

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUBOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

O P I S P A T E N T O W Y

88144

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 12.11.74 (P. 175561)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 03.11.75

Opis patentowy opublikowano: 31.07.1978

MKP D01f 3/12

Int. Cl.² D01F 2/08

CZYTELNIA

Urząd Patentowy
Pat. 88144

Twórcy wynalazku: Bogumił Łaszkiewicz, Henryk Struszczyk, Tadeusz Skwarski,
Zdzisław Bielawski, Stanisław Koch, Pelagia Siedlecka

Uprawniony z patentu: Politechnika Łódzka, Łódź (Polska)

Sposób wytwarzania trudno palnych włókien wiskozowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania trudno palnych włókien wiskozowych.

Dotychczas trudno palne włókna wiskozowe wytwarza się drogą impregnacji ogniouodparniających, które wymagają stosowania dużych ilości środków impregnujących, co wpływa na zwiększenie kosztów produkcji włókien oraz wyrobów z nich produkowanych. Impregnacja ogniouodparniająca powoduje także obniżenie własności fizyko-mechanicznych oraz organoleptycznych włókien.

Znany jest również sposób wytwarzania trudno palnych włókien wiskozowych z publikacji B. Łaszkiewicza i H. Struszczyka „Przegląd Włókienniczy” 28 (3), 140 (1974), polegający na wprowadzeniu do roztworu przedziałniczego dodatków ogniouodparniających, na przykład trój(2,3-dwubromopropylo)fosforanu. Czasopismo „Przegląd Włókienniczy” nr 3, 140, 1974 r. podaje, że trój(2,3-dwubromopropylo)fosforan jest łatwo usuwalny w czasie prania i czyszczenia, przy czym włókna zawierające ten dodatek są nieodporne na działanie promieniowania ultrafioletowego. Ponadto trój(2,3-dwubromopropylo)fosforan w roztworze przedziałniczym ulega hydrolizie, a także osiada na dnach zbiorników.

Sposób wytwarzania trudno palnych włókien wiskozowych według wynalazku polega na tym, że do roztworu przedziałniczego, to jest wiskozy, dodaje się bromoarylofosforanu o wzorze ogólnym przedstawionym na rysunku, na którym R_1 , R_2 i R_3 oznaczają grupę bromoarylową lub arylową, jak grupę bromokrezylową, bromoksyliłową, krezyłową lub ksyliłową, na przykład trójbromoksyliłofosforan, dwu(bromoksylił)ksyliłofosforan czy bromokrezyłodwukrezylofosforan, otrzymany w reakcji bromowania arylofosforanów w podwyższonej temperaturze, w obecności typowych katalizatorów, jak pirydyny czy żelaza, w czterochlorku węgla jako rozpuszczalnika. Bromoarylofosforan dodaje się do roztworu przedziałniczego w ilości 10–35% wagowych w stosunku do masy α -celulozy. Po wprowadzeniu do roztworu przedziałniczego bromoarylofosforanu formuje się z niego w znany sposób włókna wiskozowe typu ciągłego lub ciętego.

Własności fizyko-chemiczne i chemiczne trudno palnych włókien wiskozowych otrzymywanych według wynalazku są analogiczne jak włókien wiskozowych standardowych. Natomiast trudno palne włókna wiskozowe z udziałem trój(2,3-dwubromopropylo)fosforanu posiadają około 20% niższą wytrzymałość i ulegają całkowite-

mu zniszczeniu pod wpływem promieniowania ultrafioletowego. Ognioodporność włókien wiskozowych otrzymywanych sposobem według wynalazku, wyrażona wartością krytycznego wskaźnika tlenowego wzrosła o 35% w stosunku do wartości takiego wskaźnika dla standardowych włókien wiskozowych, zaś dla włókien wiskozowych z dodatkiem trój(2,3-dwubromopropyl)fosforanu o 28%.

Niżej podane przykłady ilustrują bliżej sposób według wynalazku nie ograniczając jego zakresu.

