmiast do temperatury otoczenia otrzymując produkt A w postaci bezbarwnego, przezroczystego syropu, zawierającego praktycznie 100% substancji aktywnej.

P r z y k ł a d II. W kolbie 500 ml, zaopatrzonej w mieszało umieszcza się 59 części gliksalomocznika (gliksalomonoureiny) i 181 części amidu kwasu 3-dwumetylofosfonopropionowego, ogrzewa do temperatury 115°C, a powstały stop, po upływie kilku minut chłodzi do temperatury otoczenia. Następnie dodaje się 162 części 37% roztworu wodnego aldehydu mrówkowego i mieszaninę reakcyjną doprowadza do wartości pH 9, za pomocą 30% roztworu wodorotlenku sodu. Reakcję metylolowania prowadzi się przy powyższej wartości pH, w ciągu 6 godzin przy mieszaniu. Otrzymuje się 400 części przezroczystego żółto-pomarańczowego roztworu, zawierającego 73% substancji stałej. Na podstawie analitycznego określenia zawartości wolnego aldehydu mrówkowego, stwierdzono, iż w wyniku reakcji uzyskano w 75% wydajności trójmetylolową pochodną odpowiadającą prawdopodobnie związkowi o wzorze 23. Związek ten oznaczono symbolem B, jest on stosowany w postaci 60% roztworu wodnego.

P r z y k ł a d III. W kolbie o objętości 2500 ml, zaopatrzonej w mieszało i nasadkę do azeotropowego usuwania wody, wytwarza się zawiesinę z 362 części (2 M) amidu kwasu 3-dwumetylofosfonopropionowego i 422 części (2 M) metyloamidu kwasu 3-dwumetylofosfonopropionowego w 1000 częściach toluenu, po czym dodaje się 4 części kwasu p-toluenosulfonowego i zawiesinę ogrzewa do temperatury wrzenia toluenu, usuwając

tworzącą się wodę za pomocą nasadki azeotropowej. Po 3,5 godzinach wydzielanie się wody ustaje. Otrzymuje się 33 części wody (z obliczenia 36 części). Następnie oddestylowuje się toluen pod zmniejszonym ciśnieniem, a do pozostałego w naczyniu stopu dodaje 123 części (4 M) 97% paraformaldehydu i 6 części stałego metylanu sodu, po czym mieszając ogrzewa przy utrzymaniu mieszaniny w temperaturze 100°C w ciągu 30 minut, pod chłodnicą zwrotną, włączoną zamiast nasadki azeotropowej. Po ochłodzeniu do temperatury $60\text{--}65^{\circ}\text{C}$ dodaje się 800 części metanolu i intensywnie mieszając chłodzi do temperatury 10°C , odsącza nieprzereagowany paraformaldehyd, a przesącz odparowuje pod obniżonym ciśnieniem w temperaturze 40°C . Otrzymuje się 860 części przezroczystego, żółtawo zabarwionego syropu, zawierającego 96,3% substancji stałej.

W wyniku oznaczenia zawartości wolnego aldehydu mrówkowego stwierdzono, że całkowita zawartość związanych grup $-\text{CH}_2\text{O}$ odpowiada 49 częściom (użyto: 50,3 części $-\text{CH}_2\text{O}$; ilość wolnego aldehydu odpowiada 1,3 częściom $-\text{CH}_2\text{O}$), tj. prawdopodobnie z 81–82% wydajnością uzyskano monometylolo- związek o wzorze 24. Związek ten oznaczono symbolem C. Produkt stosuje się w postaci roztworu wodnego zawierającego 72% substancji stałej.

Przykład IV. W kolbie 500 ml zaopatrzonej w mieszadło, chłodnicę i termometr, umieszcza się 181 części (1 M) amidu kwasu 3-(dwumetylofosfono)-propionowego, 123 części (4 M CH_2O) 97,5% paraformaldehydu i 0,9 części jednowodzianu kwasu p-toluenosulfonowego i mieszając ogrzewa do temperatury wnętrza 100°C w ciągu 6 godzin. Następnie próbkę mieszaniny reakcyjnej chromatografuje się na płycie z żel krzemionkowym w celu stwierdzenia całkowitego związania amidu kwasu 3-(dwumetylofosfonowego), po czym chłodzi do temperatury 60°C dodaje 300 ml metanolu i chłodzi mieszaninę poreakcyjną przy intensywnym mieszaniu do temperatury 15°C , odsącza nieprzereagowany paraformaldehyd i oddestylowuje metanol pod obniżonym ciśnieniem. Otrzymuje się 246 części żółto zabarwionej przezroczystej cieczy o niskiej lepkości stanowiącej w 100% substancję aktywną o wzorze 25, którą oznaczono symbolem D.

