

204817



P A T E N T E  
D E  
I N V E N C I Ó N

por "PROCEDIMIENTO PARA HACER RESISTENTES A LA INFLAMACION MATERIALES TEXTILES", a favor de la firma suiza CIBA, Société Anonyme, domiciliada en Basilea (Suiza).--

- o -

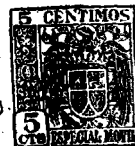
MEMORIA DESCRIPTIVA

5. Se ha encontrado que se puede hacer resistente a la inflamación el tejido textil, si se impregnan los tejidos con una solución o dispersión acuosa que contenga una sal de una base volátil, conteniendo nitrógeno, y un ácido fosfórico que contenga en proporción al fósforo menos oxígeno que el ácido orto-fosfórico, un producto de condensación de una aminotriacina con formaldehido, y urea, o mezclas de urea y compuestos que se derivan de la urea, secándolos a temperaturas aumentada.

10. Como productos de condensación de aminotriacinas con formaldehido, se puede recurrir a los metilolcompuestos de la 2,4,6-triamino-1,3,5-triacina (melamina), además a metilolcompuestos de tales derivados de la melamina que contengan aún, a lo menos, un grupo amino, de preferencia por lo menos dos grupos amino, por ejemplo metilolcompuestos de melam, melam, ammelina, ammelida o de aminotriacinas hal genosustituidas, como

15.

204817 AGU



- 2-cloro-4,6-diamino-1,3,5-triacina, además a metilolcompuestos de guanaminas, como por ejemplo benzoguanamina (2-fenil-4,6-diamino-1,3,5-triacina), acetoguanamina (2-metil-4,6-diamino-1,3,5-triacina), o formoguanamina (4,6-diamino-1,3,5-triacina) y, finalmente, a metilolcompuestos que están parcialmente eterificados con alcoholes alifáticos de peso molecular inferior, como alcohol metílico, o alcohol butílico, vg. éter metílico demetilolmelaminas con 4-6 grupos de metilol, en los cuales están eterificados 2-6 grupos metilol. De preferencia llegan a aplicación las metilolmelaminas, particularmente aquellas que son ilimitadamente hidrosolubles. Constituyen productos de condensación muy apropiados aquellos ilimitadamente solubles en agua, que resultan obtenibles a base de 1 mol de melamina y aproximadamente 2-3 moles de formaldehído. Se sobreentiende que se puede utilizar, asimismo, mezclas de tales productos de condensación de aminotriacinas.
- 5.
- 10.
- 15.

- Entre los ácidos fosfóricos, cuyas sales con bases volátiles conteniendo nitrógeno llegan a aplicación y que contienen en proporción con el fósforo menos oxígeno que el ácido orto-fosfórico, ha de indicarse ante todo el ácido pirofosfórico. También pueden emplearse sales del ácido metafosfórico, o de ácidos fosfóricos que contienen nitrógeno, como ácido diamidofosfórico, o ácido diimidodifosfórico.
- 20.

- Como sales de los ácidos fosfóricos indicados entran en consideración, particularmente, las sales de amonio; pero se pueden usar, asimismo, sales que se derivan de aminas orgánicas volátiles, como por ejemplo metilamina, dietilamina, tripropilamina, monoetanolamina, piperidina, o morfolina. Además, son muy apropiadas mezclas de sales, como son obtenidas si se calienta ácido pirofosfórico u otros ácidos fosfóricos y urea a temperaturas más altas.
- 25.
- 30.



204817 E 1 AG 5

Como compuestos que se derivan de la urea y que llegan a aplicación al lado de la urea, se citan a título de ejemplo los alquilderivados, como monometilurea, dietilurea simétrica y asimétrica; además entran en cuenta, la diciandiamida, diciandiamidina, guanidina, biguanida, biureto, y otro. También resulta adecuada la mezcla de los productos de transposición en el calor de la urea que son obtenidos, si se calienta urea a aproximadamente  $160^{\circ}$ .

