

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

93 793

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 24.10.73 (P. 166073)

Pierwszeństwo: 25.10.72 Stany Zjednoczone
Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 02.11.74

Opis patentowy opublikowano: 31.12.1977

MKP D06m 15/36

Int. Cl.² D06M 15/36

CZYTELNIA

Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: White Chemical Corporation, Bayonne (Stany
Zjednoczone Ameryki)

Środek do nadawania ognioodporności tekstylnym materiałom palnym

1

Przedmiotem wynalazku jest środek do nadawania ognioodporności tekstylnym materiałom palnym.

Ze względów bezpieczeństwa wielce pożądaną cechą tkanin jest ognioodporność lub odporność na działanie płomienia.

Znanych jest wiele środków do nadawania różnego stopnia ognioodporności, lecz wszystkie posiadają szereg niedogodności, z których zasadnicza polega na tym, że substancja nadająca ognioodporność nie jest w stanie przetrwać operacji prania lub czyszczenia na sucho. Inną zasadniczą niedogodnością obróbki tkanin w celu nadania im ognioodporności jest utrata przez podłoże chwytu. Problem ten pogłębia się na pewnych obszarach zwłaszcza tam, gdzie konieczne jest sprostanie statutowym wymaganiom dotyczącym ognioodporności odzieży. Jest ona wykonywana z wiązek drobnych włókien stanowiąc doskonałą pożywkę dla płomienia, jeśli obejmie on tkaninę. Oznacza to dużą powierzchnię utleniania w przypadku każdego zapalenia się tkaniny.

Celem wynalazku jest opracowanie środka nadającego ognioodporność do obróbki materiałów włókienniczych w postaci tkanin, dzianin lub kłębków nici przed procesem tkania, metodami znanymi w przemyśle włókienniczym.

Stwierdzono, że substancje nadające ognioodporność tekstyliom i trwałym materiałom pokrewnym mają liczne działania uboczne, które czynią je nie-

2

przydatnymi lub zmniejszają okres ich użyteczności. Ponadto większość stosowanych sposobów jest skuteczna w odniesieniu do jednego podłoża, a całkowicie nieskuteczna do innych podłoży lub ich mieszanin.

Przedmiotem wynalazku jest środek do nadawania ognioodporności tekstyliom i materiałom pokrewnym przy użyciu znanych metod, stosowanych do drukowania i barwienia, to jest przy użyciu gruntującego środka wiążącego, służącego jako klej do wiązania substancji nadającej ognioodporność z podłożem. Ponadto środek ten może służyć do nadania ognioodporności tym środkom wiążącym, które zwykle stanowią łatwopalne emulsje syntetycznych materiałów polimerycznych, przyczyniające się do zwiększenia palności ognioodpornych podłoży.

Środek według wynalazku składa się z bromowanego, aromatycznego lub cyklicznego związku organicznego, stanowiącego pochodne benzenu o wzorze 1, dwufenylu o wzorze 2, trójfenylu o wzorze 3, fenolu o wzorze 4, toluenu o wzorze 5, kwasu benzoowego o wzorze 6 i aniliny o wzorze 7, w których podstawniki A—N', takie same lub różne, oznaczają atom H, Br, grupę CH₃, C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉, grupę o wzorze 8 X, Y i Z takie same lub różne, oznaczają atom wodoru, grupę o wzorze CH₃, C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉, O=C—M, grupę o wzorze ogólnym 9, 10, 11, w których N' i M, takie same lub różne, oznaczają atom H, gru-

pę NH_4 , NH_2 , atom Na, K, Li, Ca, Mg, Ba, Sb, Ti, grupę o ogólnym wzorze 1, w którym jeden z podstawników A—F może oznaczać wolną wartościowość, grupę o wzorze 4 lub 6, w których X oznacza wolną wartościowość lub grupę o wzorze 7, w którym X lub Y oznacza wolną wartościowość, związki alicykliczne o ogólnych wzorach 12, 13, 14, Bis/sześciochlorocyklopentadieno/cyklooktan o wzorze 15, dwubromosześciochlorocyklopentadienocyklooktan o wzorze 16, N, N^1 — etylobis/amid kwasu dwubromonorborenodwukarboksylowego/ o wzorze 17, z tlenku metalu takiego jak Al, Ga, Si, Ge, As, Sb, Bi, Ti, lub Zr, w dyspersji wodnej, z wodnej emulsji polimerycznego środka wiążącego o wysokim ciężarze cząsteczkowym, takiego jak polimery estrów kwasu akrylowego, kopolimery styrenowo-butadienowe, kopolimery akrylonitrylu-styrenu-butadienu, kopolimery akrylanu etylu-N-metyloakryloamidu-akrylonitrylu-kwasu akrylowego, kopolimery octanu winylu-akrylanu etylu, akrylanu butylu-N-metyloakryloamidu-akrylonitrylu i polimery poliuretanowe, środek zwilżający, środek dyspergujący i koloid ochronny, przy czym bromowany związek i tlenek metalu są stałe w temperaturze pokojowej, zasadniczo całkowicie nierozpuszczalne w wodzie, rozdrobione do średniego rozmiaru cząstek poniżej 2 mikronów, w ilości 1:4 części wagowych związku bromowanego do 0,1:1 części wagowych tlenku metalu a polimeryczny środek wiążący w ilości takiej, aby zapewnić osadzenie związku bromowanego i tlenku metalu na chronionym materiale.

Substancję nadającą ognioodporność stanowi bezbarwny, silnie bromowany związek organiczny, stały w temperaturze pokojowej, o wysokiej temperaturze topnienia i rozkładu, który przy użyciu konwencjonalnych środków do rozdrabniania daje się rozdrobnić na cząstki o ekstremalnie małych rozmiarach. Tę stałą substancję rozdrabnia się na cząstki o rozmiarach mikronowych lub mniejszych i przeprowadza w stan zawiesiny w wodzie, w sposób podobny do wytwarzania dyspersji pigmentów.