Przykład V. W kolbie 500 ml zaopatrzonej w mieszadło, termometr i nasadkę azeotropową umieszcza się 220 części (1 M) 96% metyloloamidu kwasu 3-(dwumetylofosfono)-propionowego wytworzonego przez metylolowanie amidu kwasu 3-(dwumetylofosfono)-propionowego oraz 37,5 części (0,5 M) metylokarbaminianu i 200 części benzenu, po czym dodaje 1,2 części kwasu p-toluenosulfonowego i energicznie mieszając ogrzewa do wrzenia pod chłodnicą zwrotną. W ciągu 12 godzinnej reakcji usuwa się azeotropowo 20 części wody tworzącej się w czasie kondensacji, po czym z chwilą ustania wydzielania się wody oddestylowuje się benzen i dodaje w temperaturze 50°C 30,7 części (około 1 M) 97,5% paraformaldehydu oraz 2 części tlenku magnezu, ogrzewa do temperatury 100°C i utrzymuje w tej temperaturze w ciągu 30 minut, a następnie chłodzi do temperatury otoczenia, rozcieńcza 250 częściami metanolu, sączy do uzyskania przezroczystego przesącza, z którego usuwa metanol pod obniżonym ciśnieniem. Otrzymuje się 230 części bezbarwnego syropu, który rozpuszcza się w wodzie tworząc przezroczysty roztwór o obojętnym odczynie. Otrzymany produkt ma budowę określoną wzorem 26. Związek oznaczono symbolem E.

Przykład VI. W kolbie 2000 ml, zaopatrzonej w mieszadło, termometr i nasadkę azeotropową umieszcza się 660 części (3 M) 96% metyloloamidu kwasu 3-(dwumetylofosfono)-propionowego, 150 części (1,5 M) propylenomocznika i 4 części jednowodzianu kwasu p-toluenosulfonowego i 500 części benzenu, a następnie energicznie mieszając ogrzewa pod chłodnicą zwrotną do temperatury wrzenia. W ciągu 24 godzinnej reakcji wydziela się 47 części wody, tworzącej się w czasie kondensacji, którą usuwa się za pomocą azeotropowej nasadki. Po ustaniu wydzielania się wody oddestylowuje się możliwie jak najdokładniej benzen i chłodzi do temperatury 50°C , po czym dodaje 247 części 36,4% roztworu wodnego aldehydu mrówkowego i prowadzi reakcję metylolowania w ciągu 3 godzin w temperaturze 60°C przy utrzymywaniu odczynu roztworu przy wartości pH 8,5–9,0, za pomocą stopniowo dodawanego 40% roztworu wodnego wodorotlenku sodu używanego w ogólnej ilości 10 części. Po oziębieniu otrzymuje się 980 części bezbarwnej, przezroczystej cieczy o niskiej lepkości, zawierającej 71,7% produktu stałego. Otrzymany produkt odpowiada związkowi o wzorze 27. Produkt ten oznaczony symbolem F stosuje się po zatężeniu w postaci 80% roztworu.

Przykład VII. W kolbie 500 ml, zaopatrzonej w mieszadło, chłodnicę zwrotną i termometr, umieszcza się 186 części (0,88 M) metyloloamidu kwasu 3-(dwumetylofosfono)-propionowego i 96 części (0,44 M) związku o wzorze 28, a następnie ogrzewa w ciągu 2 godzin przy utrzymaniu mieszaniny reakcyjnej w temperaturze $115\text{--}120^{\circ}\text{C}$. Otrzymuje się żółto zabarwiony syrop, stanowiący 100% produkt oznaczony symbolem G.

Przykład VIII. W aparaturze jak opisano w przypadku III w 200 częściach benzenu zawieszają się 60 części (0,5 M) dwumetylolomocznika i 181 części (1 M) amidu kwasu 3-(dwumetylofosfono)-propionowego i prowadzi kondensację według wyżej opisanego sposobu. W ciągu 4 godzin reakcji wydziela się 18 części tj. teoretycznie wyliczona ilość wody. Następnie mieszaninę poreakcyjną chłodzi się i określa zawartą w niej pozostałość aldehydu mrówkowego, stwierdzając zawartość 3 części nieprzereagowanego aldehydu. Do mieszaniny

poreakcyjnej dodaje się następnie 61,5 części (2 M) 97,5% paraformaldehydu oraz 6 części sproszkowanego metylanu sodowego i ogrzewa w celu dalszego zmetylolowania, w temperaturze 100°C, w ciągu 2 godzin. Następnie chłodzi się, rozcieńcza 150 częściami metanolu, usuwa nadmiar paraformaldehydu przez odsączenie i oddestylowuje metanol w temperaturze 40°C pod obniżonym ciśnieniem. Otrzymuje się 100% produkt w postaci przezroczystej rozpuszczalnej w wodzie cieczy o średniej lepkości. Otrzymany związek na podstawie określenia średniej zawartości aldehydu mrówkowego odpowiada związkowi o wzorze 29. Produkt ten oznaczono symbolem H.

Przykład IX. 4,35 M etylanu sodowego w 35 ml metanolu wprowadza się do 250 ml dioksanu zawierającego 72 g (1 M) akryloamidu i 162 g (1 M) dwuallilofosfiny, przy czym dodaje się najpierw 32 ml roztworu etylanu sodowego co powoduje rozpoczęcie się egzotermicznej reakcji i wzrost temperatury mieszaniny do 80–90°C, a następnie wkrapla się powoli pozostałą ilość roztworu etylanu sodowego jeśli egzotermiczna reakcja ustaje. Po zakończeniu reakcji mieszaninę chłodzi się i odsąca wytworzony produkt przejściowy, który myje się benzenem i suszy. Otrzymuje się 213,2 g produktu przejściowego. Do 119 g wyżej otrzymanego produktu dodaje się 41 g 36,5% roztworu aldehydu mrówkowego i prowadzi reakcję w temperaturze 55–60°C, utrzymując mieszaninę reakcyjną przy wartości pH 7,5–8,0, za pomocą dodawania alkali. Po 2 godzinach mieszaninę chłodzi się do temperatury otoczenia i sączy. Otrzymuje się 82% roztwór amidu kwasu N-(hydroksymetylo)-3-(dualilofosfono)-propionowego, oznaczonego jako produkt I.

