NORGE

STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN

Utlegningsskrift nr. 127929

Int. Cl. D 01 f 3/12 Kl. 29b-3/20

Patentsøknad nr. 169.685 Inngitt 9.9.1967
Løpedag -
Søknaden alment tilgjengelig fra 11.3.1969
Søknaden utlagt og utlegningsskrift utgitt 3.9.1973
Prioritet begjært fra: -

FMC CORPORATION,
John F. Kennedy Boulevard,
Philadelphia, Pa., USA.

Oppfinner: Leonard E.A. Godfrey, Copper Mine Road,
Franklin Township, N.J., USA.

Fullmektig: Siv.ing. Erling Quande.

Varig flammehemmende regenerert cellulose-filament og fremgangsmåte ved fremstilling derav.

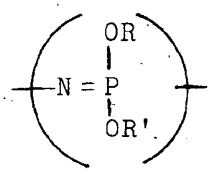
Foreliggende oppfinnelse angår et varig flammehemmende filament av regenerert cellulose, samt fremstilling derav.

Man har hittil ikke vært istand til å fremstille regenerert cellulose som oppviser varige og tilfredsstillende flammehemmende egenskaper som tilfredsstiller alle tekstilindustriens fordringer, under anvendelse av billige og i kommersiell henseende egnede kjemiske flammehemmende midler. Påföringen av forskjellige organiske og uorganiske flammehemmende materialer på overflaten av cellulosefibre og -tekstiler har av en rekke grunner ikke gitt det önskede resultat. I mange tilfeller fjernes det kjemiske flammehemmende materiale i vesentlig grad når tekstilet vaskes med vann eller törrenses med opplösningsmidler. Andre flammehemmende kjemikalier som kan på-

föres tekstiloverflaten, og som tilbakeholdes ved vaskning, er i alminnelighet for kostbare. I andre tilfeller kan de anvendte kjemikalier føre til en minskning av antennelighetен av noen varighet, men ödelegger fiber- og tekstilegenskapene, såsom styrken, mykheten, hvitheten og farvbarhetsegenskapene, som er önskelige og nödvendige for tekstilenes anvendelsesformål.

Ved fremstilling av rayon efter viskosemetoden har det vært foreslått å tilsette diverse flammehemmende kjemikalier til viskosen för spinningen utföres. Dette byr imidlertid på mange problemer, som er knyttet til viskoseprosessens spesielle kjemi. Således må det flammehemmende materiale være stabilt og inert med hensyn til sterkt alkalisk viskose og også med hensyn til det sure regenereringsbad, i hvilket viskosen ekstruderes. Det må ikke ekstraheres under spinning og under den videre opparbeidelse. Dessuten må det tilsatte materiale ikke influere på spinneprosessen, dvs. forårsake tilstopning av spinnedysene. Rayon som fremstilles fra viskosen inneholdende det flammehemmende materiale, må ikke oppvise forringende egenskaper og må videre oppvise en betydelig og varig minsket antennelighet efter gjentatt vaskning og rensning med alkalisk såpe og vaskemidler i vann, eller efter törrensning med organiske opplösningsmidler. Det må heller ikke påvirkes ugunstig når det utsettes for innvirkning av ultrafiolett lys eller blekeopplösninger.

Dette oppnås ved at der i henhold til oppfinnelsen tilveiebringes et filament av regenerert cellulose i hvilket det er dispergert et hovedsakelig vannuopplöselig, flytende fosfornitrilatpolymerisat av den generelle formel:



hvor R og R' er like eller forskjellige alkyl- eller alkenylradikaler med fra 1 til 6 carbonatomer og $n \geq 3$. Eksempelvis kan R og R' være methyl, ethyl, propyl, isopropyl, butyl, isobutyl, amyl, isoamyl, hexyl, allyl og crotyl. R og R' er fortrinnsvis n-propyl, isopropyl eller allyl, da polymerisater hvor både R og R' har færre carbonatomer, har tendens til å være mer vannopplöselige, mens tilstedeværelsen av flere carbonatomer gir produkter med et lavere fosfor-

innhold, hvorved polymerisatenes effektivitet som flammehemmende middel reduseres. Denne ulempe kan selvfölgelig avhjelpes ved at man anvender polymerisater hvor R inneholder færre carbonatomer og R' inneholder flere. Eksempelvis kan R være methyl eller ethyl og R' butyl, amyl, isoamyl eller hexyl.

