

406512



Case 1-7725/4

Int. Cl.: BOL, COYB

~~406512~~

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA IGNIFUGACION DE MATERIALES DE FIBRA ORGANICOS", a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG, residente en BASILEA. (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

- Objeto de este invento es un procedimiento para la preparación de productos de condensación solubles en agua, a base de compuestos de hidroximetilfosfonio y cianamida, caracterizado por condensarse a temperatura de 40 a 120°C a) un mol de un compuesto de tetrakis-(hidroximetil)-fosfonio con b) 0,02 a 0,5 moles (preferentemente, 0,1 a 0,3 moles) de cianamida, eventualmente en presencia de formaldehído o de un agente donador de formaldehído y eventualmente en presencia de un disolvente orgánico inerte, condensarse eventualmente a continuación a temperaturas de 100 a
- 5.
- 10.

406512



150°C y esterificarse eventualmente, por lo menos en parte, los grupos hidroxílicos libres con un alcohol, a lo menos, de 1 a 4 átomos de carbono y eventualmente transformarse las sales de los productos de condensación en los hidróxidos respectivos.

5. La condensación se efectúa de preferencia a temperatura de 70 a 110°C y en un disolvente orgánico inerte o una mezcla de disolventes. Son aptos para ello sobre todos los hidrocarburos aromáticos, como, por ejemplo, el tolueno, orto-, meta- o para-xileno o una mezcla de ellos, o también las mezclas de xileno, tolueno, xileno-benceno o xileno-decahidro-naftalina. Se prefiere efectuar la eventual condensación consecutiva a temperaturas de 125 a 140°C o en particular de unos 135°C, es decir, al punto de ebullición del disolvente o de la mezcla de disolventes.

10. Es posible asimismo efectuar la condensación en ausencia de disolvente orgánico inerte; por ejemplo, sirviéndose como disolvente del producto de condensación ya preparado o condensando en fusión.

15. De conveniencia se procede calentando a punto de ebullición el compuesto de tetrakis-(hidroximetil)-fosfonio, que ordinariamente se halla en forma de solución acuosa, junto con el componente b), eventualmente en un disolvente, y destilando el agua. En calidad de compuesto de tetrakis-(hidroximetil)-fosfonio entran en cuenta sobre todo las sales y el hidróxido.

20. Entre las sales de tetrakis-(hidroximetil)-fosfonio empleadas se prefieren los haluros (como,

= 3 =

406512



1972

por ejemplo, el bromuro o, en particular, el cloruro), El cloruro de tetrakis-(hidroximetil)-fosfonio se designa en lo que sigue como THPC.

5. Siempre que se emplee como producto de partida el hidróxido de tetrakis-(hidroximetil)-fosfonio (THPOH), es conveniente preparar éste de antemano mediante neutralización en solución acuosa con una base (por ejemplo, hidróxido sódico), a partir de una sal respectiva (por ejemplo, THPC), y deshidratación consecutiva.

10.

El formaldehído que en ocasiones se emplea conjuntamente se halla de preferencia en forma de solución acuosa, En concepto de agente donador de formaldehído entra en cuenta sobre todo el paraformaldehído.

15.

La eterificación que eventualmente se realiza del producto de condensación que contiene todavía grupos hidroxílicos libres se lleva a cabo, por ejemplo, con n-butanol, n-propanol, etanol o, en particular, metanol. Se actúa entonces de preferencia en medio ácido.

20.

Los catalizadores ácidos que eventualmente se emplean en la condensación son de preferencia sales de acción ácida (ácidos de LEWIS), como cloruro de magnesio, cloruro de hierro trivalente, nitrato de zinc o trifluoruro de boro/éter dietílico. El empleo simultáneo de estos catalizadores es recomendable particularmente para la condensación con THPOH.

25.

Terminada la condensación y la eventual

406512



- eterificación, las sales de los productos de la condensación pueden también ser transformadas, totalmente o en parte, en los hidróxidos respectivos, lo cual se realiza normalmente por adición de bases fuertes, como
5. hidróxidos alcalinos o alcalinotérreos (por ejemplo, hidróxido sódico, hidróxido potásico o hidróxido cálcico) o también carbonato sódico. La cantidad de base se ajusta entonces convenientemente de modo que el pH de la mezcla sea de 5 a 8 aproximadamente. Esta transformación se lleva a cabo de conveniencia en el baño de aplicación.
- 10.

