

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY 98144

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 16.04.76 (P. 188883)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 14.02.77

Opis patentowy opublikowano: 29.11.1980

MKP D01f 7/04

Int. Cl.². D01F 6/84

Twórcy wynalazku: Tadeusz Skwarski, Bogumił Łaszkiewicz, Jacek Dutkiewicz,
Henryk Struszczyk, Ryszard Kotek, Apolonia Karalus,
Zbigniew Wojtaszek

Uprawniony z patentu: Politechnika Łódzka, Łódź (Polska)

Sposób otrzymywania włókien poliestrowych o zmniejszonej palności

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania włókien poliestrowych o zmniejszonej palności.

Znane sposoby ograniczania palności włókien poliestrowych polegają na stosowaniu w obróbce wykańczalniczej włókien impregnacji ogniouodporniającej przy użyciu takich związków jak halogenoparafiny oraz fosforany halogenoalkilowe. Sposoby te charakteryzują się niską trwałością uzyskiwanych impregnacji ogniouodporniających, powodują przy tym znaczne pogorszenie własności użytkowych włókien i wyrobów z nich wytworzonych, zwłaszcza duży spadek wytrzymałości, zmniejszenie odporności na działanie światła oraz nieprzyjemny chwyt.

Inne znane sposoby otrzymywania włókien poliestrowych o zmniejszonej palności polegają na wprowadzeniu do polimeru włóknotwórczego przed procesem formowania włókien środków addytywnych lub reaktywnych, takich jak związki fosforu, na przykład fosforany, fosforyny, fosfoniany, fosfinotlenki i związki halogenopochodne, na przykład halogenowodory aromatyczne. Związki te znacznie pogarszają własności włóknotwórcze poliestru, a także własności użytkowe otrzymanych włókien poliestrowych. Znany jest również z opisu patentowego nr 92909 sposób otrzymywania trudnopalnych włókien poliestrowych, który polega na wprowadzaniu do poliestru włóknotwórczego aryloksyfosfazenów.

Sposób otrzymywania włókien poliestrowych o zmniejszonej palności według wynalazku polega na tym, że do kopoliestru włóknotwórczego, zawierającego w swej budowie chemicznej siarkę, korzystnie w ilości 0,1–2,0%, wprowadza się przed procesem formowania włókien aryloksyfosfazeny o wzorze ogólnym, przedstawionym na rysunku, w którym A oznacza grupę aryloksylową, halogenoaryloksylową, B oznacza chlor oraz grupę aryloksylową, halogenoaryloksylową, alkiloaryloksylową lub halogenoalkiloaryloksylową, zaś $n \geq 3$. Aryloksyfosfazeny wprowadza się w procesie polikondensacji, drogą zmieszania ze stopionym kopoliestrem przez spudrowanie granulatu kopoliestru bądź wprowadza do kopoliestru bezpośrednio przed formowaniem włókien w maszynie przędzącej. Arylofosfazeny wprowadza się w ilości 1–30% wagowych, korzystnie 3–7% wagowych w stosunku do masy kopoliestru. Następnie formuje się w znany sposób włókna poliestrowe ze stopu, po czym rozciąga się i wykańcza w standardowych warunkach.

Zastosowanie w sposobie według wynalazku aryloksyfosfazenów o wzorze ogólnym, przedstawionym na rysunku, w którym wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenie, do kopoliestru włóknotwórczego, zawierającego w swej budowie chemicznej siarkę, pozwala na efektywne obniżenie palności włókien poliestrowych. Uzyskuje się to dzięki współdziałaniu fosforu, azotu i halogenów, występujących w dodatkach ognioodparniających oraz siarki, która występuje w kopoliestrze. Wskutek tego ilość aryloksyfosfazenów we włóknie, wystarczająca do nadania mu własności ognioodpornych, jest niewielka i włókno zachowuje dobre własności użytkowe.

Przedmiot wynalazku ilustrują bliżej niżżej podane przykłady, nie ograniczając jego zakresu.

Przykład I. W mieszalniku obrotowym umieszczono kopoliester tereftalanu bis- β hydroksyetylenowego z solą potasową sulfotereftalanu bis- β -hydroksyetylenowego, w postaci granulatu, zawierający w swym składzie chemicznym 0,3% wagowych siarki, a następnie wprowadzono 5% wagowych w stosunku do masy kopoliestru mieszaniny fenoksyfosfazenów, o wzorze ogólnym przedstawionym na rysunku, w którym A i B oznaczają grupę fenoksyłową, zaś wartość stopnia polimeryzacji przeważała dla $n = 3$ i 4. Kopoliester wraz z mieszaniną fenoksyfosfazenów mieszano w ciągu 0,5 godziny w temperaturze 110°C , po czym po wymieszaniu uformowano włókno na przędzarce tłoczkowej, w której temperatura stapiania wynosiła 270°C , natomiast temperatura głowicy wynosiła 252°C , a prędkość odbioru włókna była równa 300 m/min.