Do korzystnych związków, stosowanych w środku według wynalazku, należą związki wymienione niżej.

Polibromobenzyny o ogólnym wzorze 1, w którym A—F, takie same lub różne, oznaczają atom H lub Br, przy czym w pierścieniu benzenowym znajduje się co najmniej jeden podstawnik Br.

Polibromojednoalkilobenzyny o ogólnym wzorze 18, w którym R_1 oznacza rodnik alkilowy korzystnie zawierający 1—5 atomów węgla, taki jak metyl, etyl, propyl, butyl, pentyl, izopropyl, i III rz. butyl; nienasycone rodniki alkilochlorowcoalkilowe lub polichlorowcoalkilowe, których połowa może zawierać do czterech atomów bromu i w których chlorowiec stanowi chlor i/lub brom a A, B, C, D, E mają poprzednio podane znaczenie.

Polibromodwualkilobenzyny o ogólnych wzorach 19, 20 i 21 w których R_1 i R_2 , takie same lub różne, mają takie same znaczenie jak R_1 we wzorze 18.

Polibromowane fenole o ogólnym wzorze 4, w którym X oznacza atom H, grupy o wzorze R, OR, OCOR_1 , OC_nH_{2n} , $\text{CH}=\text{CHC}_n\text{H}_{2n+1}$, $\text{OCOC}_n\text{H}_{2n}$, $\text{CH}=\text{CH}_{2n+1}$, C_6H_5 , C_6H_{nm} , w których n oznacza liczbę całkowitą 1—4, X oznacza atom Cl lub Br a m oznacza liczbę całkowitą 1—5; grupę o ogólnym wzorze 22, w którym R_3 i R_4 są takie same lub różne i oznaczają atom H, rodnik alkilowy korzystnie zawierający 1—5 atomów węgla, bromoalkil, polibromoalkil itp.: rodnik aryłowy, fenyłowy, bromoaryłowy, bromofenyłowy, polibromoaryłowy, polibromofenyłowy, grupę NH_4 , NH_2 , atom Na, K, Li, Ca, Ba, Sb, Ti itp., lub grupę we wzorze $\text{O}=\text{C}-\text{R}_3$.

Polibromowane dwufenole o ogólnym wzorze 23, w którym A—J, takie same lub różne, oznaczają atom H, Br, niższy rodnik alkilowy zawierający 1—5 atomów węgla lub grupę HOCOX , w której X oznacza grupę OH, NH, ONH_4 , atom Na, K itp.

Polibromowane trójfenoale o ogólnym wzorze 24, w którym A—N' mają znaczenie podane dla A—J we wzorze 23.

Polibromowane aniliny o ogólnym wzorze 7, w którym A—E mają takie samo znaczenie jak we wzorze 23 a X i Y oznaczają atom H, niższy rodnik alkilowy zawierający 1—5 atomów węgla, rodnik aryłowy, bromoalkilowy, polibromoalkilowy, bromoaryłowy, polibromoaryłowy, fenylobromofenyłowy, polibromofenyłowy itp.

Polibromowane aromatyczne kwasy jedno i wielokarboksylowe, ich bezwodniki lub estry o ogólnych wzorach 6, 25, 26 i 27.

Polibromowany bisfenol A o ogólnym wzorze 28. Drugim składnikiem środka jest substancja o działaniu synergetycznym, zmniejszająca stabilność cieplną substancji hromowanej. Substancja o działaniu synergetycznym musi mieć podobną charakterystykę co i bromowana substancja nadająca ognioodporność, to znaczy stanowić ciało stałe, rozdrobione do cząstek o mikronowych rozmiarach, posiadające dobrą stabilność cieplną i subtelnie zdyspergowane w wodzie. Musi ona ponadto reagować w temperaturze spalania z bromowaną substancją nadającą ognioodporność tworząc niepalny gaz odcinający płonący podkład od dopływu tlenu, hamując tym samym proces utleniania. Substancja o działaniu synergetycznym, w temperaturze palenia się reaguje z bromowaną substancją organiczną indukując jej rozkład i uwalniając niepalny gaz, tworzący rodzaj otoczki dookoła płonącego podłoża i odcinający dopływ tlenu z sąsiedztwa i tym samym zahamowujący proces utleniania i palenia.

Substancję o działaniu synergetycznym stanowią tlenki metali o ogólnym wzorze Me_2O_n , w którym Me oznacza Al, Ga, Si, Ge, As, Sb, Bi, Ti, Zr itp., a n oznacza wartościowość metalu w stanie utlenionym. Szczególnie przydatne są tlenki glinu, germanu, antymonu i tytanu.

Tlenki te również muszą znajdować się w stanie rozdrobienia do takich samych rozmiarów cząstek lub mniejszych jak i bromowany związek.

Substancję o działaniu synergetycznym miesza się z bromowanym związkiem podczas sporządzania dyspersji substancji nadającej ognioodporność,

w stosunku ilościowym zależnym od stabilności bromowanej substancji i reaktywności stosowanego tlenku metalu. Stwierdzono, że zwykle najlepsze wyniki uzyskuje się, stosując 3—7 części bromowanej substancji nadającej ognioodporność na każdą część tlenku metalu, korzystnie 4—6 części na 1 część.

Trzeci składnik środka według wynalazku stanowi emulsja polimeru o wysokim ciężarze cząsteczkowym, zwana zwykle lateksem. Stosowany polimer otrzymuje się w wyniku polimerizacji kwasu akrylowego, kwasu metakrylowego, amidu kwasu akrylowego, amidu kwasu metakrylowego, akrylonitrylu, estrów kwasów akrylowego i metakrylowego, chlorku winylu, chlorku winylidenu, styrenu, butadienu, kwasów maleinowego lub fumarowego, ich estrów itp. Polimer może stanowić homopolimer lub kopolimer powyższych monomerów. Emulsje tych polimerów znajdują się w handlu w postaci różnych gatunków, zależnie od pożądanych ostatecznych właściwości. Ich wspólną cechą jest to, że w temperaturze pokojowej lub podwyższonej tworzą, same lub z dodatkiem plastifikatorów, cienkie błonki. Właściwości tej błonki zależą od jej składu chemicznego.