Det flytende fosfornitrilatpolymerisat er en cyklisk trimer, tetramer eller höyere cyklisk polymer, eller en lineær polymer og benyttes fortrinnsvis, av ökonomiske grunner, som en blanding av disse isomere. Det har imidlertid vist seg at den rene polymere isomer er like effektiv som blandingen for oppfinnelsens formål.

Mengden av fosfornitrilat-flammehemmende polymerisat som anvendes i filamentet av regenerert cellulose, kan variere fra 1 til 30%, fortrinnsvis fra 2 til 20%, beregnet på vekten av filamentet.

Det flytende fosfornitrilat innlemmes i en viskoseopplösning, og viskosen spinnes i form av ett eller flere filamenter i et koagulerings- og regenereringsmedium. De fremstilte filamenter efterbehandles under anvendelse av velkjent teknikk på området for fremstilling av sammenhengende filamenter, fibre og garn samt også stapelfibre. Disse kan så benyttes for fremstilling av hvilke som helst kjente tekstilartikler hos hvilke flammehemmende egenskaper er önskelige.

Det flammehemmende fosfornitrilat som anvendes ved fremgangsmåten ifölge oppfinnelsen, er en væske med pumpbar konsistens, som fortrinnsvis benyttes som et råprodukt fremstilt f.eks. på kjent måte ved overföring av de tilsvarende polymere fosfornitrilklorider til de nevnte estere. De kan imidlertid også anvendes efter rensning ved destillasjon eller efter raffinering på annen måte. Om önskes, kan også egnede opplösninger av fosfornitrilatet fremstilles og innblandes i viskosen.

Ved en foretrukken utförelsesform av fremgangsmåten ifölge oppfinnelsen spröytes en avpasset mengde av det flammehemmende fosfornitrilat inn i viskosen like för denne ekstruderes gjennom spinnedysene. Viskosen ekstruderes inn i et syrebad og opparbeides på konvensjonell måte.

Det följende eksempel vil ytterligere illustrere oppfinnelsen:

Utmerket flammehemmende rayongarn uten efterglödning ble fremstilt fra en viskose som innehold 8,2% cellulose, 6,2% natriumhydr-

oxyd og 34,0% carbondisulfid, beregnet på vekten av cellulosen, og som ved vanlig saltpröve ga verdiene 3,5 - 7,3 og ved kulefalltesten ga verdien 52 - 100 s ved 18°C.

En utmålt mengde, beregnet på vekten av cellulosen i viskosen, av en væskeblanding av di-n-propyl-fosfornitrilat-polymerisater inneholdende ca. 65% trimer, ca. 15% tetramer, mellom 15 og 20% höyere cykliske polymere og mindre enn 5% lineære polymere, ble pumpet inn i ledningen for tilförsel av viskose til spinnedysene.

Viskosen inneholdende det flammehemmende materiale ble spunnet inn i et bad inneholdende 9,0% svovelsyre, 2,0% sinksulfat og 15,0% natriumsulfat ved 55°C og derefter opparbeidet gjennom en rekke bad innbefattende vannvask, desulfurisering, blekesyrebehandling, antiklorbehandling og mykningsappretering. Garnet ble derefter törret og oppsamlet.

En antennelighetstest ble utfört på garnet fremstilt som ovenfor beskrevet. Testen går ut på at man först danner en garnbunt ved å legge garnet rundt de lukkede fingre av en utstrakt hånd til det er dannet en bunt av 6000 denier, som derefter fjernes fra hånden. Garnbunten tvinnes 5 ganger og legges derefter dobbelt, slik at der fåes en integrert garnbunt av lengde 4 cm og störrelse 12000 denier. Garnbuntens frie ender holdes fast med tenger og bunten som holdes horisontalt, föres gjennom spissen av flammen fra en Fisher-brenner i en frem- og tilbakegående bevegelse som utföres med en hastighet av en passering pr. sekund. Brennerens flamme innstilles på en höyde av 5 cm og på blå flamme. Antallet av passeringer som skal til for å antenne pröven, bestemmes.