Przykład X. W reaktorze o pojemności 500 ml, zaopatrzonym w mieszadło, termometr i nasadkę azeotropową umieszcza się 211 części (1 M) bezwodnego metyloloamidu kwasu 3-(dwumetylofosfono)-propionowego, 72,5 części (1 M) 98% akryloamidu, 0,15 części monometylowego eteru hydrochinonu i 1 część kwasu p-toluenosulfonowego i 200 części benzenu, po czym energicznie mieszając ogrzewa i utrzymuje w stanie wrzenia pod chłodnicą zwrotną aż do wydzielania 16 części wody, usuwanej azeotropowo za pomocą nasadki co odpowiada 89% wydajności reakcji. Po ustaniu wydzielania się wody mieszaninę poreakcyjną oziębia się do temperatury pokojowej, następnie powoli wlewa mieszaninę do 2000 części acetonu i za pomocą szybkoobrotowego mieszadła wytwarza subtelną zawiesinę wytrąconego polimeru, po czym odsąca się nierozpuszczalne części polimeru (30 części), a z przesączu oddestylowuje benzen i aceton w temperaturze 50°C pod obniżonym ciśnieniem. Otrzymuje się 227 części bezbarwnej cieczy o niskiej lepkości stanowiącej 100% produkt. Otrzymany produkt łatwo polimeryzuje w roztworze wodnym zawierającym śladowe ilości nadsiarczuanu amonu, w temperaturze 70°C. Produkt odpowiada związkowi o wzorze 30 i oznaczany jest symbolem K.

Przykład XI. W kolbie 500 ml, zaopatrzonej w mieszadło, chłodnię zwrotną i termometr, umieszcza się 181 części amidu kwasu 3-(dwumetylofosfono)-propionowego, 96 części 97,5% paraformaldehydu i 0,6 części tlenku magnezu, a następnie ogrzewa do temperatury 100°C. Otrzymuje się zmętniały stop, który miesza się w ciągu 30 minut w tej samej temperaturze, po czym chłodzi do temperatury otoczenia uzyskując syrop stanowiący 100% produkt. Z oznaczenia analitycznego aldehydu mrówkowego wynika, że wytworzony N,N-dwumetyloloamid kwasu 3-(dwumetylofosfono)-propionowego uzyskano z 83% wydajnością. Produkt ten oznaczono symbolem L.

Przykład XII. Bezbarwną tkaninę z włókien poliestru i bawełny zawartych w proporcji 50 : 50 napawa się na fulardzie kąpielami I–XV wymienionymi w tablicy I i suszy w temperaturze 80–100°C, po czym utwardza w ciągu 4,5 minut w temperaturze 160°C. Tkaninę płucze się w ciągu 5 minut w roztworze środka piorącego zawierającego w 1 litrze roztworu 4 g węglanu sodu i 2 g produktu kondensacji 1 M p-III-rzęd. -nonylofenolu z 9 M tlenku etylenu. Część impregnowanej tkaniny płucze się 5 lub 10 krotnie w ciągu 30 minut w roztworze o temperaturze 60°C zawierającym w 1 litrze wody 2 g bezwodnego węglanu sodu i 5 g mydła (kąpiel SNV–3). Następnie bada się odporność poszczególnych kawałków tkaniny na ogień według testu DIN 53906, w czasie 8 sek. palenia. Uzyskane wyniki podano w tablicy I i II.

Przykład XIII. Niewybarwioną tkaninę z włókien poliestru i bawełny, występujących w proporcji 67 : 33 napawa się kąpielami I–XI wymienionymi w tablicy III. Napawanie prowadzi się na fulardzie, po czym tkaninę suszy się w temperaturze 80–100°C a następnie utwardza naniesioną warstwę w temperaturze 160°C w ciągu 4,5 minut. Tkaninę płucze się w ciągu 5 minut w środku piorącym zawierającym w 1 litrze roztworu 4 g węglanu sodu i 2 g produktu kondensacji 1 M p-III-rzęd. -nonylofenolu z 9 M tlenku etylenu. Część tkaniny myje się 5 lub 10 krotnie, w ciągu 30 minut, w kąpeli SNV–3. Następnie bada się odporność poszczególnych kawałków tkaniny na ogień, według normy DIN 53906 przy 12 sek. paleniu. Uzyskane wyniki podano w tablicy IV.