Otrzymane włókno poddano oznaczeniu krytycznego wskaźnika tlenowego, który dla masy próbki równej 0,50 g wynosił 22,6%. Wartość krytycznego wskaźnika tlenowego analogicznej próbki włókien bez udziału dodatków ognioodparniających wynosiła 20,4%.

Przykład II. Do kopoliestru, jak w przykładzie I, wprowadzono 5% wagowych w stosunku do masy kopoliestru mieszaniny p-bromofenoksyfosfazenów o wzorze ogólnym, przedstawionym na rysunku, w którym A i B oznaczają grupę p-bromofenoksyłową, zaś wartość stopnia polimeryzacji przeważała $n = 3$ i 4. Wytwarzanie oraz wykańczanie włókien przeprowadzono analogicznie, jak w przykładzie I. Otrzymane włókna posiadały krytyczny wskaźnik tlenowy równy 23,1%.

Przykład III. Do kopoliestru jak w przykładzie I, wprowadzono 5% wagowych w stosunku do masy kopoliestru mieszaniny 2,4,6-trójbromofenoksyfosfazenów, o wzorze ogólnym, przedstawionym na rysunku, w którym A oznaczało grupę 2,4,6-trójbromofenoksyłową, B oznaczało chlor, zaś wartość stopnia polimeryzacji przeważała $n = 3-7$. Wytwarzanie oraz wykańczanie włókien przeprowadzono analogicznie, jak w przykładzie I. Otrzymane włókna posiadały krytyczny wskaźnik tlenowy równy 25,0%.

Przykład IV. Do kopoliestru jak w przykładzie I, wprowadzono 5% wagowych w stosunku do kopoliestru mieszaniny pięciobromofenoksyfosfazenów o wzorze ogólnym, przedstawionym na rysunku, w którym A oznaczało grupę pięciobromofenoksyłową, B oznaczało chlor, zaś wartość stopnia polimeryzacji przeważała $n = 3-7$. Wytwarzanie oraz wykańczanie włókien przeprowadzono analogicznie, jak w przykładzie I. Otrzymane włókna posiadały krytyczny wskaźnik tlenowy równy 27,1%.

Przykład V. Do kopoliestru, jak w przykładzie I, wprowadzono 5% wagowych, w stosunku do masy kopoliestru, mieszaniny p-krezylofosfazenów o wzorze ogólnym przedstawionym na rysunku, w którym A i B oznaczały grupę p-krezyłową, zaś wartość stopnia polimeryzacji w przeważającej części wynosiła: $n = 3$ i 4. Dalej postępowano analogicznie, jak w przykładzie I. Otrzymane włókna posiadały krytyczny wskaźnik tlenowy równy 22,3%.

Przykład VI. Do kopoliestru jak w przykładzie I, wprowadzono 5% wagowych, w stosunku do masy kopoliestru, mieszaniny 2,4,6-trójbromo- m-krezylofosfazenów o wzorze ogólnym, przedstawionym na rysunku, w którym A oznaczało grupę 2,4,6-trójbromo- m-krezyłową, B oznaczało chlor, zaś wartość stopnia polimeryzacji w przeważającej części wynosiła $n = 3-7$. Dalej postępowano analogicznie, jak w przykładzie I. Otrzymane włókna posiadały krytyczny wskaźnik tlenowy równy 24,7%.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania włókien poliestrowych o zmniejszonej palności drogą formowania włókien ze stopu, z n a m i e n n y t y m, że do kopoliestru włóknotwórczego, zawierającego w swej budowie chemicznej siarkę, wprowadza się przed procesem formowania włókien aryloksyfosfazen o wzorze ogólnym, przedstawionym na rysunku, w którym A oznacza grupę aryloksyłową, halogenoaryloksyłową, alkiloaryloksyłową lub halogenoalkiloaryloksyłową, B oznacza chlor oraz grupę aryloksyłową, halogenoaryloksyłową, alkiloaryloksyłową lub halogenoalkiloaryloksyłową, zaś $n \geq 3$, w ilości 1-30% wagowych, korzystnie 3-7% wagowych, w stosunku do masy kopoliestru, po czym w znany sposób formuje się włókna oraz wykańcza.