En garnbunt for kontroll (garn som ikke inneholder flammehemmende materiale) antennes efter förste eller annen passering, og flammehemmende garn klassifiseres med hensyn til antennelighet på følgende måte:

1 - 2 passeringer	- dårlig
3 - 4 "	- moderat
5 - 6 "	- god
7 - 9 "	- meget god til utmerket
10 eller flere passeringer	- utmerket

Rayongarn, som var fremstilt som ovenfor beskrevet, og som inneholdt 20, 15 og 12% av det flammehemmende materiale, beregnet på vekten av cellulose, ble alle gitt kjennelsen utmerket ved ovenstående test, og det ble ikke påvist noen efterglödning. Efterglödning tilkjennegir forbrenning uten synlig flamme.

Filamentene ble i form av garn undersökt med hensyn til styrke för og efter den fullstendige opparbeidelse. Fullstendig opparbeidelse innebærer behandling av det våtspunne garn i en rekke bad som följer: vannvask, desulfurisering, vannvask, blekning, vannvask, blekesyre, vannvask, anti-klor, vannvask og mykningsappretering. Garn som ble testet för det var fullstendig opparbeidet, ble bare underkastet en vaskning med vann efter spinningen.

Den följende tabell gir data som ble oppnådd ved disse styrkeforsök utfört på garn fremstilt som beskrevet i det foregående eksempel.

Tabell I

Fosfornitrilat	Opparbeidelse	Denier/filament	Garn Denier	Tc+)	Ec+)	Tw+)	Ew+)
0,0	Fullstendig	300/60	291	2,5	18,6%	-	-
12,0	Vannvask	" "	318	2,07	20,1	1,09	24,2%
12,0	Fullstendig	" "	324	1,89	20,2	1,01	24,2
15,0	Vannvask	" "	331	1,80	18,7	0,96	22,2
15,0	Fullstendig	" "	402	1,59	18,8	0,82	22,7
20,0	Vannvask	" "	336	1,76	18,9	0,91	23,0
20,0	Fullstendig	" "	331	1,88	19,6	0,98	23,5

+) Tc = Strekkstyrke efter kondisjonering-g/denier
Ec = Forlengelse efter kondisjonering
Tw = Våtstrekkstyrke - g/denier
Ew = Våtforlengelse

Garnets fysikalske egenskaper, sammenlignet med egenskapene av tilsvarende garn som ikke inneholder flammehemmende materiale, er utmerkede selv efter fullstendig opparbeidelse.

Disse garn ble også undersökt med hensyn til innvirkningen av ultrafiolett lys på garnet. Forsökene ble utfört med et "Fadeometer" under samme betingelser for hver garnpröve. De oppnådde data er oppfört i den nedenstående tabell.

Tabell II

% Fosfornitrilat	% Tap av garnstyrke	
	50 timer	100 timer
0,0	-	12,0
12,0	7,6	9,2
15,0	3,3	6,6
20,0	4,6	9,3

Stabiliteten av det flammehemmende garns styrke når det utsettes for ultrafiolett lys, er sogar bedre enn for kontrollpröven, hvilket ytterligere demonstrerer de uventede resultater som oppnås ved hjelp av oppfinnelsen.

Tilbakeholdelsen av det flammehemmende materiale i garnet og tekstilvarene som fremstilles fra dette, er av störste betydning, og denne egenskap av garnet ifölge oppfinnelsen ble underkastet strenge forsök. Garn og tekstilvarer fremstilt derav, inneholdende 12% av det flytende fosfornitrilat-polymerisat som angitt i det foregående eksempel, beregnet på vekten av cellulosen, ble undersökt med hensyn på gjenholdelse av det flammehemmende materiale.

Den fölgende tabell viser de oppnådde data for gjenholdelsen.

Tabell III

Opparbeidelse	% gjenholdelse +)
Fullstendig (som angitt i tabell I)	93,8
Soxhlet ekstraksjoner	**% tap ++)**
10 cykluser - vann	3,2
20 cykluser - petrolether	2,9
20 cykluser - perklorethylen	7,2
Kommersiell vaskning^{+++}	**% tap ++)**
20 cykluser	12,0

+) - Gjenholdelse av mengden av flammehemmende materiale som ble ledet inn i viskosen, bestemt ved fosforanalyse.

++) - Tap fra fullstendig opparbeidet garn, bestemt ved fosforanalyse.

+++) - Tekstilvare fremstilt ut fra fullstendig opparbeidet garn vasket i automatisk vaskemaskin med 1/4 kopp natriumoleat pr. vaskecyklus.