5. Para la preparación de los baños de impregnación, los diferentes componentes son disueltos o dispersados en agua. También es posible preparar soluciones madre concentradas, a base de las sales de los ácidos fosfóricos indicados más arriba, particularmente del ácido pirofosfórico y de la urea o de las mezclas de urea y de los compuestos que se derivan de la urea, y adicionar seguidamente una solución de esta índole a la solución del producto de condensación de aminotriacina-formaldehído, en cuya operación son obtenidas soluciones claras y dispersiones muy finamente dispersadas. Esta forma de realización del procedimiento es particularmente ventajosa, si se utiliza como sal de los ácidos fosfóricos caracterizados al principio, la mezcla reaccional que es obtenida si se calienta ácido pirofosfórico con urea, a temperaturas más altas. Los ensayos efectuados han dado por resultado que el empleo de una mezcla reaccional de esta índole resulta muy apropiada para el presente procedimiento. Para la preparación de tal mezcla son calentados los componentes, es decir, el ácido pirofosfórico y la urea, a temperaturas más elevadas, por ejemplo a  $160^{\circ}$ . Conviene utilizar gravimétricamente más urea que ácido pirofosfórico; se han mostrado como favorables proporciones de mezcla de por ejemplo 3 partes de ácido pirofosfórico a 5 partes de urea, ó 3 partes de ácido pirofosfórico a
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

204817



8 partes de urea. La mezcla reaccional puede ser disuelta fácilmente en aproximadamente la misma cantidad de agua para que forme una solución madre concentrada. En lugar del ácido pirofosfórico se puede recurrir, asimismo, a otros de los

5. ácidos fosfóricos arriba mencionados para esta transposición, o bien al ácido orto-fosfórico que se transpone durante el proceso de calentamiento, a lo menos parcialmente, en ácidos fosfóricos más pobres en agua.

El impregnado de los tejidos textiles con los baños se efectúa bajo empleo de las medidas e instalaciones conocidas a este efecto. Son utilizados convenientemente los baños de impregnación concentrados que son graduados ligeramente alcalinos, vg. a pH 8, para que se logre en el impregnado de los tejidos un gran aumento de peso, por lo que es intensamente

10. aumentado el grado de la resistencia a la inflamación.

15.

A los baños pueden ser adicionados, para la humectación más buena de los tejidos, todavía medios de humectación. De preferencia son empleados baños con un aproximadamente 30-50 % de contenido seco. Tales baños están estables durante un tiempo prolongado, por ejemplo 4 horas hasta varios días, es decir, que durante su reposo a temperatura ordinaria no se forman compuestos insolubles en agua, o en tanto que tales ya se hubiesen originado al principio, aumenta su cantidad solamente despacio, quedando las porciones no disueltas en fina

20. dispersión. Durante el secado de los tejidos a temperatura aumentada, se van formando a base de los diversos componentes del baño de impregnación y, probablemente, incluso de las fibras textiles también, compuestos insolubles que surten el efecto protector contra la inflamación.

25.

30. Según la temperatura de secado, es fijada la impregua-



204817

- ción en intensidad distinta sobre el material fibroso. Si se efectúa el secado a temperaturas debajo de  $100^{\circ}$ , por ejemplo, a  $70^{\circ}$ , el apresto de resistencia a la inflamación resulta a prueba de agua y el tacto y la resistencia a la rotura de, por ejemplo tejido de algodón, no es alterada. Si se efectúa el secado encima de  $100^{\circ}$ , por ejemplo, a  $120-160^{\circ}$ , o si se seca a temperaturas debajo de  $100^{\circ}$ , llevando <sup>a cabo</sup> un endurecimiento ulterior, a vg.  $120-160^{\circ}$ , entonces resulta el apresto de resistencia a la inflamación, asimismo resistente a un lavado con productos de lavado neutros. Según las finalidades de empleo de los tejidos a tratar se dará la preferencia a la una ó a la otra modalidad de secado. La calidad del apresto de resistencia a la inflamación depende no sólo de las condiciones de secado, o respectivamente de endurecimiento, sino -como ya se ha mencionado arriba- también de la cantidad de las materias de impregnación fijadas en las fibras. Los ensayos han dado el resultado que se impregna convenientemente de modo que se origina un aumento de peso, de no esencialmente menos que un aproximadamente 6 %. Con aumentos de peso de un 10-15 % se obtienen muy buenas resistencias a la inflamación. La impregnación puede tener lugar incluso aun más intensamente, de modo que se logra por ejemplo un incremento de peso de un aproximadamente 20 %. (Los incrementos de peso están referidos a material secado, endurecido, aclarado, y otra vez secado, a cuyo efecto el tejido no tratado sirve de punto de partida).
5. 10. 15. 20. 25. 30.
- Como tejidos que según el presente procedimiento pueden hacerse resistentes a la inflamación, entran en consideración principalmente los que contienen celulosa, por ejemplo, lienzo, yute, viscosa y particularmente algodón. También ha de tenerse en cuenta el tomar recurso a fibras conteniendo proteína, como la lana. En virtud del procedimiento según el invento, se pro-