- Muchas veces los productos finales presentan un olor ingrato, causado por compuestos de fósforo trivalente volátiles, de peso molecular bajo (por ejemplo, fosfinas, como <sup>la</sup>trihidroximetilfosfina). Este olor puede eliminarse mediante un tratamiento oxidativo posterior del producto de la condensación; por ejemplo, mediante introducción de aire u oxígeno en la mezcla reaccional/<sup>o</sup>mediante adición de oxidantes (como peróxido de hidrógeno o persulfato potásico).
- 15.
- 20.

- Los productos de esta condensación se utilizan para ignifugar el material de fibra orgánico, particularmente los géneros textiles. Se procede convenientemente aplicando a estos materiales una preparación acuosa que contenga a lo menos:
- 25.

- 1) un producto de condensación del tipo que se ha indicado y
- 2) un compuesto polifuncional que sea distinto de los productos de condensación según 1),

406512

.95



y acabando los materiales así tratados, mediante el proceso de fijación térmica, por almacenamiento en húmedo, por almacenamiento en mojado o por amoníaco. Se prefiere la fijación térmica o termofijación.

5. El componente 2) está constituido preferentemente por epóxidos polifuncionales o, sobre todo, por compuestos de nitrógeno polifuncionales. En concepto de epóxidos entran en cuenta sobre todo los epóxidos, líquidos a la temperatura del ambiente y con dos grupos epoxídicos a lo menos, que se derivan preferentemente de fenoles polivalentes. Compuestos de nitrógeno polifuncionales son, por ejemplo, las polialquilenpoliaminas o en, particular, los formadores de aminoplasto o los precondensados aminoplásticos. Se prefieren estos últimos.
- 10.
- 15.

Por formadores de aminoplasto se entienden los compuestos de nitrógeno metilolables; y por precondensados aminoplásticos, los productos de adición de formaldehído a compuestos de nitrógeno metilolables.

20. En concepto de formadores de aminoplasto y respectivamente de compuestos de nitrógeno metilolables cabe reseñar:

25. las 1,3,5-aminotriacinas, como las melaminas N-sustituidas, por ejemplo N-butilmelamina, N-trihalogenmetilmelaminas, triazonas y asimismo ammelina; y guanaminas, por ejemplo benzoguanaminas, acetoguanaminas o también diguanaminas.

Entran además en cuenta: la cianamida, la acrilamina, las alquil- o aril-ureas y -tioureas, las alquilen-ureas o diureas, por ejemplo urea, tiourea,



uronas , etilenurea, propilenurea, acetilendiurea o en particular la 4,5-dihidroxiimidazolidona-2 y sus derivados (por ejemplo, la 4,5-dihidroxiimidazolidona-2 substituida en posición 4 junto al grupo hidroxílico con el radical  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2\text{OH}$ ). Se emplean con preferencia los compuestos metilólicos de una urea, una etilenurea o la melamina. De los productos de la máxima metilolación resultan por lo general productos valiosos, pero éstos se obtienen también de productos de metilolación baja. En calidad de precondensados aminoplásticos con aptos tanto los aminoplastos precondensados predominantemente monomoleculares como los más altos.

También los éteres de estos precondensados aminoplásticos pueden emplearse junto con los productos de la reacción. Son ventajosos, por ejemplo, los éteres de alcoholes (como el metanol, el etanol, el n-propanol, el isopropanol y el n-butanol) o los pentanoles. Sin embargo, conviene que estos precondensados aminoplásticos sean solubles en agua, como, por ejemplo, el éter dimetílico de pentametilolmelamina.

Los materiales de fibra orgánica pasibles de este apresto ignífugo son, por ejemplo, la madera, el papel, las pieles, los cueros o, preferentemente, los géneros textiles. En particular se ignifugan así materiales fibrosos de poliamidas, de celulosa, de celulosa-poliéster o de poliéster, y se prefieren los tejidos de lana, de poliéster o de mezcla de poliéster-celulosa en los que la proporción de poliéster



respecto a la proporción de celulosa está en la relación de 1:4 a 2:1. Entran pues también en consideración, por ejemplo, los tejidos mixtos de poliéster-celulosa llamados de 20/80, 26/74, 50/50 o 67/33.

5. La celulosa o la porción de celulosa del material de fibra procede, por ejemplo, del lino, del algodón, de la seda artificial o de la lana celulósica, Además de las mezclas de fibra de poliéster-celulosa, entran también en cuenta las mezclas de fibra de celulosa con poliamidas naturales o sintéticas. Sobre todo pueden hacerse bien ignífugos con estos productos de condensación los materiales de fibra de lana.
- 10.