Przykład XIV. a) Niewybarwioną tkaninę z włókien poliestru i bawełny (50 : 50) napawa się na fulardzie (ciężar tkaniny zwiększa się o 80% kąpielami I–XI wymienionymi w tablicy V, po czym tkaninę suszy w temperaturze 80–100°C i utwardza naniesioną warstwę w ciągu 4,5 minut w temperaturze 60°C. Tkaninę płucze się w ciągu 5 minut w roztworze środka piorącego o temperaturze 60°C, zawierającego w 1 l roztworu 4 g

węglanu sodu i 2 g produktu kondensacji 1 M nonylofenolu z 9 M tlenku etylenu, myje wodą i suszy. Część tkaniny myje się kąpeli SNY-3 w sposób jak opisano w przykładzie XII. Poszczególne kawałki tkaniny poddaje się badaniom odporności na ogień według testu DIN 53906, przy 8 lub 10 sekundowym paleniu. Uzyskane wyniki badań podano w tablicy VI, gdzie skrót:

% T-G oznacza zawartość suchej substancji, w procentach

% P-G oznacza zawartość fosforu, w procentach

b) postępuje się według sposobu opisanego powyżej pod a), ale z tą różnicą, że stosuje się tkaninę zawierającą włókna poliestrowe i bawełny w proporcji 67 : 33. W tablicy VII i VIII podano uzyskane wyniki.

Przykład XV. Postępuje się według sposobu opisanego w przykładzie XIV (tkanina z włókien poliestru i bawełny 50 : 50 lub 67 : 33), ale z tą różnicą że stosuje się jako składnik III różne kondensaty wstępne aminoplastów, jak:

Produkt 1 dwumetylolomelaminę

Produkt 2 dwumetylowy eter sześciometylolomelaminy

Produkt 3 sześciometylolomelaminę

Produkt 4 dwumetylolomocznik

Dodatek składnika IV, tj. Tris-2,3-dwubromo-2-chlorofenylofosforanu polepsza własności przeciwogniowe jak i chwyt tkaniny. Wszystkie kąpiele zawierały w 1 litrze 57,5 g P i 17,5 g N (z aminoplastu). Stosowano kąpiele o odczynie odpowiadającym wartości pH 5,5 uzyskanej za pomocą Na_3PO_4 .

Uzyskane wyniki przedstawiono w tablicy IX i X, gdzie:

F-G oznacza procentową zawartość substancji suchej

P-G oznacza procentową zawartość fosforu

N-G oznacza procentową zawartość azotu

Badania odporności na ogień przeprowadzono według testu DIN 53806.

Chwyt tkaniny oznaczono następująco: 0 - niezmieniony, 1 - bardzo słabe usztywnienie

2 - słabe usztywnienie, 3 - sztywny; 4-b. sztywny

W tablicy IX podano skład kąpeli, a w tablicy X wyniki badań odporności na ogień i określenie chwytu tkaniny.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób impregnacji przeciwogniowej materiałów włóknistych z poliestrów i celulozy, znamienny tym, że na materiał nanosi się wodny roztwór zaprawy zawierającej co najmniej składnik I stanowiący związek tetrakis-(hydroksymetylo)-fosfonowy w postaci soli, składnik II stanowiący związek zawierający w cząsteczce co najmniej jedną grupę o wzorze 1, w którym R_1 i R_2 każde oznacza rodnik alkilowy, alkenyloowy lub halogenoalkilowy o nie więcej jak 4 atomach węgla, a X oznacza rodnik metylowy lub atom wodoru, składnik III stanowiący co najmniej jeden kondensat wstępny aminoplastu i składnik IV stanowiący ewentualnie alifatyczny lub aromatyczny wielochlorowcowy trójester kwasu fosforowego, po czym materiał suszy i poddaje obróbce cieplnej.

2. Sposób według zastrz. 1. znamienny tym, że jako składnik I stosuje się halogenek związku tetrakis-(hydroksymetylo)-fosfonowego.

3. Sposób według zastrz. 2, znamienny tym, że jako halogenek związku tetrakis-(hydroksymetylo)-fosfonowego stosuje się chlorek tetrakis-(hydroksymetylo)-fosfonowy.

4. Sposób według zastrz. 1-3, znamienny tym, że jako składnik oznaczony cyfrą II stosuje się związek zawierający co najmniej jedną grupę o wzorze 2, w którym R_1 i X mają znaczenie podane w 1 zastrz. pat.

5. Sposób według zastrz. 4, znamienny tym, że jako składnik oznaczony cyfrą II stosuje się związek zawierający co najmniej jedną grupę o wzorze 3, w którym R_3 oznacza rodnik etylowy lub metylowy.

6. Sposób według zastrz. 5, znamienny tym, że jako składnik oznaczony cyfrą II, stosuje się związek zawierający co najmniej jedną grupę o wzorze 3.

7. Sposób według zastrz. 1-3, znamienny tym, że jako składnik oznaczony cyfrą II, stosuje się związek o wzorze 12, w którym Y oznacza rodnik alkilowy o co najmniej 4 atomach węgla lub atom wodoru, a R_1 , R_2 i X mają znaczenie podane w 1 zastrz.

8. Sposób według zastrz. 4 i 7, znamienny tym, że jako składnik oznaczony cyfrą II stosuje się związek o wzorze 13, w którym R_1 , X i Y mają znaczenie takie, jak podano w zastrz. 1 i 7.

9. Sposób według zastrz. 5 i 8, znamienny tym, że jako składnik oznaczony cyfrą II stosuje się związek o wzorze 14, w którym Y_1 oznacza rodnik metylowy, lub atom wodoru a R_3 oznacza rodnik etylowy lub metylowy.