204817

1 AGO 1952

porciona al tejido tratado, asimismo, aún una cierta protección contra el ataque por microorganismos.

En los siguientes Ejemplos significan partes partes en peso, la relación de parte en peso a parte en volumen es la misma que la entre kilogramo y el litro; las temperaturas están indicadas en grados Celsius.

5.

EJEMPLO 1.

Se calientan 15 partes de ácido pirofosfórico y 80 partes de urea paulatinamente a 140°, adicionando a 140-145° otras

10.

15 partes más de ácido pirofosfórico; se hace subir la temperatura a 160° y se mantiene a esta temperatura durante 30 minutos.

Seguidamente se hace enfriar a aproximadamente 100°, adicionando a la mezcla reaccional 90 partes de agua, en cuya operación se origina una solución clara. Entonces se hace enfriar a 10-15°,

15.

en cuya operación se va segregando por cristalización una cantidad menor de biureto. De esta precipitación es separado por filtración, y el filtrado mezclado con amoníaco, hasta que la solución presente un pH de 8. Esta solución resulta estable a temperatura ordinaria, pudiendo ser utilizada para la preparación de baños de impregnación.

20.

Se prepara un baño de impregnación de modo que se mezcla 80 partes de la solución concentrada arriba mencionada, 10 partes de un producto de condensación ilimitadamente hidrosoluble a base de 1 mol de melamina y aproximadamente 2-3 moles de formaldehído y 20 partes de agua, con lo cual se origina una reducida cantidad de una precipitación que permanece finamente dispersa.

25.

El algodón es impregnado a temperatura ordinaria con este baño, exprimido y secado a 70°; posteriormente es aclarado a fondo con agua fría y secado otra vez.

30.

204817



En lugar de una impregnación única, puede llevarse a cabo una repetida.

5. La resistencia a la inflamación del tejido es muy buena después de una impregnación doble; no se consume quemando ulteriormente, ni arde latente posteriormente. Por el tratamiento no es perjudicada la solidez a la rotura y el tacto del género ha quedado invariado.

10. La comprobación de las resistencias a la inflamación tuvo lugar en el presente y en los siguientes Ejemplos, según la prueba con mechero de Bunsen vertical. Esta se encuentra descrita, por ejemplo, en el libro de R.W. Little (Flamproofing of Textile Fabrics, Reinhold Publishing Corp., de Nueva York, 1947, págs. 111 y ss.)

EJEMPLO 2.

15. Se impregna tejido de algodón en un baño que está compuesto a base de
- 20 partes de agua
- 10 " " un producto de condensación, ilimitadamente hidrosoluble a base de 1 mol de melamina y aproximadamente
20. 2-3 moles de formaldehído,
- 80 " " una solución que fué obtenida por dilución de alrededor de 40 partes de la mezcla reaccional descrita abajo, en 40 partes de agua.

25. Después de exprimido es secado el tejido, a aproximadamente 70°, aclarado con agua y secado otra vez.

La mezcla reaccional arriba empleada fué obtenida por calentamiento de 30 partes de ácido pirofosfórico con 50 partes de urea, durante 30 minutos, a 160°.

