



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤ Int. Cl.³: D 01 F 6/62
D 01 F 1/10

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑪

629 854

| | |
|--|---|
| <p>⑰ Gesuchsnummer: 12243/77</p> <p>⑳ Anmeldungsdatum: 06.10.1977</p> <p>⑳ Priorität(en): 09.10.1976 DE 2645711</p> <p>㉔ Patent erteilt: 14.05.1982</p> <p>④⑤ Patentschrift veröffentlicht: 14.05.1982</p> | <p>⑦③ Inhaber: BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen a.Rh. (DE)</p> <p>⑦② Erfinder: Dr. Rainer Neuberg, Dannstadt-Schauernheim 2 (DE) Dr. Klaus Penzien, Frankenthal (DE) Dr. Hans Georg Matthies, Ludwigshafen a.Rh. (DE)</p> <p>⑦④ Vertreter: Brühwiler & Co., Zürich</p> |
|--|---|

⑤④ **Flammwidrige Fasern und Fäden aus linearen, thermoplastischen Polyestern.**

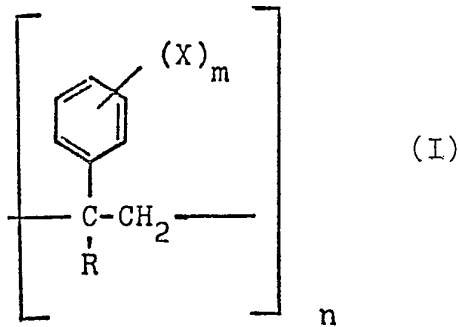
⑤⑦ Die flammwidrigen Fasern und Fäden aus linearen, thermoplastischen Polyestern enthalten als Flamm- schutzmittel chlorierte und/oder bromierte oligomere Styrole. Weiterhin enthalten sie als Synergisten für diese Flamm- schutzmittel Oxide von Metallen der Vb- Gruppe des Periodensystems.

Dabei wird eine langanhaltende Flammwidrigkeit erzielt, welche auch nach mehrmaliger Reinigung nicht verschwindet. Das Flamm- schutzmittel schwitzt nicht aus und beeinflusst die Färbbarkeit wenig.

PATENTANSPRÜCHE

1. Halogenhaltige Flammenschutzmittel und Oxide von Metallen der Vb-Gruppe des Periodensystems als Synergisten für diese Flammenschutzmittel enthaltende Fasern und Fäden aus linearen, thermoplastischen Polyestern für schwerentflammbare Textilien, dadurch gekennzeichnet, dass diese als Flammschutzmittel chlorierte und/oder bromierte oligomere Styrole enthalten.

2. Polyesterfasern und -fäden nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie als chlorierte und/oder bromierte oligomere Styrole solche der Formel I



enthalten, in welcher X Chlor oder Brom, R Wasserstoff oder ein aliphatischer Rest, insbesondere H oder niedrig-Alkyl, n eine ganze Zahl von 3 bis 100 und m eine ganze Zahl von 1 bis 5 bedeuten.

3. Polyesterfasern und -fäden nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass die chlorierten und/oder bromierten oligomeren Styrole einen Polymerisationsgrad zwischen 3 und 20 aufweisen.

4. Polyesterfasern und -fäden nach den Ansprüchen 1 und 3, dadurch gekennzeichnet, dass diese bromierte oligomere Styrole in solchen Mengen enthalten, dass der Bromgehalt der Fasern zwischen 2,0 und 20 Gew.-% liegt.

5. Polyesterfasern und -fäden nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Polyester Polyäthylenterephthalat ist.

6. Polyesterfasern und -fäden nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Synergist Antimontrioxid ist.

Die vorliegende Erfindung betrifft flammwidrige Fasern aus linearen, thermoplastischen Polyestern vorzugsweise auf Basis Terephthalsäure und aliphatischen, gesättigten Diolen.

Es sind bereits Verfahren zur Flammfestausrüstung von Fasern aus linearen Polyestern bekannt. Es wurde z. B. vorgeschlagen, Halogen oder Phosphor enthaltende Monomere in die Molekülkette als integralen Bestandteil der chemischen Struktur einzubauen. Der Hauptnachteil eines solchen Vorgehens liegt darin, dass die Molkonzentration des Comonomeren, die zur Erzielung des gewünschten Grades an Nicht-Entflammbarkeit notwendig ist, im allgemeinen so hoch ist, dass das Endprodukt ganz andere physikalische Eigenschaften aufweist als übliche Polyester und deshalb zur Faserherstellung weniger gut geeignet ist.

Andererseits wurde vorgeschlagen, Halogen enthaltende organische Verbindungen dem Polyester beizumischen. Solche Verbindungen wirken jedoch meist pigmentierend und vermindern so die mechanischen Eigenschaften der Faser. Ein weiterer Nachteil derartiger Zusätze liegt darin, dass sie bei der erforderlichen Waschbehandlung oder Trockenreinigung leicht wieder aus der Faser entfernt werden können. Oft sind solche Additive auch hochschmelzende Substanzen (z. B. Decabromdiphenyläther $F_p = 306^\circ\text{C}$), was ihre Verwendung für niedriger schmelzende Polymere beeinträchtigt. Ausser-

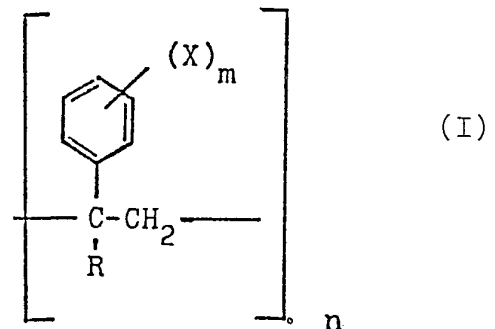
dem neigen solche Verbindungen zu starker Flüchtigkeit bei hohen Temperaturen, was zum bekannten «plate out»-Effekt führt.