10. Sposób według zastrz. 6 i 9, znamienny tym, że jako składnik oznaczony cyfrą II stosuje się związek o wzorze 15.

11. Sposób według zastrz. 1–3, znamienny tym, że jako składnik II stosuje się produkt reakcji związku azotowego zdolnego do przyłączenia co najmniej dwóch grup hydroksymetylowych, oznaczonego symbolem a), ze związkiem oznaczonym symbolem b), stanowiącym związek o wzorze 16, w którym R_1 , R_2 i X mają znaczenie podane w zastrz. 1 oraz ze związkiem oznaczonym symbolem c), stanowiącym aldehyd kwasu mrówkowego lub środek zdolny do wydzielania aldehydu mrówkowego i ewentualnie ze związkiem oznaczonym symbolem d), stanowiącym alkohol o nie więcej jak 4 atomach węgla.

12. Sposób według zastrz. 11, znamienny tym, że jako składnik oznaczony cyfrą II stosuje się produkt wytworzony ze związku azotowego oznaczonego symbolem a), zawierającego co najmniej dwie pierwszorzędowe grupy aminowe, takiego jak podstawiona 1,3,5-triazyna lub mocznik.

13. Sposób według zastrz. 12, znamienny tym, że jako związek azotowy oznaczony symbolem a) stosuje się melaminę.

14. Sposób według zastrz. 11, znamienny tym, że jako składnik oznaczony cyfrą II stosuje się produkt wytworzony ze związku oznaczonego symbolem b), takiego, jak związek o wzorze 19, w którym R_1 i X mają znaczenie podane w zastrz. 1.

15. Sposób według zastrz. 14, znamienny tym, że jako związek oznaczony symbolem b), stosuje się związek o wzorze 20, w którym R_3 oznacza rodnik etylowy lub metylowy.

16. Sposób według zastrz. 15, znamienny tym, że jako związek oznaczony symbolem b) stosuje się amid kwasu 3-(dwumetylofosfonio)-propionowego.

17. Sposób według zastrz. 11, znamienny tym, że jako składnik oznaczony cyfrą II stosuje się produkt reakcji heksametyloaminy lub pentametyloeteru heksametyloaminy z amidem kwasu 3-(dwumetylofosfonio)-propionowego i ewentualnie z aldehydem kwasu mrówkowego.

18. Sposób według zastrz. 11, znamienny tym, że jako składnik oznaczony cyfrą II stosuje się produkt reakcji dwumetylo- lub heksametyloaminy, z metyloamidem kwasu 3-(dwumetylofosfonio)-propionowego.

19. Sposób według zastrz. 1–18, znamienny tym, że jako składnik oznaczony cyfrą III stosuje się związki mocznika, etyleno- mocznika lub melaminy w postaci pochodnych metyloowych lub ich metyloeterów.

20. Sposób według zastrz. 19, znamienny tym, że jako składnik oznaczony cyfrą III stosuje się metylo-melaminę lub jej alkiloetery.

21. Sposób według zastrz. 1–20, znamienny tym, że jako składnik oznaczony cyfrą IV stosuje się alifatyczny lub aromatyczny wielochlorowcowy trójalkilowy lub trójarylowy ester kwasu fosforowego.

22. Sposób według zastrz. 21, znamienny tym, że jako składnik oznaczony cyfrą IV stosuje się wielochlorowcowy trójalkilowy ester kwasu fosforowego.

23. Sposób według zastrz. 20, znamienny tym, że stosuje się wielochlorowcowy trójalkiloester kwasu fosforowego, zawierający reszty alkilowe o nie więcej jak 4 atomach węgla, z których każda podstawiona jest 2 lub 3 atomami chlorowca.

24. Sposób według zastrz. 23, znamienny tym, że jako składnik oznaczony cyfrą IV stosuje się trój-(2,3-dwubromo-2-chloro-propylo)-fosforan lub zwłaszcza trój-2,3-dwubromopropylo)-fosforan.

25. Sposób według zastrz. 1–24, znamienny tym, że nasycony zaprawą materiał suszy się w temperaturze do 100°C i poddaje obróbce termicznej w temperaturze powyżej 100°C.

26. Sposób według zastrz. 1–25, znamienny tym, że jako materiały z poliestrów i celulozy stosuje się materiał z włókien poliestrowych mieszanych z włóknami z bawełny.

Tablica I

Składniki g/l	Traktowane kąpielą														
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV
THPC 80%	330	350	330	330	330	330	330	330	330	330	350	350	375	330	330
Produkt A 100%	92	56	—	92	92	92	92	92	89	89	67	67	44	—	—
metyloamid kwasu 3-(dwumetylofosfono)-propionowego 80%	—	—	51	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	125	125
Tris-2,3-dwubromopropylfosforan	73	44	67	73	73	73	73	73	71	71	133	83	74	—	—
Dwumetylolomelamina	33	30	33	33	—	33	33	33	30	30	30	40	46	42	42
Dwumetyloglioksalomonoureina 40%	—	—	—	—	210	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
mocznik	—	—	—	—	—	30	—	30	—	30	—	—	—	—	30
H ₃ PO ₄ 85%	5,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
trójetanolamina	—	—	—	—	—	—	30	30	—	—	—	—	—	—	—
Na ₃ PO ₄	—	—	—	—	—	—	—	—	+	+	—	+	+	+	+
pH kąpiel	2,5	3,8	4	3,8	2,3	3,7	4,8	4,8	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5
g/l P	57,5	54	52	57,5	57,5	57,5	57,5	57,5	57,5	57,5	57,5	57,5	57,5	57,5	57,5
N	24	18,5	33	24	24	38	24	38	22	36	20	24	24	24	24
Br	51,5	31	46	50,5	50,5	50,5	50,5	50,5	49	49	92	50,5	50,5	—	—