15. Las preparaciones acuosas para la ignifugación de los materiales de fibra orgánicos contienen normalmente de 200 a 600 g por litro, y preferentemente de 350 a 450 g por litro, del componente 1) y de 20 a 200 g por litro, y preferentemente de 40 a 120 g por litro, del componente 2). Las preparaciones presentan la mayoría de las veces pH ácido hasta neutro o ligeramente alcalino.
- 20.

25. Las preparaciones para la ignifugación pueden contener todavía, eventualmente, otros suplementos, Para lograr mayor depositación de substancia en los tejidos es ventajosa, por ejemplo, la adición de 0,1 a 0,5 por mil de un polietilenglicol de peso molecular alto. Además, pueden añadirse a las preparaciones los plastificantes usuales; por ejemplo, una emulsión acuosa de polietileno o de aceite de silicona.

Para mejorar la resistencia mecánica de



las fibras pueden agregarse también a las preparaciones copolimerizados idóneos; por ejemplo, copolimerizados de N-metilolacrilamida o asimismo copolimerizados cationactivos. Ventajosas son aquí, por ejemplo, las emulsiones acuosas de copolimerizados a base de

5.

a) 0,25 a 10% de una sal alcalinotérrea de un ácido monocarboxílico insaturado alfa,beta-etilénicamente,

10.

b) 0,25 a 30 % de una N-metilolamida o un éster N-metilolamídico de un ácido mono- o di-carboxílico insaturado alfa,beta-etilénicamente y

c) 99,5 a 60 % a lo menos de otro compuesto copolimerizable.

15.

Estos copolimerizados y su preparación son conocidos. Con el empleo simultáneo de un copolimerizado de este tipo puede influirse favorablemente en la resistencia a la laceración y la resistencia al frote del material de fibra tratado.

20.

Si se añade todavía a la preparación un polimerizado del tipo que se ha expuesto, es ventajoso que la adición se efectúa en cantidades pequeñas; por ejemplo, de 1 a 10 % respecto a la cantidad del producto de condensación. Lo mismo cabe decir de un eventual plastificante, para el que las cantidades respectivas pueden ser igualmente de 1 a 10%.

25.

También es posible (aunque la mayoría de las veces no resulta necesaria) la adición de catalizadores del endurecimiento, como, por ejemplo, cloruro



amónico, dihidroortofosfato amónico, ácido fosfórico, cloruro magnésico, nitrato de zinc, etc.

5. El pH de las preparaciones es normalmente de 2 a 7,5 (preferentemente, de 4 a 7) y se ajusta de la manera ordinaria, por adición de bases o respectivamente de ácidos.

Asimismo puede ser ventajosa la adición de sustancias amortiguadoras; por ejemplo,  $\text{NaHCO}_3$ , fosfato di- y tri-sódico o trietanolamina.

10. Para mejorar la solidez de los aprestos ignífugos y proporcionar un tacto suave, puede ser ventajoso agregar a las preparaciones acuosas parafinas halogenadas en combinación con un compuesto de haluro de polivinilo.

15. La aplicación de las preparaciones a los materiales de fibra se efectúa de manera ya conocida. Preferentemente se actúa con género en piezas y se impregnan éstas en un fular que se ha cargado con la preparación a la temperatura del ambiente.

20. En el procedimiento de fijación térmico, que es el preferido, el material de fibra así impregnado debe ahora secarse y someterse a un tratamiento por calor. De conveniencia se seca a temperatura de 100°C a lo sumo. Luego se somete el material a un tratamiento térmico a temperaturas superiores a 100°C (por ejemplo, de 100 a 200°C, y preferentemente de 120 a 180°C), cuya duración puede ser tanto más breve cuanto más alta sea la temperatura. La duración de este calentamiento es, por ejemplo, de 30 segundos a 10 minutos.
- 25.



- Si se actúa por el procedimiento de fijación en húmedo, se seca primeramente el tejido hasta una humedad residual de un 5 a 20% y luego se le guarda durante 12 a 48 horas a temperatura de unos 40 a 60°C,
5. se le enjuaga, se le lava y se le seca. En el procedimiento de fijación en mojado se procede de modo semejante, con la diferencia de que el material de fibra se guarda completamente mojado. En el procedimiento de fijación con amoníaco el material de fibra tratado,
10. mantenido húmedo, se gasifica primeramente con amoníaco y a continuación se seca.

15. Cuando el medio de reacción es fuertemente ácido, puede ser conveniente un lavado final con un agente aceptor de ácido (preferentemente, con solución acuosa de carbonato sódico).