Dzięki nadzwyczaj dobrym właściwościom adhezyjnym lateksy stosuje się zwykle w celu sklejania. Stosuje się je do silnego wiązania pigmentów z trudnoobarwianymi się podłożami, do sklejania włókien w celu utworzenia tkanin nietkanych, kłaczkowatych i do sklejania tkanin z tkaninami, piankami, foliami, materiałami nietkanymi itp. w celu otrzymania laminatów tkaninowych. Są one także stosowane, w celu uzyskania różnych efektów takich jak stałość wymiarów, do lewostronnego pokrywania tkanin, do zapobiegania rozluźnieniu powierzchni, do nadawania tkaninom właściwości przeciwsłizgowych, a z napelniaczem do nadawania im nieprzezroczystości itd., do wykańczania tkanin w celu osiągnięcia trwałości wymiarów, podwyższenia wytrzymałości, obniżenia przepuszczalności powietrza, repellencji odpadów itd.

Polimery emulsyjne są substancjami dostępnymi w handlu, otrzymywanymi przez homo- lub kopolimerizację emulsyjną monomerów o ogólnym wzorze $R_1-CH=CH-R_2$, w którym R_1 i R_2 , takie same lub różne, oznaczają atom H, Cl, Br, grupę CH_3 , C_2H_5 , w której n oznacza liczbę całkowitą 1—5 a $m=2n+1$, grupę $COOH$, $CONH_2$, $CH=CH_2$, C_6H_5 itp.

Korzystne monomery stanowią alkiloestry kwasów akrylowego i metakrylowego, amidy kwasów akrylowego i metakrylowego, akrylonitryl, kwasy akrylowy i metakrylowy, kwasy maleinowy lub fumarowy i ich estry alkilowe, chlorki winylu i winylidenu, styren i butadien.

Ze względu na nieskończoną ilość możliwych kombinacji, polimery podzielono na szereg grup.

Do grupy pierwszej zaliczono lateksy akrylowe, głównie estry alkilowe kwasów akrylowego lub metakrylowego, mogące również zawierać nityl kwasu akrylowego lub metakrylowego, amid kwasu akrylowego, N-metyloamid kwasu akrylowego, chlorki winylu i winylidenu itp. Grupa alkilowa estrów może zawierać także grupy hydroksylowe.

Obecność grup reaktywnych, takich jak grupa OH, $CONH_2$, $COOH$, $NH=CH_2$, OH sugeruje możliwość dalszego sieciowania pod wpływem ciepła, prowadzącego do wyższego ciężaru cząsteczkowego i tym samym do polimerów znacznie bardziej stabilnych. Lateksy tych typów polimerów nazywa się lateksami sieciującymi, samosieciującymi lub termoutwardzalnymi.

Do grupy drugiej zaliczono lateksy akrylonitrylowe, których główny składnik stanowi akrylonitryl, mogący być homopolimerem lub kopolimerem jak w grupie pierwszej.

Do grupy trzeciej zaliczono lateksy z polichlorku winylu, których główny składnik stanowi chlorek winylu w postaci homopolimeru lub kopolimeru jak w grupie pierwszej.

Do grupy czwartej zaliczono lateksy z polichlorku winylidenu.

Do grupy piątej zaliczono lateksy ABS (akrylonitrylobutadienowo-styrenowe), w których głównymi składnikami są te trzy monomery i które mogą być także kopolimerizowane z innymi monomerami jak w grupie pierwszej.

Do grupy szóstej zaliczono lateksy SBR (kautuku butadienowo-styrenowego).

Do grupy siódmej zaliczono stosowane również polimery emulsyjne, otrzymywane w reakcji polizocyjania z alifatycznym poliolem, który może stanowić polieter, poliester lub polikaprolakton, przy czym korzystny polizocyjanie stanowi mieszanina monomerów toluenodwuzocyjania a korzystny poliol stanowi produkt kondensacji glikolu polietylenowego o ciężarze cząsteczkowym powyżej 3000, zwane zwykle lateksem poliuretanowym.

Powodem mieszania tych różnych monomerów jest uzyskanie polimerów o różnych właściwościach błonki, opisanych niżej.

Chwyt błonki może zmieniać się od miękkiego do twardego i od przyczepnego do suchego. Parametr ten oznacza się przy pomocy temperatury zeskalienia /T.G./ lub, w niektórych przypadkach przy pomocy T_{300} /temperatura, w której moduł skręcający błonki, otrzymanej przez wysuszenie na powietrzu wynosi 300 kg/cm². Oba te parametry mierzy się w °C i mogą się one wahać od -100—+100°C. Zwykle im niższa jest temperatura TG lub T_{300} , tym błonka jest miększa, twardniejąc ze wzrostem temperatury.

Odporność na pęcznienie w rozpuszczalniku. Wiadomo, że lateksy, zwilżone organicznymi rozpuszczalnikami, zwłaszcza chlorowanymi, ulegają pęcznieniu, co powoduje utratę odporności na czyszczenie na sucho. Właściwość tę poprawia się, wprowadzając do cząsteczki polimeru miejsca dające się sieciować.

Wytrzymałość błonki na rozciąganie — poprawia się ją również przez zwiększenie ciężaru cząsteczkowego, polimeru, wprowadzając do niego miejsca dające się sieciować, które są zdolne do reakcji pod wpływem ogrzewania i/lub katalizatora.

Przyczepność błonki — jest bardzo istotną właściwością ponieważ od niej zależy w dużej mierze trwałość ognioodporności.

Środek według wynalazku służy do wiązania przy użyciu kleju lateksowego substancji nadają-

cej ognioodporność z niereaktywnym podłożem oraz do nadania błonce lateksowej niepalności lub właściwości samogasnących przez nałożenie na podłoże o podwyższonej ognioodporności.