Tablica II

Odporność na płomień		nietraktowane	Traktowanie kąpielą														
			I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV
Czas palenia	sek.	pali się	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
długość	cm		7,5	10	11	10	10	7,5	7	9	8,5	9,5	8	9,5	10	9,5	8
Czas palenia	sek.	pali się	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
długość	cm		10	11	11,5	11	10	9	7,5	8,5	8,5	8,5	8,5	10	10	10	10,5
Czas palenia	sek.	pali się	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
długość	cm		9,5	10,5	8	9,5	10	8	7	9,5	8,5	8,5	8,5	8,5	8	7,5	7

cd. tablicy V

Składniki g/l	Traktowane kąpielą										
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI
Produkt addycji p-III-rzęd. -nonylofenolu i 9 M tlenku etylenu	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
pH kąpiel nastawiona Na_3PO_4	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5
g/l P	57,5	57,5	57,5	57,5	57,5	57,5	57,5	57,5	57,5	57,5	57,5
N	24	24	24	27,5	30,5	30,5	30,5	24	30,5	24	24

Tablica VI

Odporność na płomień	Nietrak- towane	Traktowane kąpielą										
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI
(Czas zapalania 8 sekund)												
Czas palenia (sekund)	pali się	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Długość rozerwania cm		11,5	12	11	11,5	10,5	11,5	9,5	10	10,5	10	11
Po 5 krotnym myciu w kąpiel SNY-3												
(Czas zapalania 8 sekund)												
Czas palenia (sekund)	pali się	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
długość rozerwania cm		13	13	13	12,5	13	12	10	11	10	13	10
Po 10 krotnym myciu w kąpiel SNY-3												
(Czas zapalania 10 sekund)												
Czas palenia (sekund)	pali się	0	0	0	—	0	0	0	0	0	—	0
Długość rozerwania cm		13	13	12	—	13	11	8	12	12	—	10

Tablica VII

Odporność na płomień	Nietrak- towane	Traktowane kąpielą										
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI
Po myciu												
(Czas zapalania 10 sekund)												
Czas palenia (sekund)	pali się	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Długość rozerwania w cm		12	12	13	13	14	13	13	13	11	12	12

Tablica VIII

Odporność na płomień	Nietrak- towane	Traktowane kąpielą							
		I	II	V	VII	VIII	IX	X	XI
Po 5 krotnej kąpiel w SNY-3									
(Czas zapalania 10 sekund)									
Czas palenia (sekund)	pali się	0	0	0	0	0	0	0	0
Długość rozerwania w cm.		13	13	12,5	12,5	10	13	13	12

Tablica IX

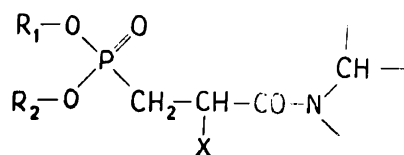
Składniki g/l	%	%	%	Traktowanie kąpielą				
	T-G	P-G	N-G	I	II	III	IV	V
THPC	80	13		330	330	330	330	330
N-metyloamid kwasu 3-(dwumetylofosfono)- propionowego	80	11,7	6,3	125	125	125	125	125
Produkt 1	100	41,5	42					42
Produkt 2	60		16		109			
Produkt 3	100		27,5			63,5		
Produkt 4	100		23,3				75	
Tris-2,3-dwubromo-2-chlo- ropropylofosforan uzyskany z p-III-rzęd. -nonylofenolu i 9M tlenku etylenu	100			1	1	1	1	80

Tablica X

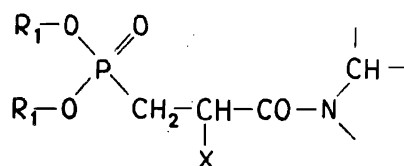
Odporność na palenie	Nietrak- towane	Traktowane kąpielą									
		I		II		III		IV		V	
		A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
Po wymyciu za (Czas/palenia 12 sekund)											
Czas palenia (sekund)	pali się	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Długość rozrywania w cm		11	13	12	13,5	13	13,5	13,5	13,5	11,5	12
Po 5' krotnym wymyciu w kąpiel SNV-3 (Czas zapalania 12 sekund)											
Czas palenia (sekund)	pali się	0	0	0	0	0	0			0	0
Długość rozrywania w cm		12,5	13,5	13	13,5	12	13,5			11,5	12
Ocena chwytu po wymyciu		-2 ³ / ₄	-2 ¹ / ₂	-3	-3	-3 ¹ / ₄	-3 ¹ / ₄	-3	-3	-2	-2

A oznacza tkaninę z włókien poliestrowych i bawełnianych występujących jak 50 : 50

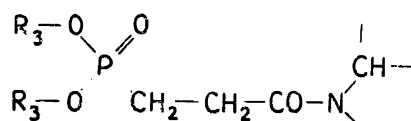
B oznacza tkaninę z włókien poliestrowych i bawełnianych występujących jak 67 : 33