Los porcentajes y las partes, en los ejemplos que siguen, son partes en peso y respectivamente porcentajes en peso. Los volúmenes se refieren a las partes en peso como el mililitro al gramo.

20. EJEMPLO 1

- En un recipiente agitador de 500 volúmenes de capacidad, provisto de separador de agua y termómetro, se calientan hasta el punto de ebullición, con agitación rápida, 244 partes de una solución acuosa de THPC
25. al 78 % (1 mol de THPC), 10,5 partes de cianamida (0,25 moles) y 200 partes de una mezcla de isómeros de xileno. Al punto de ebullición de 102°C empieza el desprendimiento aceotrópico del agua de la solución acuosa de THPC. Después de la exclusión de esta agua (53,5 partes),

406512



la temperatura de ebullición del xileno es de 130° C. Mediante tratamiento adicional a 130°C se excluyen ahora acetótrópicamente 22 partes más de agua, lo que hace que el producto de la condensación forme una masa muy viscosa. Se enfria hasta 90° C, se disuelve el producto por adición de 200 partes de agua y se separa por succión la mayor parte del xileno. Se evapora completamente la solución acuosa, en vacío y a 70° C, y se obtienen 168 partes de un producto de condensación incoloro, muy viscoso, que en solución acuosa da con amoníaco un fuerte precipitado.

El análisis revela un contenido de P de 17,2 % y un contenido de N de 3,7 %.

El espectro infrarrojo de este producto muestra las bandas siguientes

Banda ancha alrededor de	3200	cm <sup>-1</sup>	fuerte
" aguda	"	2910	" débil
Espaldón ancho	"	2850	" medianamente fuerte
" "	"	2620	" mediano
" "	"	2350	" débil
Banda aguda	"	2170	" "
" "	"	2070	" "
" ancha	"	1640	" mediana
" "	"	1540	" "
" "	"	1410	" "
" aguda	"	1300	" "
" ancha	"	1260	" débil
" "	"	1160	" mediana
" aguda	"	1100	" débil

406512



Banda aguda alrededor de  $1040 \text{ cm}^{-1}$  fuerte  
 " ancha " "  $920$  " medianamente fuerte

EJEMPLO 2

5. En un recipiente agitador de 500 volúmenes de capacidad, provisto de termómetro y refrigerador de reflujo, se tratan a temperatura interna de  $100$  a  $105^{\circ}\text{C}$ , durante 2 horas, 244 partes de una solución acuosa al 78 % de THPC (1 mol de THPC) y 10,5 partes de cianamida (0,25 moles). Al principio del tratamiento la temperatura sube transitoriamente hasta  $110^{\circ}\text{C}$ . Terminado el tratamiento, se excluye el agua en vacío y a  $70^{\circ}\text{C}$ .

10. Se obtienen 199 partes de un precondensado límpido, incoloro y poco viscoso.

15. El análisis muestra un contenido de P de 15,3 % y un contenido de N de 3,4 %.

El espectro infrarrojo de este producto presenta las bandas siguientes:

	Banda ancha	alrededor de	$3200 \text{ cm}^{-1}$	fuerte
	" aguda	"	$2920$	" débil
20.	Espaldón ancho	"	$2850$	" medianamente fuerte
	Banda ancha	"	$2620$	" mediana
	Espaldón ancho	"	$2350$	" débil
	Banda aguda	"	$2070$	" medianamente débil
	" ancha	"	$1640$	" mediana
25.	" "	"	$1550$	" mediana
	" "	"	$1410$	" mediana
	" aguda	"	$1295$	" débil
	" "	"	$1260$	" débil
	" ancha	"	$1190$	" débil

406512



Banda aguda	alrededor de	1040 $\text{cm}^{-1}$	fuerte
" ancha	"	920 "	mediana

EJEMPLO 3

5. Se procede tal como se ha descrito en el ejemplo 2, pero empleando 21 partes de cianamida (0,5 moles).

Se obtienen 185 partes de un precondensado viscoso, amarillento.

10. Para mejor manipulación en la elaboración ulterior, se vuelve a diluir el producto con agua hasta un contenido de substancia activa del 70 %.