Przykład I. Do kolby czteroszyjnej, umieszczonej w łaźni wodnej, zaopatrzonej w mieszadło z zamknięciem hydraulicznym, termometr, wkraplacz i chłodnicę zwrotną połączoną z płuczką do absorpcji wydzielającego się bromowodoru, wprowadzono 300 części wagowych trójsylilofosforanu w 750 częściach objętościowych czterochloru węgla oraz 7,5 części objętościowych pirydyny jako katalizatora. Następnie podczas ciągłego mieszania wprowadzono w temperaturze 30°C w ciągu 30 minut 81 części objętościowych bromu rozpuszczonego w 300 częściach objętościowych czterochloru węgla, a następnie utrzymywano mieszaninę reakcyjną w temperaturze 60°C w ciągu 3 godzin. Po tym czasie zmieniono chłodnicę zwrotną na chłodnicę Liebiga i oddestylowano nieprzereagowany nadmiar bromu w ciągu 1 godziny w temperaturze 75°C. Po zakończeniu reakcji mieszaninę reakcyjną przemyto kolejno 5% wodnym roztworem kwasu solnego, 5% wodnym roztworem węgla sodowego i kilkakrotnie wodą do uzyskania pH = 7, a następnie suszono bezwodnym siarczanem sodowym. Po oddestylowaniu pod zmniejszonym ciśnieniem rozpuszczalnika i wysuszeniu do stałej masy pod ciśnieniem $-9,8 \cdot 10^4 \text{ N/m}^2$ w temperaturze 50°C, otrzymano trój(bromoksylilo)fosforan o konsystencji gęstej cieczy koloru ciemnośtomkowego. Tak otrzymany trój(bromoksylilo)fosforan wprowadzono podczas intensywnego mieszania do wiskozy zawierającej 7,8% α -celulozy, 6,0% wodorotlenku sodowego, 2,4% siarki, o liczbie $\gamma = 40$, dojrzałości 19,0°H i lepkości 48 s., w ilości 24,2 trój(bromoksylilo)fosforanu w stosunku do masy α -celulozy i po odpowietrzeniu uformowano i wykończono w znany sposób ciągłe włókna wiskozowe, przy czym wykończenie włókien przeprowadzono w płuczkach próżniowych przez płukanie, odgazowanie, desulfurację, płukanie, ożywanie i suszenie. Ilość trój(bromoksylilo)fosforanu pozostała w wykończonych włóknach wynosiła 90,0% w stosunku do ilości wprowadzonej. Otrzymane włókno posiadało krytyczny wskaźnik tlenowy $n = 0,243$.

Przykład II. Do aparatury jak w przykładzie I wprowadzono 150 części wagowych trójkrezylofosforanu rozpuszczonego w 750 częściach objętościowych czterochloru węgla i 15 części wagowych żelaza w postaci pyłu. Przy ciągłym mieszaniu wprowadzono w temperaturze 30°C w ciągu 30 minut 62,5 części objętościowych bromu, a następnie utrzymywano temperaturę 60°C w ciągu 3 godzin. Po tym czasie zmieniono chłodnicę zwrotną na chłodnicę Liebiga i w ciągu 1 godziny w temperaturze 75°C oddestylowano nieprzereagowany nadmiar bromu. Wydzielanie produktu przeprowadzono analogicznie jak w przykładzie I. Otrzymano bromokrezyłodwukrezylofosforan o konsystencji gęstej cieczy, koloru jasnośtomkowego. Tak otrzymany bromokrezyłodwukrezylofosforan dodano następnie do wiskozy o składzie podanym w przykładzie I w ilości 24,2% wagowych w stosunku do masy α -celulozy, po czym w znany sposób uformowano i wykończono ciągłe włókna wiskozowe. Ilość bromokrezyłodwukrezylofosforanu pozostała w wykończonych włóknach wynosiła 52,0% w stosunku do ilości wprowadzonej. Otrzymane włókno posiadało krytyczny wskaźnik tlenowy $n = 0,235$.

Przykład III. Do wiskozy, o składzie podanym w przykładzie I, dodano 24,2% wagowych w stosunku do masy α -celulozy trój(bromoksylilo)fosforanu, a następnie w znany sposób uformowano i wykończono ciągłe włókna wiskozowe. Ilość trój(bromoksylilo)fosforanu pozostała w wykończonych włóknach wynosiła 81,5% w stosunku do ilości wprowadzonej. Otrzymane włókno posiadało krytyczny wskaźnik tlenowy $n = 0,234$.

Przykład IV. Do wiskozy o składzie podanym w przykładzie I, dodano 24,2% wagowych w stosunku do masy α -celulozy, bromokrezyłodwukrezylofosforanu, po czym uformowano w znany sposób ciągłe włókna wiskozowe, które następnie wykończono. Ilość bromokrezyłodwukrezylofosforanu pozostała w wykończonych włóknach wynosiła 71,0% w stosunku do ilości wprowadzonej. Otrzymane włókno posiadało krytyczny wskaźnik tlenowy $n = 0,232$.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania trudno palnych włókien wiskozowych z roztworu przedzalniczego, z n a m i e n n y t y m, że do roztworu przedzalniczego wprowadza się 10–35% wagowych w stosunku do masy α -celulozy bromoarylofosforanu o wzorze ogólnym przedstawionym na rysunku, w którym R_1 , R_2 i R_3 oznaczają grupę bromoarylową lub arylową, jak grupę bromokrezylową, bromoksylilową, krezylową lub ksylilową, korzystnie trójbromoksylilofosforan, dwu(bromoksylilo)ksylilofosforan, czy bromokrezyłodwukrezylofosforan, otrzymany w reakcji bromowania arylofosforanów w podwyższonej temperaturze, w obecności typowych katalizatorów, jak pirydyny czy żelaza oraz w rozpuszczalniku, korzystnie czterochloru węgla.