30. En lugar del producto de condensación, ilimitadamente hidrosoluble arriba utilizado, a base de 1 mol de melamina y

204817



2-3 moles de formaldehído, puede asimismo emplearse un tal que sea sólo soluble en agua en la proporción de 1:1, ó uno ilimitadamente hidrosoluble que haya sido preparado a base de 1 mol de melamina y 4 moles de formaldehído.

5. EJEMPLO 3.

Se procede con arreglo al Ejemplo 1, pero se seca a 120°. El apresto de resistencia a la inflamación resulta resistente a un lavado llevado a cabo a 70°, durante 30 minutos, en un baño que contiene 1 g por litro de un producto de lavar a base de sulfonato de reacción neutra.

10.

EJEMPLO 4.

Se procede conforme al Ejemplo 2, pero se somete el tejido secado a 70° a un tratamiento térmico durante 10 minutos a 160°.

15. EJEMPLO 5.

a) Se diluye en 80 partes de agua, 20 partes de ácido pirofosfórico y se neutraliza con amoníaco. Seguidamente se adiciona a esta solución 15 partes de urea y 10 partes de un producto de condensación, ilimitadamente hidrosoluble, a base de 1 mol de melamina y aproximadamente 2-3 moles de formaldehído.

20.

El tejido de algodón es impregnado como se describe en el Ejemplo 1. El secado puede tener lugar según los Ejemplos 1, 3 ó 4.

25.

b) Se emplea un baño idéntico como en a), pero se substituyen las 15 partes de urea por 15 partes de la mezcla que es obtenida si se calienta urea durante 30 minutos a 160°.

EJEMPLO 6.

a) Se disuelve en 80 partes de agua, 20 partes de ácido pirofosfórico y se neutraliza con amoníaco. Seguidamente se adiciona a esta solución 12 partes de urea, 3 partes de diciandiamida y

30.

204817



10 partes de un producto de condensación, ilimitadamente hidrosoluble, a base de 1 mol de melamina y aproximadamente 2-3 moles de formaldehído.

5. El tejido de algodón es impregnado como se describe en el Ejemplo 1. El secado puede efectuarse según los Ejemplos 1, 3 ó 4.

b) Se utiliza un baño idéntico como en a), pero se substituye las 3 partes de diciandiamida por 3 partes de biureto.

EJEMPLO 7.

10. Se procede como en el Ejemplo 1, 3, ó 4, pero se utiliza en vez del producto de transposición utilizado en el Ejemplo 1, a base de urea y ácido pirofosfórico, los productos de transposición descritos a continuación.

15. a).- En un matraz agitador se adicionan a 200 partes de ácido orto-fosfórico al 75 %, primero, paulatinamente, 180 partes de carbonato de guanidina, y seguidamente 250 partes de urea. Después de haber quedado todo incorporado, es calentada la mezcla a 160° y mantenida durante 30 minutos a esta temperatura. Después del enfriamiento a 110°, son adicionadas 400 partes de agua, y la solución enfriada a temperatura ambiente es graduada por adición de amoníaco a un pH de 7-8.

20. b).- 200 partes de urea son fundidas e incorporadas paulatinamente, bajo agitación, a 140°, 100 partes de orto-fosfato de diamonio. Posteriormente es calentada la mezcla a 160°, y mantenida durante 30 minutos a esta temperatura. Se origina una fusión clara. Después del enfriamiento a 110°, son agregadas 200 partes de agua. De la solución enfriada a temperatura ambiente se va segregando poco de material insoluble, que es separado por filtración. El filtrado es graduado con amoníaco

25. al pH 8.

30.