W pierwszym przypadku stała substancja nadająca ognioodporność stanowi składnik dominujący a lateks składnik stosowany w mniejszej ilości.

Stalą substancję nadającą ognioodporność, rozdrobioną do cząstek o wymiarach mikronowych najpierw dysperguje się w wodzie, zawierającej środek zwilżający, a następnie dodaje się powoli przy dużej szybkości mieszania do mieszalnika powodującego powstawanie naprężeń ścinających. Po zakończeniu dodawania stałej substancji stabilizuje się powstałą dyspersję niewielkim dodatkiem koloidu ochronnego /zwanego zwykle zagęszczaczem/, takiego jak karboksymetyloceluloza, metoksy- lub etoksy- celuloza o tak dobranym ciężarze cząsteczkowym, aby osiągnąć optymalną lepkość i zapobiec osiadaniu cząstek.

Substancję zwiększającą ognioodporność rozcieńcza się następnie tak, aby uzyskać wcześniej założoną wytrzymałość i dodaje się lateks w ilości wystarczającej do uzyskania adhezji. Roztwór ten nakłada się następnie przez zanurzenie podłoża w tym roztworze i usunięcie nadmiaru roztworu przez wyciśnięcie pomiędzy dwoma walcami. Wilgotny podkład suszy się na powietrzu w dowolnej, dogodnej temperaturze i spieka w temperaturze 125—150°C w ciągu 180—190 sekund.

Otrzymany materiał, badany przy zastosowaniu zwykłych prób określenia palności, jest ognioodporny, a substancja nadająca ognioodporność nie zostaje usunięta nawet po wielokrotnym praniu lub czyszczeniu na sucho. Chwyt materiału o zwiększonej ognioodporności pozostaje niezmienny, można go natomiast usztywnić w miarę potrzeby, przez dobór twardszego lateksu.

W drugim przypadku dyspersję substancji nadającej ognioodporność sporządzoną jak opisano poprzednio, rozcieńcza się wodą, dodaje się do niej lateks i dopasowuje jej lepkość przy pomocy zagęszczacza.

Otrzymałą mieszkankę nakłada się przy użyciu różnych metod, w zależności od pożądanego efektu końcowego. Można nią napawać podkład, nakładać ją nożem, natryskiwać, nadrukowywać na wałkach drukarskich, nakładać w postaci druku siatkowego, przez nasycanie itp. Następnie podkłady suszy się na powietrzu w dowolnej dogodnej temperaturze i spieka jak poprzednio.

Metody te stosuje się zwykle wówczas, gdy podkład, na który nakłada się lateks jest albo z natury ognioodporny albo gdy nadano mu ognioodporność w odrębnej operacji. Stosuje się też w odniesieniu do ognioodpornych lateksów używanych jako spoiwo kłaczek, do pokrywania lewej strony tkanin, farbowania lub drukowania, wiązania lub laminowania nietkanych tkanin itp.

Środek według wynalazku stosuje się do materiałów włókienniczych, włókna ciętego, pakuł, przędzy, włókien, tkanin, tkanin nietkanych, dzianin płaskich i dzianych na okrągło, dywanów itp. do papieru, folii, pianek itp.

Podkład może być wykonany z materiału pocho-

dzenia naturalnego, takiego jak bawełna, len, juta, włókna kokosowe, wełna, jedwab itp. wytworzonego przez człowieka, takiego jak regenerowana celuloza, dwu- i trójocian celulozy, włókno szklane itp. lub z syntetycznych materiałów polimerycznych, takich jak nylon, poliester, akrylany, polipropylen itp.

Dyspersję substancji nadającej ognioodporność sporządza się dyspergując przy użyciu mieszalnika powodującego powstawanie silnych sił ścinających 1—4 części, korzystnie 2—3 części subtelnie rozdrobionej chlorowcobromowanej substancji organicznej w 1 części wody, zawierającej 0,1—1% anionowego środka zwilżającego. Następnie dodaje się powoli 0,1—1 części, korzystnie 0,2—0,4 części tlenku metalu w przeliczeniu na ciężar chlorowcobromowanego związku organicznego. Po zakończeniu dodawania dyspersję stabilizuje się dodatkiem 0,1—0,5%, korzystnie 0,2—0,3% w przeliczeniu na ciężar dyspersji koloidu ochronnego, takiego jak etoksy- celuloza.

W przypadku, gdy należy nadać ognioodporność określone podłożu, 0,5—1,5 części, korzystnie 0,8—1,2 części dyspersji środka nadającego ognioodporność rozpuszcza się, słabo mieszając, w 1 części wody. Do roztworu tego dodaje się 0,05—0,4 części, korzystnie 0,1—0,3 części lateksu, zawierającego 35—65%, korzystnie 45—55% polimeru. Przy obróbce podłoża hydrobofowych dodaje się 0,5—1,5%, korzystnie 0,8—1,2% środka zwilżającego.

Podłoże, poddawane obróbce, zanurza się w tym roztworze, którego nadmiar wyżyma się z podłoża, przepuszczając je pomiędzy dwoma walcami. Wilgotny materiał suszy się w powietrzu w su- szarze w temperaturze 80—130°C, korzystnie 100—110°C i spieka w ciągu 0,5—5 minut, korzystnie 1,5—3 minut w temperaturze 140—180°C, korzystnie 150—170°C.

Gdy podłoże poddawane obróbce jest z natury ognioodporne, lub gdy nadano mu ognioodporność w odrębnej operacji i należy je poddać obróbce palnym lateksem w celu nadania określonych własności, roztwór do obróbki sporządza się następująco. Do 1 części wody dodaje się 0,5—1,5 części, korzystnie 0,8—1,2 części lateksu i miesza się aż do osiągnięcia jednorodnego roztworu. Następnie dodaje się i miesza do uzyskania jednorodności 0,05—0,2 części, korzystnie 0,1—0,15 części dyspersji nadającej ognioodporność, w przeliczeniu na ciężar tej dyspersji. Wówczas mieszając roztwór dodaje się też wszelkie inne potrzebne składniki pomocnicze, takie jak pigmenty zagęszczacze, napełniacze, plastyfikatory, środki zwilżające, katalizatory itp.