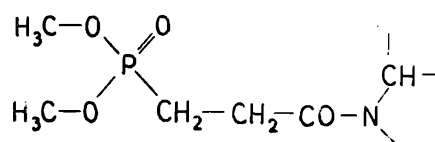
Wzor 1



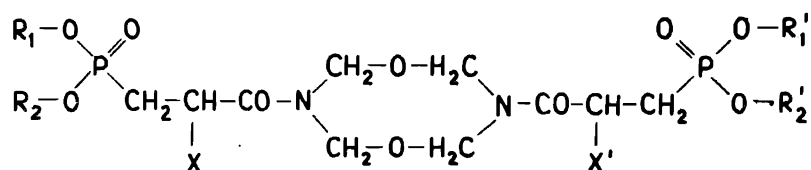
WZOR 2



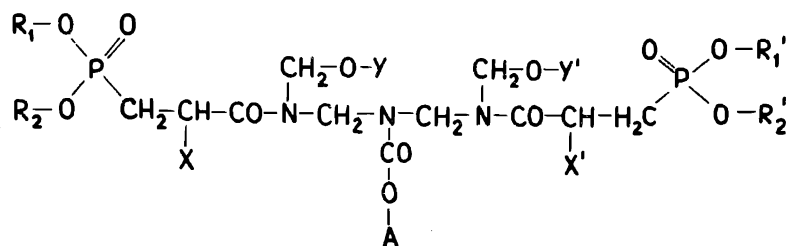
Wzor 3



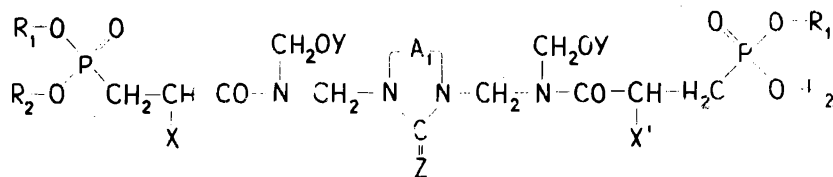
Wzor 1



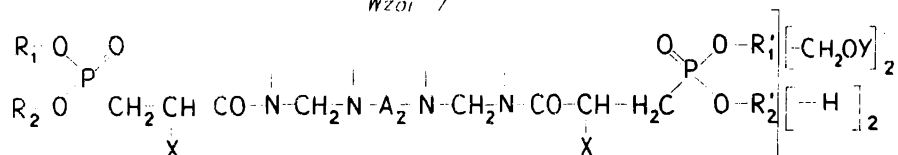
Wzór 5



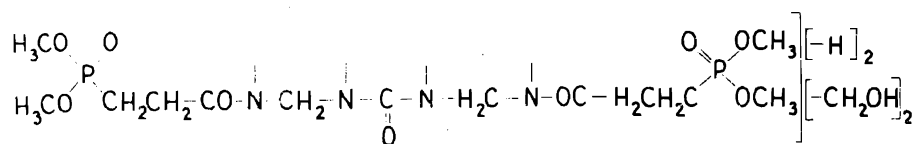
Wzrost 6



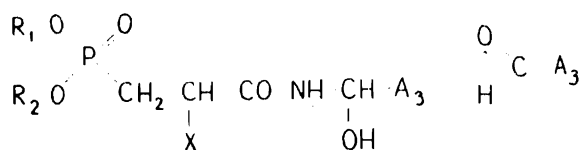
Wzór 7



Wzór 8

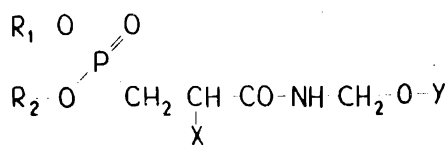


Wzór 9

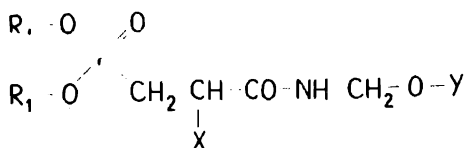


Wzór 10

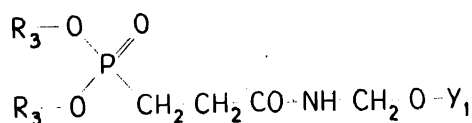
Wzór 11



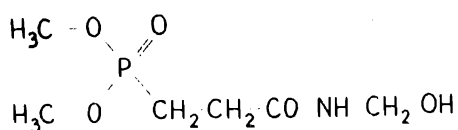
Wzór 12



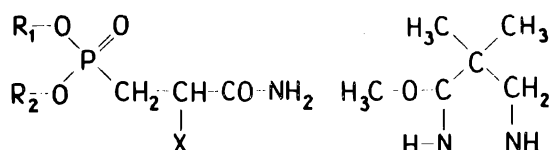
Wzór 13



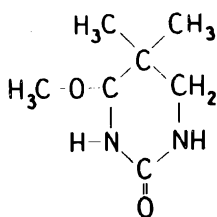
Wzór 14