204817



5. c).- 250 partes de urea y 100 partes de ácido orto-fosfórico al 75 %, son calentadas a 140°. A la mezcla reaccional son añadidas, a esta temperatura, otras 100 partes de ácido orto-fosfórico al 75% y 50 partes de urea, después de lo cual la mezcla es calentada durante 10 minutos a 160°. Después del enfriamiento a 110°, se adicionadas 400 partes de agua, siendo graduada la solución enfriada a temperatura ambiente con amoníaco a pH 8.
10. d).- 400 partes de urea son fundidas e incorporadas a 140° paulatinamente, 150 partes de ácido metafosfórico en la fusión, en cuya operación la temperatura va subiendo hasta 160°. Después de terminada la adición, la fusión es mantenida todavía durante 15 minutos a 160°, y seguidamente enfriada a 110°, después de lo cual se añaden 400 partes de agua. Después del enfriamiento a temperatura ambiente, es separado por filtración de lo no disuelto, y llevado el filtrado mediante amoníaco a pH 8.
- 15.

EJEMPLO 8.

20. Para el apresto de resistencia a la inflamación de tejidos de algodón, también pueden utilizarse los siguientes baños de impregnación. (Impregnado y secado pueden tener lugar con arreglo al Ejemplo 1, 3 ó 4).
25. a).- 25 partes de pentóxido de fósforo son introducidas despacio en 60 partes de hielo. En esta disolución de ácido metafosfórico son disueltas 30 partes de urea y 44 partes de solución de amoníaco al aproximadamente 25 %. Para la preparación de un baño de impregnación son mezcladas 80 partes de esta solución con una tal solución de esta índole de 10 partes de un producto de condensación, ilimitadamente hidrosoluble, a base de 1 mol de melamina, y 2-3 moles de formaldehído en 20 partes de agua.
30. b).- Se monta un baño de impregnación de modo que se disuelve 14 partes de diimidodifosfato de amonio (obtenible según A.

204817



Mente, Ann. 248, 244, (1888), a base de oxiclорuro de fósforo y carbamato amónico) y 22 partes de urea, en 66 partes de agua y que se mezcla con una solución de 10 partes de un producto de condensación, ilimitadamente hidrosoluble, a base de 1 mol de melamina y 2-3 moles de formaldehido en 20 partes de agua.

5. c).- 10 partes de ácido diamidofosfórico (obtenible según Stokes, Am, Chem. Journ., 16, 123) y 10 partes de urea, son disueltas en 40 partes de agua, graduando la solución por adición de amoníaco al pH 8. Esta solución es mezclada para la preparación de un baño de impregnación con una solución tal a base de 10 partes de un producto de condensación, ilimitadamente hidrosoluble, a base de 1 mol de melamina y 2-3 moles de formaldehido en 20 partes de agua.

10. d).- 34 partes del producto de condensación abajo descrito a base de pentacloruro de fósforo y amoníaco gaseoso, y 14 partes de urea son disueltas en 74 partes de agua y la solución es graduada con amoníaco al pH 7.5 - 8. El baño de impregnación es preparado por mezclado de esta solución con una tal solución a base de 10 partes de un producto de condensación, ilimitadamente hidrosoluble, a base de 1 mol de melamina y 2-3 moles de formaldehido en 20 partes de agua.

15. El producto de transposición arriba utilizado, a base de pentacloruro de fósforo y amoníaco gaseoso, puede prepararse de la manera siguiente:

25. 208.5 partes de pentacloruro de fósforo son mezcladas con 1800 partes de benzol, incorporándose bajo agitación e intensiva refrigeración exterior, a 5-10°, amoníaco gaseoso seco hasta que ya no se produce ninguna absorción. Durante la transposición se va segregando un precipitado blanco, pulverulento, que se va aumentando continuamente. Es separado por filtración

30.

204817



después de terminada la reacción y secado en el vacío a 30-35°. El polvo blanco obtenido después del secado, es claramente soluble en el agua.

EJEMPLO 9.-

5. La gabardina de lana es tratada para mejorar la aptitud de absorción durante 30 minutos a 45-50°, en un baño que contiene por litro 1 cm<sup>3</sup> de solución de amoníaco al 20 %, y 1 g de un producto de lavar a base de sulfonato, siendo aclarada y secada. El tejido seguidamente es impregnado con el baño descrito en el Ejemplo 1, secado a 80°, otra vez impregnado y secado durante 30 minutos a 80°, y bien aclarado seguidamente.
10. La lana así aprestada presenta una muy buena resistencia a la inflamación. El tacto del tejido no ha sido alterado por el tratamiento.
15. La invención, dentro de su esencialidad, podrá llevarse a la práctica en otras variantes que las citadas a título de ejemplos, empleando los medios, aparatos, proporciones y temperaturas más adecuados a cada caso: por quedar todo ello comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.