Następnie na ognioodporny podkład nakłada się roztwór obróbczy w dowolny dogodny sposób, taki jak napawanie, powlekanie, drukowanie, nasycanie itp., a wilgotny materiał suszy się jak opisano poprzednio.

Wynalazek jest bliżej wyjaśniony w poniższych przykładach wykonania.

Przykład I. Do 50 części wody, zawierającej 0,2% anionowego środka zwilżającego typu sulfonianu alkilowoarylowego przy silnym mieszaniu z dużą szybkością w mieszalniku powodującym powstawanie silnych naprężeń ścinających dodaje się

powoli 70 części subtelnie rozdrobnionego dziesięciobromodwufenylu o średnim rozmiarze cząstek wynoszącym 1—2 mikronów. Po zakończeniu dodawania bromozwiązku, kontynuując mieszanie, dodaje się powoli 12 części subtelnie rozdrobnionego trójtlenku antymonu o średnim rozmiarze cząstek wynoszącym 1—2 mikronów. Kiedy wszystkie trójtlenki antymonu zostały dodane, powstałą mlecznobiałą dyspersję stabilizuje się dodatkiem 5 części 4% wodnego roztworu etoksycelulozy o lepkości 300 000 cP. Tak otrzymaną dyspersję, która pozostaje jednolita po dłuższym składowaniu w temperaturze pokojowej, oznacza się jako dyspersję I.

50 części dyspersji I rozpuszcza się w 40 częściach wody i dodaje 10 części 50% wodnej emulsji kopolimeru akrylanu etylu i amidu kwasu akrylowego o T_{900R} równej -47°C .

Tkaninę w gramaturze 135,6 g/cm², składającą się z 50% wełny i z 50% poliestru poddaje się obróbce otrzymanym roztworem przez zanurzenie jej i usunięcie nadmiaru roztworu, wyżymając tkaninę między dwoma walcami. Ilość wchłoniętej wilgoci, wynosi 90%. Następnie tkaninę suszy się w temperaturze 110°C i spieka w ciągu 3 minut w temperaturze 150°C.

Otrzymana w ten sposób tkanina posiada zupełnie miękki chwyt, który zmniejsza się dalej przez napawanie jej 10% emulsją zmiękczacza polietylenowego w wodzie.

Ognioodporność tkaniny poddanej takiej obróbce oceniano poddając ją próbom metodą podaną przez „Standard for Flammability of Children's Slepwear; DOC FF 71 /Norma do określania palności śpioszków dziecięcych”. Uzyskuje się długość zwęglenia 3,81 cm a 5,08 cm po 50 praniach i czyszczeniach na sucho w pralkach bębnowych.

Przykład II. Podobnie jak w przykładzie I dla dyspersji I, w 50 częściach wody dysperguje się 70 części subtelnie rozdrobnionego sześciobromobenzeno o średnim rozmiarze cząstek wynoszącym 1—2 mikronów. Do zdyspergowanego bromowanego związku dodaje się 15 części tlenku glinu i dyspersję stabilizuje się tak, jak dyspersję I z przykładu I, oznaczając ją jako dyspersję II.

40 części dyspersji II rozpuszcza się w 52 częściach wody i 8 częściach 50% emulsji kopolimeru butadieno-styrenowego o temperaturze zeszklenia -80°C .

W roztworze tym zanurza się dzianą na okrągło dzianinę wykonaną w 100% wełny o gramaturze 271,24 g/m² a nadmiar roztworu usuwa się przez wyżymanie między dwoma wałkami. Ilość wchłoniętej wilgoci wynosi 120%. Działinę suszy się w temperaturze 110°C i spieka w ciągu 3 minut w temperaturze 150°C a następnie zmiękcza się ją przez napawanie 10% emulsją zmiękczacza polietylenowego i suszy.

Ognioodporność tak spreparowanej dzianiny określa się przy użyciu metody, podanej w DDC FF—71. Początkowa długość zwęglenia wynosi 2,54 cm, a po 50 praniach i suszeniach w suszarce bębnowej długość zwęglenia wynosi 6,35 cm.

Przykład III. W 50 częściach wody dysperguje się jak w przykładzie I 70 części subtelnie roz-

drobnionego pięciobromotoluenu i 20 części dwutlenku tytanu o średnim rozmiarze cząstek 1—2 mikronów. Dyspersję tę oznacza się jako dyspersję III.

5 50 części dyspersji III rozpuszcza się w 400 częściach wody i do otrzymanego roztworu dodaje się 10 części 50% lateksu akrylonitrylo-butadienowo-styrenowego o temperaturze zeszklenia -60°C . Powstałą mieszaninę napawa się podobnie jak w przykładzie I i II tkaninę, wykonaną w 80% z rayonu i w 20% z dwuoctanu celulozy. Tkaninę suszy się w temperaturze 110°C, spieka w temperaturze 150°C, zmiękcza 10% emulsją zmiękczacza polietylenowego i ponownie suszy.

10 Tak przygotowaną tkaninę, której palność określono według AATCC Flammability Test 34—1967, wykazuje po 5 praniach i suszeniach w suszarce bębnowej średnią długość zwęglenia wynoszącą 18,16 cm, a po 5 przemysłowych praniach na sucho długość zwęglenia wynosi 20,7 cm.

15 Przykład IV. W 40 częściach wody dysperguje się, jak w przykładzie I, 70 części trójfosforanu dwubromofenylu i 10 części trójtlenku antymonu o średnim rozmiarze cząstek 1—2 mikronów. Dyspersję tę oznacza się jako dyspersję IV.

20 W 30 częściach wody dysperguje się 50 części 50% emulsji lateksu kopolimeru akrylanu butylu, N-metyloamidu kwasu karylowego i akrylonitrylu o temperaturze zeszklenia 0°C . Do roztworu tego dodaje się 10 części 50% wodnej dyspersji niebieskiej dyspersji nr I /wskaźnik barwy 42025/ i 10 części dyspersji IV a powstałą mieszaninę miesza się do uzyskania jednorodności.