El espectro infrarrojo de este producto muestra las bandas siguientes:

15.	Banda ancha	alrededor de	3200 $\text{cm}^{-1}$	fuerte
	" aguda	"	2920 "	débil
	Espaldón ancho	"	2850 "	medianamente fuerte
	" "	"	2630 "	mediano
	" "	"	2350 "	débil
	Banda aguda	"	2070 "	"
20.	" ancha	"	1640 "	mediana
	" "	"	1550 "	"
	" "	"	1400 "	"
	Espaldón ancho	"	1290 "	modiano
	Banda aguda	"	1260 "	débil
25.	" ancha	"	1190 "	medianamente débil
	" aguda	"	1040 "	fuerte
	" "	"	890 "	mediana

EJEMPLO 4

Se procede tal como se ha descrito en el

406512



ejemplo 2, pero incluye todavía, suplementariamente, 21 partes de solución acuosa de formaldehído al 37% (0,25 moles). Terminada la conversión, se enfría hasta la temperatura del ambiente. El producto de la reacción es una solución límpida e incolora, que contiene 74 % de substancia activa.

El espectro infrarrojo de esto producto muestra las bandas siguientes:

	Banda ancha	alrededor de	3200 $\text{cm}^{-1}$	fuerte
10.	" aguda	"	2920 "	débil
	Espaldón ancho	"	2850 "	mediano
	Espaldón ancho	"	2620 "	"
	" "	"	2350 "	débil
	Banda aguda	"	2070 "	"
15.	" ancha	"	1640 "	mediana
	" "	"	1540 "	"
	" "	"	1410 "	"
	" aguda	"	1295 "	débil
	" "	"	1260 "	"
20.	" ancha	"	1190 "	"
	Espaldón ancho	"	1100 "	"
	Banda aguda	"	1040 "	fuerte
	Banda ancha	"	890 "	mediana

EJEMPLO 5

25. En un recipiente agitador de 500 volúmenes de capacidad, provisto de termómetro y de refrigerador de reflujo, se neutralizan a  $P_H$  de 7,2, con 55,6 partes de solución de hidróxido sódico al 30 %, 244 partes de una solución acuosa de THPC al 78 % (1 mol) y a con-

406512.9S



5. continuación se añaden 21 partes de cianamida (0,5 moles). Luego se condensa durante 2 horas a temperatura interna de 100 a 110°C. Después del enfriamiento se obtiene un precondensado amarillo, límpido y poco viscoso, que contiene 63% de sustancia activa.

El espectro infrarrojo de este producto muestra las bandas siguientes:

	Banda ancha	alrededor de	3240 $\text{cm}^{-1}$	fuerte
	" "	"	2910 "	débil
10.	Espaldón ancho	"	2850 "	mediano
	" "	"	2640 "	"
	" "	"	2360 "	"
	Banda aguda	"	2080 "	mediana
	" ancha	"	1640 "	medianamente fuerte
15.	" "	"	1545 "	mediana
	" "	"	1400 "	mediana
	" aguda	"	1300 "	medianamente débil
	" ancha	"	1130 "	mediana
	" aguda	"	1040 "	medianamente fuerte
20.	Espaldón agudo	"	920 "	mediano
	Banda ancha	"	885 "	débil

EJEMPLO 6

25. En un recipiente agitador de 500 volúmenes de capacidad, provisto de separador de agua y termómetro, se calientan a temperatura de ebullición, con agitación rápida, 244 partes de una solución acuosa de THPC al 78 % (1 mol), 10,5 partes de cianamida (0,25 moles) y 200 partes de benceno. En el curso de 8 horas se exclu-

406512



ye aceotrópicamente, con punto de abullición de 75 a 78°C, un total de 57,5 partes de agua. No se observa ya más separación de agua. El producto de la reacción es una masa muy viscosa. A continuación se separa por

- 5. succión la mayor parte del benceno y se disuelve la resina en 200 partes de agua. Se evapora por completo a unos 70°C la solución acuosa que contiene benceno y se obtienen 194 partes de un producto de condensación viscoso, que, para mejor manipulación, se diluye
- 10. con agua hasta 80 % de contenido de substancia activa.

El espectro infrarrojo de este producto muestra las bandas siguientes:

	Banda ancha	alrededor de	3200 cm <sup>-1</sup>	fuerte
	" aguda	"	2920	" débil
15.	Espaldón ancho	"	2350	" mediano
	" "	"	2620	" mediano
	Banda aguda	"	2070	" débil
	" ancha	"	1640	" mediana
	" "	"	1550	" "
20.	" "	"	1415	" "
	" aguda	"	1300	" débil
	" "	"	1260	" débil
	" ancha	"	1190	" débil
	" aguda	"	1040	" fuerte
25.	Espaldón ancho	"	920	" mediano
	" ancho	"	880	" "

EJEMPLO 7

En un recipiente agitador de 500 volúmenes de capacidad, provisto de refrigerador de reflujo y

406512



termómetro, se condensan a 105-110°C de temperatura interna, en fusión y durante 2 horas, 190,5 partes (1 mol) de THPC anhidro, cristalizado, y 0,84 partes (0,02 moles) de cianamida. Después del enfriamiento se obtienen 190 partes de un producto de condensación céreo, incoloro.