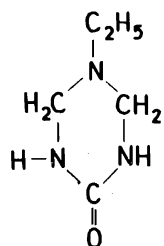
Wzór 15



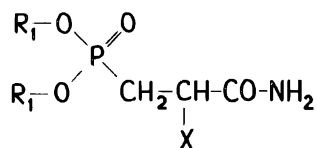
Wzór 16



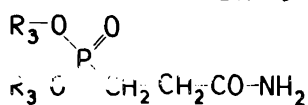
Wzór 17



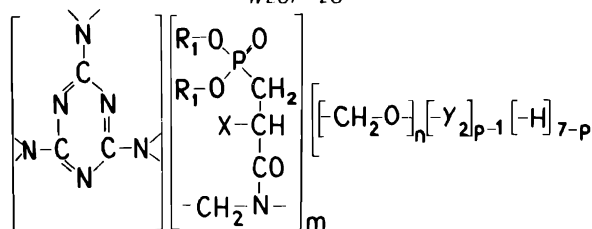
Wzór 18



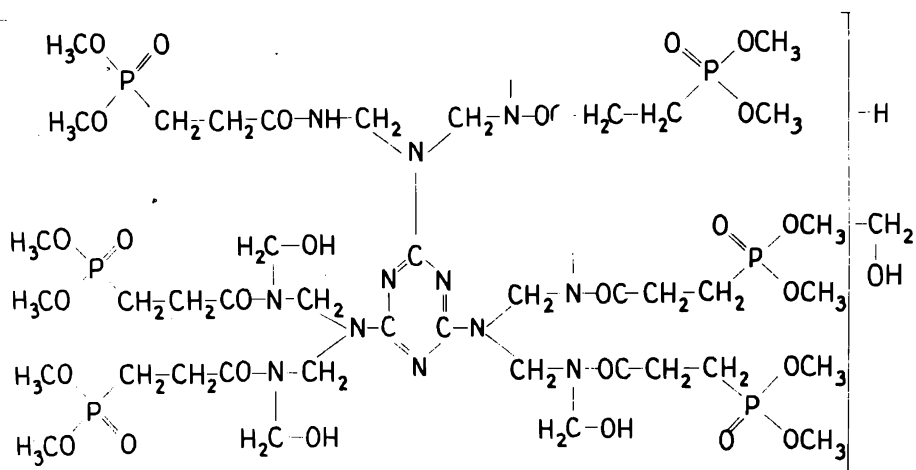
Wzór 19



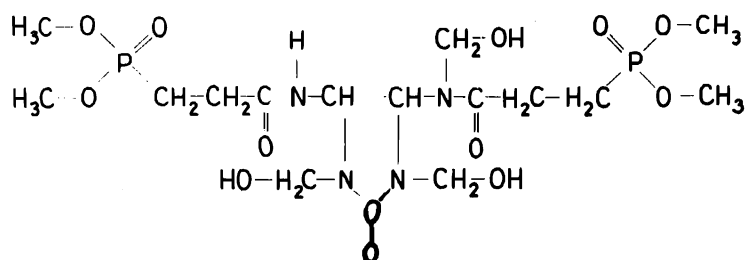
Wzór 20



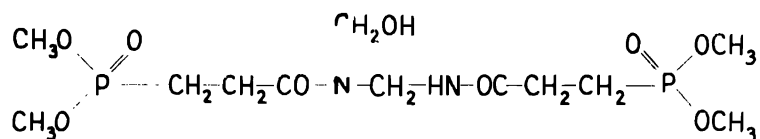
Wzór 21



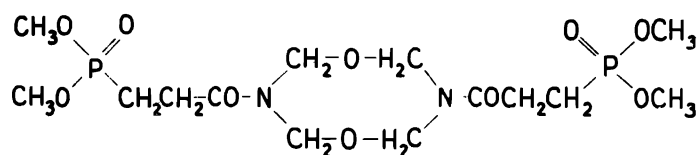
Wzór 22



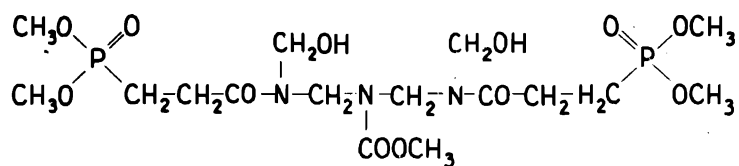
Wzór 23



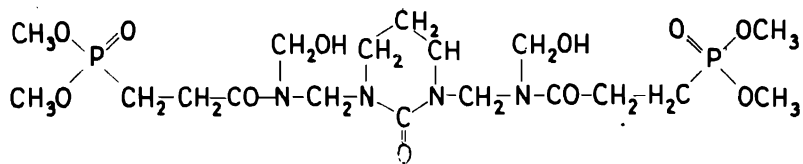
Wzór 24



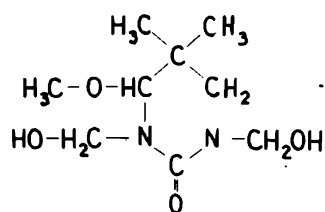
Wzór 25



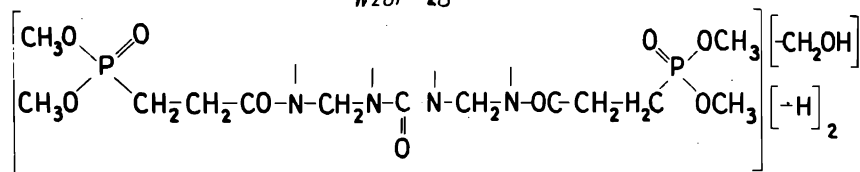
Wzór 26



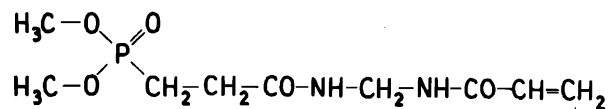
Wzór 27



Wzór 28



Wzór 29



Wzór 30