25 W roztworze tym zanurza się tkaninę wykonaną w 100% z włókien szklanych, nadmiar roztworu usuwa się przez wyżymanie pomiędzy dwoma wałkami, aby uzyskać 50% wchłonięcia wilgoci, suszy się w temperaturze 110°C i spieka w ciągu 3 minut w temperaturze 150°C.

30 Tkanina ta, której palność bada się zgodnie z AATCC Flammability test 34—1967 początkowo, po pięciu praniach i suszeniach w suszarce bębnowej i po pięciu przemysłowych czyszczeniach metodą suchą wykazuje długość zwęglenia 7,62 cm.

35 Przykład V. Postępując jak w przykładzie I, w 50 częściach wody dysperguje się 70 części subtelnie rozdrobnionej trójbromoaniliny i 15 części trójtlenku glinu rozdrobnionego do cząstek o mikronowych rozmiarach o średnim rozmiarze cząstek wynoszącym 1—2 mikronów. Dyspersję tę oznacza się jako dyspersję V.

40 W 14,5 częściach wody rozpuszcza się 0,5 części pirofosforanu sodowego i do roztworu dodaje się, silnie mieszając, 10 części subtelnie rozdrobnionej kredy i 50 części dyspersji V. Po zakończeniu dodawania całość miesza się z 45 częściami 50% emulsji wodnej polimeru, otrzymanego przez kopolimeryzację akrylanu metylu, N-metyloamidu kwasu akrylowego, akrylonitrylu i kwasu akrylowego o temperaturze zeszklenia -2°C . Lepkość tej dyspersji doprowadza się do 35 000 cP przez dodanie 24 części 3% roztworu metoksycelulozy. Wreszcie do powstałej dyspersji dodaje się 1 część 10% roztworu kwasu szczawiowego /katalizator kwasowy/. Dyspersję tę oznacza się jako V—A.

Dyspersję V—A powleka się jednostronnie przy użyciu łopatką lekarskiej kawałek tkaniny wykonanej w 80% z rayonu i 20% z dwuocianu celulozy, poddanego obróbce jak w przykładzie III. Ilość nałożonej dyspersji stanowi 70% wagowych w przeliczeniu na ciężar włókna. Tkaninę suszy się w temperaturze 125°C i sieciuje w ciągu 2 minut w temperaturze 160°C.

Tkanina poddana takiej obróbce badana metodą AATCC 34—1967 wykazuje początkowe, po pięciu praniach i po pięciu czyszczeniach na sucho długość zwęglenia 7,62 cm. Ta sama tkanina powleczona tą samą kompozycją, ale bez dyspersji V badana tą samą metodą określania palności ulega całkowitemu zniszczeniu.

Przykład VI. Podobnie jak w przykładzie I, w 40 częściach wody dysperguje się 70 części drobno sproszkowanego bezwodnika czterobromoftalowego i 10 części trójtlenku arsenu o średnim rozmiarze cząstek wynoszącym 1—2 mikronów. Otrzymaną dyspersję oznacza się jako dyspersję VI.

Używając standardowy mały kulowy sporzędza się powierzchnię farbę lateksową o następujących składnikach:

	Części wagowe	
	VI—A	VI—B
Woda	300	300
Anionowy środek dyspergujący	1	1
Zagęszczacz — hydroksyetyloceluloza	5	5
Talk	125	125
Rutyl /dwutlenek tytanu/	225	225
Lateks, zawierający 50% stałego kopolimeru octanu winylu i akrylanu etylu	400	400
Dyspersja VI	45	—

Dyspersję sporządza się, rozpuszczając wstępnie składniki w określonym porządku w zbiorniku wyposażonym w szybkoobrotowe mieszadło powodujące powstawanie dużych sił ścinających a następnie przenosi się powstałą dyspersję do małego kulowego i miele w ciągu 5 godzin.

Dwa kawałki sklejk powleka się obustronnie przy użyciu pędzla malarskiego dyspersjami VI—A i VI—B i suszy nad powietrzem w temperaturze pokojowej.

Palność obu kawałków sklejk badano wystawiając je w ciągu 15 sekund na działanie palnika butanowego. Kawałek sklejki poddany obróbce dyspersją VI—A gaśnie natychmiast po usunięciu płomienia, mając zwęgloną powierzchnię tam, gdzie płomień zetknął się z powłoką, podczas gdy sklejka powleczona dyspersją VI—B płonie w dalszym ciągu aż do całkowitego spalania.

Przykład VII. Postępując jak w przykładzie I, w 40 częściach wody dysperguje się 70 części subtelnie rozdrobnionego sześcioklorocyklopentadienodwubromocykloheksanu i 10 części trójtlenku antymonu rozdrobnionego do cząstek o rozmiarach mikronowych o średnim rozmiarze cząstek wynoszącym 1—2 mikronach. Dyspersję tę oznacza się jako dyspersję VII.

W 40 częściach wody i 40 częściach 50% wodnej emulsji polimeru otrzymanego w reakcji mieszaniny izomerów toluenodwuzocyjanianu z produktem kondensacji glikolu etylenowego o ciężarze czą-

steczkowym około 4000 i hydroksylem jak w przykładzie II dysperguje się 20 części dyspersji VII.

W roztworze tym zanurza się kawałek tkaniny obiciowej wykonanej w 100% z nylonu a nadmiar roztworu usuwa się przez wyżymanie pomiędzy dwoma wałkami do osiągnięcia 70% wchłoniętej wilgoci a następnie tkaninę suszy się w temperaturze 125°C.

Tkaninę poddaną takiej obróbce uważa się za ognioodporną, gdy podczas badania metodą AATCC 34—1967 zwęglą się na długość 7,62 cm, podczas gdy tkanina niepoddana obróbce badana tą samą metodą spala się na całej długości.