Garn og tekstilvarer som underkastes de ovennevnte forsöksmetoder, bibeholder alle sammen sine utmerkede flammehemmende egenskaper.

En oppsummering av noen av fordelene ved den anvendte forbindelse innbefatter de följende punkter:

Det flammehemmende materiale som benyttes i filamentene ifölge oppfinnelsen, er en rimelig mobil væske, som lett kan pumpes og utporsjoneres i en viskoseopplösning. Det er derfor ikke noe behov for å fremstille alkaliske opplösninger eller dispersjoner som kan forårsake problemer i forbindelse med spinningen.

Den opprinnelige gjenholdelse av det flammehemmende materiale ved spinning til cellulosefilamenter og fibre er utmerket i motsetning til hva tilfellet er for mange hydrolyserbare eller vannopplöselige flammehemmende materialer. Det er overraskende at der finner sted liten eller ingen hydrolyse av dette flammehemmende materiale, selv når det blandes med viskose og tillates å stå i opp til 18 timer.

Det oppstår nesten intet tap i det alkaliske desulfureringsbad og i antiklorbadet som vanligvis benyttes ved fremstilling av rayon. Alkaliopplöselige materialer har tendens til å utlutes fra rayon under opparbeidelsen.

Gjenholdelsen er utmerket efter mange vaskninger og törrensninger.

Den flammehemmende virkning av produktet i henhold til oppfinnelsen er utmerket til tross for fraværet av halogener, som ofte forårsaker avbygning ved innvirkning av ultrafiolett lys.

I motsetning til mange andre nitrogenholdige forbindelser har det flytende fosfornitrilat-polymerisat ingen tendens til å oppta klor fra blekeopplösninger, hvilket ville före til gulning og av-

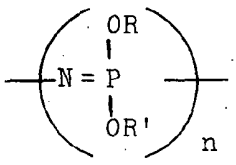
bygning av fibrene.

Fosfornitrilatpolymerisatet dispergeres lett og jevnt gjennom hele fiberen som følge av dets væskenatur og över derfor liten innvirkning på fibrenes bruddstyrke. De små tap i styrke som oppstår, skyldes vanligvis bare fortrengning av en viss mengde cellulose.

Utseendet og de generelle fysikalske egenskaper av den flammehemmende regenererte cellulose ifölge oppfinnelsen, er bare lite forskjellig fra vanlig regenerert cellulose. Fibrene kan derfor opparbeides på vanlig måte.

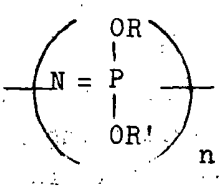
P a t e n t k r a v

1. Varig flammehemmende regenerert cellulosefilament, som er gjort flammehemmende ved hjelp av et fosfor- og nitrogenholdig polymerisat, k a r a k t e r i s e r t v e d at det jevnt dispergert i filamentet inneholder fra 1 - 30% basert på vekten av cellulosen, av et hovedsakelig vannuopplöselig, flytende fosfornitrilatpolymerisat av den generelle formel:



hvor R og R' er alkyl eller alkenyl med 1 - 6 carbonatomer og n er et helt tall större eller lik 3.

2. Fremgangsmåte ved fremstilling av et varig flammehemmende regenerert cellulosefilament som angitt i krav 1, ved hvilken man blander viskose og et flammehemmende materiale, former blandingen til et filament og koagulerer og regenererer filamentet, k a r a k t e r i s e r t v e d at viskosen blandes med fra 1 - 30% basert på vekten av cellulosen i viskosen, av et hovedsakelig vannuopplöselig, flytende fosfornitrilatpolymerisat av den generelle formel:



hvor R og R' er alkyl eller alkenyl med 1 - 6 carbonatomer og n er et helt tall större eller lik 3.

3. Fremgangsmåte ifölge krav 2, hvor viskosen föres under trykk til en spinnedyse og ekstruderes, k a r a k t e r i s e r t v e d at det flytende fosfornitrilatpolymerisat innspröytes i viskosen med regulert hastighet umiddelbart för ekstruderingen finner sted.

4. Fremgangsmåte ifölge et av kravene 2 - 3, k a r a k t e r i s e r t v e d at der anvendes et fosfornitrilat-polymerisat av den i krav 1 gitte formel hvor R og R' er like og er n-propyl, isopropyl eller allyl.

Anførte publikasjoner:

Britisk patent nr. 740 269, 761 985, 764 313