N O T A

20. Hecha la descripción del presente invento, se hace constar que la presente solicitud se acoge a los derechos de prioridad de la solicitud de patente suiza N° 70.610, depositada el día 3 de Agosto de 1951, y se declaran como nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones:
25. 1ª.- Procedimiento para hacer resistentes a la inflamación materiales textiles, caracterizado porque se impregnan los tejidos con una solución o dispersión acuosas que contiene una sal de una base volátil conteniendo nitrógeno y de un ácido fos-



20487

fórico, el cual en relación con el fósforo contiene menos oxígeno que ácido orto-fosfórico, un producto de condensación de una aminotriacina con formaldehído y urea, o mezclas a base de urea y compuestos que se derivan de la urea, y que se seca a temperatura aumentada.

5.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se utiliza un baño que contiene una metilolmelamina.

10.

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se emplea un baño que contiene un producto de condensación hidrosoluble a base de 1 mol de melamina y aproximadamente 2-3 moles de formaldehído.

15.

4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 - 3ª, caracterizado porque se utiliza un baño que contiene profosfato de amonio.

5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª - 4ª, caracterizado porque se emplea un baño que contiene urea y compuestos que se derivan de la urea.

20.

6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª - 5ª, caracterizado porque se utiliza un baño que contiene los productos de transposición de la urea que son obtenidos si se calienta la urea a 160°.

25.

7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª - 3ª, caracterizado porque se emplea un baño que contiene la sal del ácido fosfórico de la índole caracterizada en la reivindicación 1ª, la urea y los compuestos en forma de la mezcla reaccional, que se derivan de la urea, que son obtenidos si se calienta urea con ácido pirofosfórico a temperaturas más altas.

30.

8.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 - 3 y 7ª, caracterizado porque se utiliza un baño que contiene la mezcla

204817-1 AGU



reaccional, que es obtenida si se calientan 3 partes de ácido pirofosfórico y 5 partes de urea durante 30 minutos a 160°.

5. 9.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 - 3ª y 7ª, caracterizado porque se emplea un baño que contiene disuelta la mezcla reaccional, que es obtenida si se calientan 3 partes de ácido pirofosfórico y 8 partes de urea durante 30 minutos a 160°.

10. 10.- Procedimiento según las reivindicaciones 1-3, 7 y 8ª, caracterizado porque se emplea un baño que contiene en 55 partes de agua 10 partes de un producto de condensación, ilimitadamente hidrosoluble, a base de 1 mol de melamina y aproximadamente 2-3 moles de formaldehído, y 45 partes de la mezcla reaccional que es obtenida si se calientan 3 partes de ácido pirofosfórico con 8 partes de urea durante 30 minutos a 160°.

15. 11.- Procedimiento según las reivindicaciones 1-10ª, caracterizado porque se seca a temperaturas debajo de 100°.

12.- Procedimiento según las reivindicaciones 1-11ª, caracterizado porque se seca a temperaturas de aproximadamente 70°.

20. 13.- Procedimiento según las reivindicaciones 1-10ª, caracterizado porque se seca a temperaturas más allá de 100°.

14.- Procedimiento según las reivindicaciones 1-10ª y 13ª, caracterizado porque se seca a 120-160°.

25. 15.- Procedimiento según las reivindicaciones 1-12ª, caracterizado porque se efectúa un endurecimiento posterior a 120-160°.

16.- Procedimiento para hacer resistentes a la inflamación materiales textiles.

Según se describe y reivindica en la presente memoria, que consta de catorce hojas, foliadas y escritas por una sola cara.

Madrid, a 12 de Agosto de 1952.-

P. S.

J. SERN MIRALLES