El espectro infrarrojo de este producto muestra las bandas siguientes:

	Banda ancha	alrededor de	3200	cm <sup>-1</sup>	fuerte
10.	" aguda	"	2920	"	débil
	Espaldón ancho	"	2830	"	mediano
	" "	"	2610	"	"
	Banda aguda	"	2070	"	débil
	" ancha	"	1630	"	mediana
15.	" "	"	1430	"	"
	" aguda	"	1300	"	débil
	" "	"	1040	"	fuerte
	Espaldón agudo	"	920	"	mediano
	" ancho	"	880	"	"

20. EJEMPLO 8

En la misma instalación, se disuelven en 100 partes de metanol 176 partes de un condensado preparado como en el Ejemplo 7, se trata la solución con 0,1 parte de ácido clorhídrico acuoso al 36% y se etorifica durante 30 minutos a temperatura de reflujo (64-65° C). Luego se enfría hasta 50°C y se excluye en vacío y agitando el metanol sobrante, hasta constancia del peso.

Se obtienen 207 partes de un producto amari-

406512



llento, que cristaliza parcialmente.

El espectro infrarrojo de este invento muestra las bandas siguientes:

	Banda anch:	alrededor de	3240 $\text{cm}^{-1}$	fuerte
5.	" aguda	"	2920 "	débil
	Espaldón ancho	"	2850 "	mediano
	Banda ancha	"	2620 "	modiana
	Espaldón ancho	"	2470 "	débil
	" "	"	2350 "	"
10.	Banda aguda	"	2070 "	medianamente débil
	" ancha	"	1630 "	medianamente fuerte
	" "	"	1420 "	" "
	" aguda	"	1295 "	débil
	" ancha	"	1195 "	"
15.	" aguda	"	1040 "	medianamente fuerte
	Espaldón agudo	"	920 "	mediano
	" ancho	"	880 "	medianamente débil

### EJEMPLO 9

- Se fulardea con los baños de la tabla que sigue
20. tejido de poliéster/algodón 67:33 (PES/CO), de poliéster (PES), de sarga de algodón (CO) y de gabardina de lana (W), se seca a temperatura de 80 a 100° C y a continuación se endurece durante 5 minutos a 150° C (procedimiento de termofijación). Además del procedimiento de termofijación, se pueden emplear también el
25. procedimiento de fijación con amoníaco. El tejido fulardeado se seca a 80° C (no por completo), se gasifica 5 minutos con amoníaco, se fulardea luego en un baño que contiene por litro 300 cc de una solución acuosa de

406512



amoníaco al 24% y, después de un tiempo de permanencia al aire de 5 minutos, se seca a unos 80°C.

5. El tejido de lana y el de poliéster se lavan durante 5 minutos a 40°C en un baño que contiene por litro 4 g de carbonato sódico y 1 g de una solución acuosa al 25 % de un producto de condensación a base de 1 mol de p-tercinonilfenol y 9 moles de óxido de etileno. A continuación se enjuaga y se seca.

10. El tejido de poliéster/algodón y el de algodón se lavan durante 5 minutos a 60°C y respectivamente durante 5 minutos a 95°C con un baño que contiene por litro 5 cc de superóxido de hidrógeno (al 35 %), 3 g de solución acuosa de hidróxido sódico (al 30 %) y 1 g de una solución acuosa al 25% de un producto de concentración a base de 1 mol de l-tercinonilfenol y 9 moles de óxido de etileno. A continuación se enjuaga y se seca.

15. Los tejidos se lavan luego hasta 40 veces durante 45 minutos y a temperaturas de 40°C, 60°C o 95°C en una lavadora doméstica, en un baño que contiene 4 g/litro de un detergente doméstico (lavado SNV-198861).

20. Los diversos tejidos se someten luego a ensayo de la resistencia a la llama (prueba vertical DIN 53906; tiempo de encendido, 6 segundos). Los tejidos no tratados se consumen.

25. Para el tejido de poliéster puro el ensayo de resistencia a la llama se efectúa por el AATCC Test Method 34-1969. El grado de fijación indica la cantidad del agente ignífugo después del lavado final, en tanto



por ciento de la absorción primitiva.