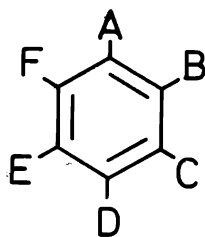
Postępując jak w przykładzie I i VII w podanych recepturach można stosować różne związki nadające ognioodporność, a mianowicie: jako polibromodwufenyl stosuje się sześciobromodwufenyl, jako tlenek polibromodwufenylu stosuje się tlenek dziesięciobromodwufenylu, jako polibromobenzen stosuje się sześciobromobenzen, jako polibromotoluen stosuje się pięciobromotoluen, jako polibromochlorotoluen stosuje się czterobromochlorotoluen, jako polibromofenol stosuje się pięciobromofenol, jako polibromoanilinę stosuje się trójbromoanilinę, jako kwas polibromobenzoowy stosuje się kwas dwubromobenzoowy, stosuje się także trójfosforany polibromofenoli, jako polibromocyklopenten stosuje się czterobromocyklopentan, jako polibromocykloheksan stosuje się sześciobromocykloheksan, jako polibromocykloheksan stosuje się sześć bromocykloheksan, jako polibromocykloheksan stosuje się sześciobromocykloheksan, jako polibromocykloheksan stosuje się sześciobromocykloheksan, oraz sześcioklorocyklopentadienodwubromocykloheksan i N,N'-etylobis/dwubromonorborenodwukarbosyamid/.

Zastrzeżenie patentowe

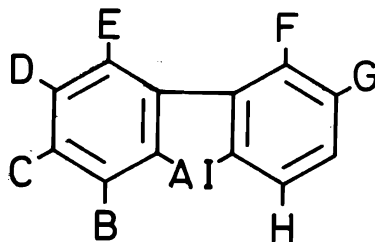
Środek do nadawania ognioodporności tekstylnym materiałom palnym, znamienny tym, że składa się z bromowanego, aromatycznego lub cyklicznego związku organicznego, stanowiącego pochodne benzenu o wzorze 1, dwufenylu o wzorze 2, trójfufenylu o wzorze 3, fenolu o wzorze 4, toluenu o wzorze 5, kwasu benzoowego o wzorze 6 i aniliny o wzorze 7, w których podstawniki A—N', takie same lub różne, oznaczają atom, H, Br, grupę CH₃, C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉, grupę o wzorze 8, X, Y i Z takie same lub różne, oznaczają atom wodoru, grupę o wzorze CH₃, C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉, O=C—M, grupę o wzorze ogólnym 9, 10, 11, w których N' i M takie same lub różne, oznaczają atom H, grupę NH₂, NH, atom Na, K, Li, Ca, Mg, Ba, Sb, Ti, grupę o ogólnym wzorze 1, w którym jeden z podstawników A—F może oznaczać wolną wartościowość, grupę o wzorze 4 lub 6, w których X oznacza wolną wartościowość lub grupę o wzorze 7, w którym X lub Y oznacza wolną wartościowość, związki alicykliczne o ogólnych wzorach 12, 13, 14, bis/sześcioklorocyklopentadieno/cykloheksan o wzorze 15, dwubromosześcioklorocyklopentadienocykloheksan, o wzorze 16, N,N'-etylobis/amid kwasu dwubromonorborenodwukarboksylowego/ o wzorze 17, z tlenku metalu takiego jak Al, Ga, Si, Ge, As, Sb, Bi, Ti lub Zr w dyspersji wodnej, z

wodnej emulsji polimerycznego środka wiążącego o wysokim ciężarze cząsteczkowym, takiego jak polimery estrów kwasu akrylowego, kopolimery styrenowo-butadienowe, kopolimery akrylonitrylu-styrenu-butadienu, kopolimery akrylanu etylu-N-metyloakryloamidu-akrylonitrylu-kwasu akrylowego, kopolimery octanu winylu-akrylanu etylu, akrylanu butylu-N-metyloakryloamidu-akrylonitrylu i polimery poliuretanowe, ze środka zwilżającego, środka dyspergującego i koloidu ochron-

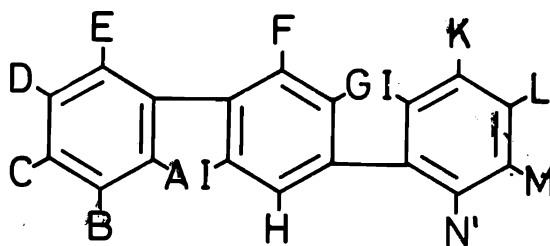
nego, przy czym bromowany związek i tlenek metalu są stałe w temperaturze pokojowej, zasadniczo całkowicie nierozpuszczalne w wodzie, rozdrobione do średniego rozmiaru cząstek poniżej 2 mikronów, w ilości 1:4 części wagowych związku bromowanego do 0,1:1 części wagowych tlenku metalu, a polimeryczny środek wiążący rozpuszczalny w ilości takiej, aby zapewnić osadzenie związku bromowanego i tlenku metalu na chronionym ma-