Los resultados están compendiados en la Tabla 2 que sigue

Tabla 1

Componentes	Tratado con el baño						
	A				B		
	Procedimiento de termofijación				Procedimiento de fijación con amoníaco		
	PES/CO	PES	CO	W	PES/CO	CO	W
Producto según el Ejemplo 1 g/l	440	430	189	325	440	250	325
Dimetilolmelamina g/l	103	120	96	70	-	-	-
Producto de condensación <sup>+</sup> g/l	-	-	-	2	2	2	2
P <sub>H</sub> del baño (ajustado con NaOH)	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5
Absorción de baño, %	73	80	80	66	73	77	68
Grado de fijación, %	75	81	81	68	88	55	69

<sup>+</sup>) Producto de condensación a base de p-tercinonilfenol + 9 moles de óxido de etileno





Tabla 2 (continuación)

Componentes (g/l)	Tratado con el baño									
	B		C			D		E		F
	PES/ CO	PES	CO	PES/ CO	PES	PES/ CO	PES	PES/ CO	PES	PES/ CO
Dimetilolmelami na	103	120	96,5	96,5	120	96,5	120	72,5	120	96,5
Producto de con densación <sup>+</sup> )	-	-	-	-	0,5	-	-	-	-	-
Emulsión de aceite de sili cona (al 40 %)	30	-	-	-	-	-	-	-	-	-
pH del baño ajustado con NaOH)	5,5	5,5	5,5	5,9	5,6	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5
Absorción del baño (%)	70	90	80	75	80	75	75	70	70	75
Grado de fija ción (%)	69	75	84	75	78	66	73	68	60	73

+ ) Véase la Tabla 1

Resisten cia a la llama	Tiempo de combustión ulterior (seg.) / Longitud de laceración (cm)									
	B		C			D		E		F
	PES/ CO	PES	CO	PES/ CO	PES	PES/ CO	PES	PES/ CO	PES	PES/ CO
Después del lavado fi nal	0/11	13/12,5	0,75	0/9,5	3/12,5	0/14	-	0/11	6/14,5	0,10,5
Después de 20 lavados (60° C)	0/9,5	-	-	0/9,5	-	0/11	-	0/10	-	0,8,5
Después de 40 lavados (60° C)	0/9,5	-	-	0/9,5	-	0/11	-	-	-	0/10

406512



EJEMPLO 10

Se fulardean con los baños de la Tabla 3 que sigue unos tejidos de poliéster/algodón (PES/CO) 67:33 y 50:50 y luego se los trata como sigue:

5. a) por el procedimiento de termofijación indicado en el Ejemplo 9, con lavado consecutivo a 60°C como el indicado en el Ejemplo 9;
  - b) parcialmente por el procedimiento de fijación en húmedo o de almacenamiento en húmedo:
10. Después de fulardeo hasta 10 % de humedad residual, almacenamiento durante 24 horas hasta 50°C y a continuación enjuague en frío con agua y lavado durante 5 minutos en un baño que contiene 4 g/l de carbonato sódico y 1 g/l de un producto de condensación a base de 1 mol de p-tercinonilfenol y 9 moles de óxido de etileno; luego enjuague y secado;
15. c) parcialmente, después del procedimiento de fijación en mojado o de almacenamiento en mojado :
20. Después de fulardeo, almacenamiento en mojado a 50°C durante 24 horas y a continuación enjuague como en b) y lavado.
25. Los tejidos se lavan luego hasta 20 veces a 60°C como en el Ejemplo 9 y a continuación se ensaya la resistencia a la llama por el método DIN 53 906 (tiempo de encendido, 6 segundos). Los tejidos no tratados se consumen.
- Los resultados están compendiados en la Tabla 3 que sigue,

406512



TABLA 3

Componente g/l	Tratado con						
	PES/CO 50 : 50				PES/CO 67 : 33		
	I	II	III	III	I	II	III
	T	T	F	N	T	T	F
Producto según el Ejemplo 8	545	-	-	-	545	-	-
Producto según el Ejemplo 3	-	530	530	530	-	530	530
Di-trimetilolmelamina	103		103	103	103		103
Eter dimetilico de trimetilolmelamina (al 75 %)	-	153	-	-	-	153	-
Emulsión de aceite de sili cona (al 40 %)	35	35	35	35	35	35	35
pH del baño	5,5	7	4,5	4,5	5,5	7	4,5
Absorción de baño, %	70	70	10	70	70	70	20
g de fósforo/kg de tejido	57	57	57	57	57	57	57
g de nitrógeno/kg de tejido	30	30	30	30	30	30	30