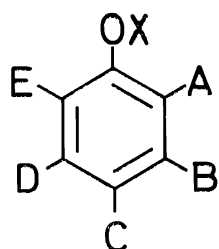
Wzór 1



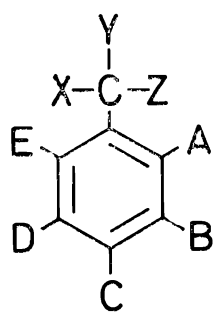
Wzór 2



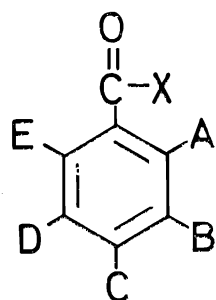
Wzór 3



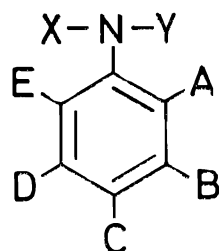
Wzór 4



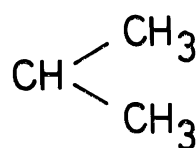
Wzór 5



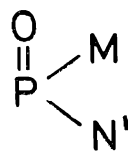
Wzór 6



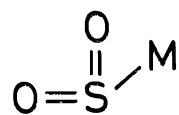
Wzór 7



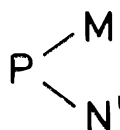
Wzór 8



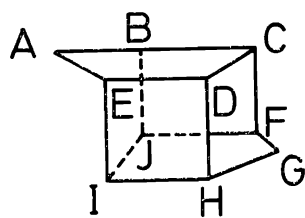
Wzór 9



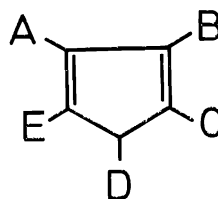
Wzór 10



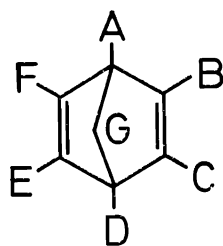
Wzór 11



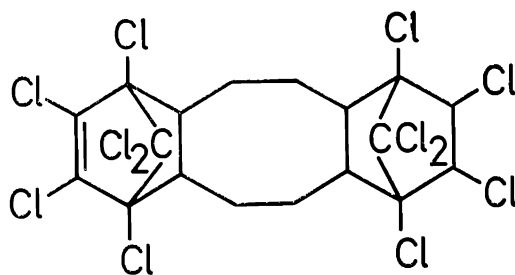
Wzór 12



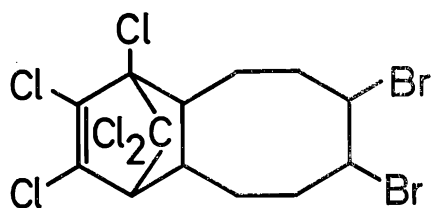
Wzór 13



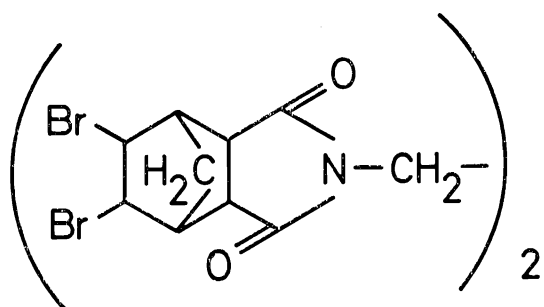
Wzór 14



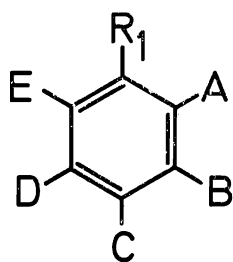
Wzór 15



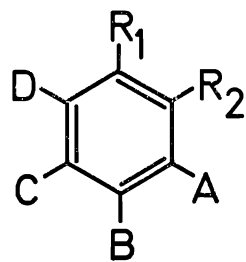
Wzór 16



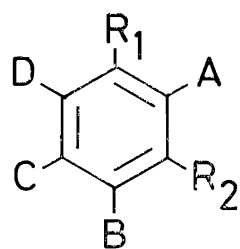
Wzór 17



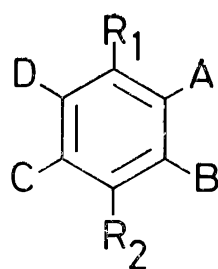
Wzór 18



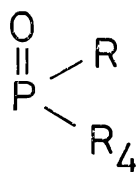
Wzór 19



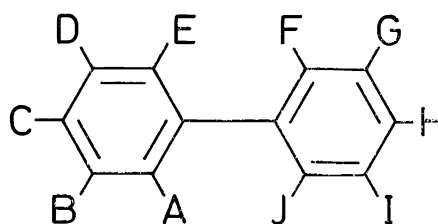
Wzór 20



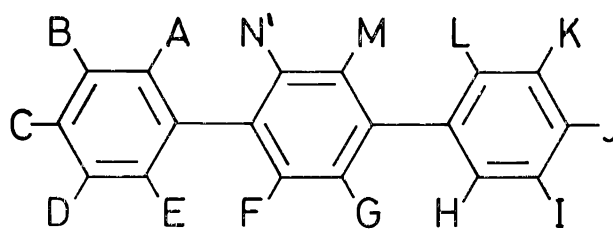
Wzór 21



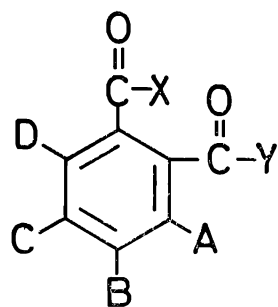
Wzór 22



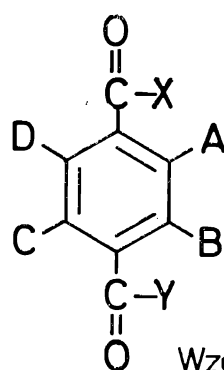
Wzór 23



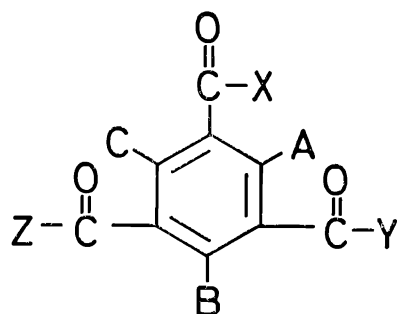
Wzór 24



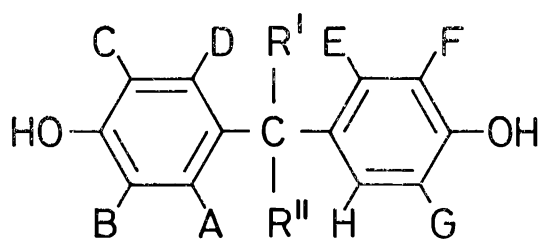
Wzór 25



Wzór 26



Wzór 27



Wzór 28