	Resistencia a la llama: tiempo de combustión ulterior (seg.)/Longitud de laceración (cm)						
Después del lavado final	0/7,5	0/7,5	0/7,5	0/8,5	0/9,5	0/10	0/10
Después de 1 lavado	0/7	0/5	0/4	0/7	0/9	0/8	0/7
Después de 5 lavados	0/5	0/7	0/7	0/6	0/7	0/8	0/7
Después de 20 lavados	0/13	0/7	0/8	0/9	0/9	0/8	0/8

= 25 =

406512



-9

- T : procedimiento de termofijación (a)
- F : procedimiento de almacenamiento en húmedo (b)
- N : procedimiento de almacenamiento de mojado (c)

- . . -

### REIVINDICACIONES

5. Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patentes suizas núms. 13303 del 10.9.71 y del 26.7.72.

10. 1. Procedimiento para la ignifugación de materiales de fibra orgánica, caracterizado por aplicarse a estos materiales una preparación acuosa que contiene a lo menos

- 15. 1) un producto de condensación, soluble en agua, a base de un compuesto de hidroximetil-fosfonio y cianamida, el cual se obtiene condensando a temperatura de 40 a 120°C 1 mol de un compuesto de tetrakis-(hidroximetil)-fosfonio con 0,02 a 0,5 moles de cianamida, eventualmente en presencia de formaldehído o de un agente donador de formaldehído y eventualmente
- 20. en presencia de un disolvente orgánico inerte, condensando eventualmente a continuación a temperaturas de 100 a 150°C y eterificando eventualmente, por lo menos en parte, los grupos hidroxílicos libres con un alcohol, a
- 25. lo menos, de 1 a 4 átomos de carbono, y

406512



2) un compuesto polifuncional que sea distinto de los productos de condensación según 1), y acabarse los materiales así tratados, mediante el proceso de fijación por calor, por almacenamiento en húmedo, por almacenamiento en mojado o por medio de amoníaco.

5.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por secarse los materiales tratados y somérseles a un tratamiento térmico.

3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado en que para la preparación del componente 1) la condensación se efectúa a temperatura de 70 a 110°C.

10.

4.- Procedimiento según las reivindicaciones 2 ó 3, caracterizado en que para la preparación del componente 1) la condensación se efectúa en presencia a lo menos de un hidrocarburo aromático inerte, como disolvente.

15.

5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado en que para la preparación del componente 1) se emplea como disolvente a lo menos un xileno.

20.

6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 2 a 5, caracterizado en que para la preparación del componente 1) se condensan entre sí ambos materiales de partida en la relación molar de 1:0,1 a 1:0,3.

25.

7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 2 a 6, caracterizado en que para la preparación del componente 1) se emplea una sal o el hidróxido de tetrakis-(hidroximetil)-fosfonio.



8. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado en que para la preparación del componente 1) se emplea una sal de tetrakis-(hidroximetil)-fosfonio.
5. 9. Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado en que para la preparación del componente 1) se emplea un haluro de tetrakis-(hidroximetil)-fosfonio,
10. 10. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado en que para la preparación del componente 1) se emplea el cloruro de tetrakis-(hidroximetil)-fosfonio.
11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 2 a 10, caracterizado en que para la preparación del componente 1) se esterifica con metanol.
15. 12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 2 a 11, caracterizado en que para la preparación del componente 1), terminada la reacción, se convierten las sales de los productos de condensación en los hidróxidos respectivos.
20. 13. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por emplearse, en calidad de componente 2), un compuesto de nitrógeno polifuncional.
25. 14. Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado por emplearse, en calidad de componente 2), un formador de aminoplasto o un precondensado aminoplástico.



15. Procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado por emplearse, en calidad de componente 2), una metilolurea o una metilolmelamina.

5.  
16. Procedimiento según una de las reivindicaciones 2 a 15, caracterizado por ignifugarse material de fibra a base de poliamidas, celulosa, celulosa-poliéster o poliéster.

10.  
17. Procedimiento según la reivindicación 16, caracterizado por ignifugarse tejido de lana, de poliéster o mixto de poliéster-celulosa.

15.  
18. Procedimiento según una de las reivindicaciones 2 a 17, caracterizado por secarse el material de fibra a temperaturas hasta 100°C y someterse a un tratamiento térmico a temperatura superior a 100°C.

19. Procedimiento para la ignifugación de materiales de fibra orgánicos.

20.  
Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 28 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 9 de Septiembre de 1972

P.a.

JAIMÉ ISEÑE

Firmado: JOSE L. MORA