Aufgabe der Erfindung war es also, neue flammabweisende Polyesterfasern und -fasern mit gegenüber dem Stand der Technik verbesserten Eigenschaften zu schaffen.

Gegenstand der Erfindung sind Polyesterfasern und -fäden auf Basis linearer, thermoplastischer, vorzugsweise gesättigter Polyester, die Halogenverbindungen als Flammschutzmittel enthalten und die noch Oxide von Metallen der Vb-Gruppe des Periodensystems als Synergisten für diese Flammschutzmittel enthalten. Die erfindungsgemässen Fasern und Fäden sind dadurch gekennzeichnet, dass sie als flammhemmend wirkende Halogenverbindungen chlorierte und/oder bromierte oligomere Styrole enthalten.

Die erfindungsgemässen Fäden und Fasern haben den Vorteil, dass die langanhaltend schwerentflammbar ausgerüstet sind und diese Eigenschaft auch nach mehrmaliger Reinigung nicht verlieren. Ferner haben sie den Vorteil, dass das Flammschutzmittel nicht ausschwitzt und die Färbbarkeit wenig beeinflusst. Zudem werden die textilen Eigenschaften der Fäden und Fasern wenig verändert.

Vorzugsweise beträgt der Polymerisationsgrad der Oligomeren von 3 bis 100, insbesondere 3 bis 20, wobei auch cyclische Oligomere geeignet sind. Gemäss einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weisen die einzusetzenden chlorierten und oder bromierten oligomeren Styrole die nachstehende Formel I auf, in der X = Cl oder Br und R = H oder ein aliphatischer Rest, insbesondere ein Alkylrest wie z. B. CH_3 oder C_2H_5 , sowie n den Polymerisationsgrad bedeuten.



Es versteht sich, dass in den oligomeren Styrolen Chlor und Brom gleichzeitig enthalten sein können.

Unter den Halogensubstituenten X ist Brom besonders bevorzugt; die oligomeren Styrole enthalten vorteilhaft 40 bis 80% Brom. Sie können hergestellt werden z. B. durch Bromierung von hydrierten oligomeren Styrolen. Bromierte Oligomere Styrole aus nativen Oligostyrolen sind ebenfalls geeignet, obgleich ihre thermische Stabilität niedriger als die der erstgenannten bromierten oligomeren Styrole ist. Weiterhin sind geeignet die durch Polymerisation von Bromstyrolen erhältlichen Flammenschutzmittel, desgleichen die aus Styrol und Brom im Eintopfverfahren zugänglichen, bromierten Oligostyrole.

Als Synergisten für die bromierten Oligomere Styrole werden Oxide von Metallen der Vb-Gruppen des Periodensystems, insbesondere Antimontrioxid, verwendet. Besonders wirksam ist Antimontrioxid, das auf geeigneten anorganischen Trägern wie z. B. feinteiligem Kaolin, calciniertem Kaolin oder Talkum niedergeschlagen wurde.

Die zur Flammfestausrüstung von Polyesterfasern notwendige Menge an bromierten Oligostyrolen hängt von deren Bromgehalt ab; der Bromgehalt in den erfindungsgemässen Fasern oder Fäden soll z. B. zwischen 2,0 und 20%, bevorzugt zwischen 5 und 15% liegen. Die Menge an Sb_2O_3 liegt im allgemeinen zwischen 2 und 10%, bevorzugt zwischen 3 und 6%. Daneben können auch noch bekannte sogenannte Antitropfaditive wie z. B. kolloidales SiO_2 zugesetzt werden.

Als linearer gesättigter Polyester kommt bevorzugt Poly-

äthylenterephthalat in Frage, das bis zu 15 Mol% mit anderen Dicarbonsäuren oder Diolen modifiziert sein kann.

Als Modifizierungsmittel kommen beispielsweise aliphatische Dicarbonsäuren mit bis zu 20 C-Atomen, cycloaliphatische oder aromatische mit 1 bis 2 aromatischen Ringen in Frage. Beispiele hierfür sind Adipinsäure, Sebazinsäure, Cyclohexandicarbonsäure, Isophthalsäure und 2,7- bzw. 2,6-Naphthalindicarbonsäure. Als alkoholische Modifizierungskomponenten kommen insbesondere aliphatische und cycloaliphatische Glykole mit 2 bis 20 C-Atomen in Frage.

Beispiele hierfür sind Propylenglykol, Butylenglykol, Hexamethylenglykol, Neopentylglykol und 1,4-Bis-hydroxymethylcyclohexan.

Die chlorierten und/oder bromierten Oligostyrole können in die linearen, gesättigten Polyesterfasern in beliebigen Verfahrensstufen bei der Herstellung eingebracht werden, um Fasern und Fäden der vorliegenden Erfindung herzustellen. Im allgemeinen erfolgt die Zugabe vor der Faserbildung gegen Ende der Polyesterherstellung oder während des Spinnverfahrens. In einer bevorzugten Art der Herstellung werden die bromierten Oligostyrole beim Schmelzspinnen dem geschmolzenen Polyester zudosiert und die geschmolzene Abmischung in an sich bekannter Weise zu Fäden oder Fasern versponnen.

Die im folgenden aufgeführten relativen Viskositäten η_{rel} der Polyester sind ermittelt in einem Gemisch von Phenol/o-Dichlorbenzol (3:2).

Als Kriterium zur Beurteilung der flammhemmenden Eigenschaften der erfindungsgemässen Fasern und Fäden wird im folgenden der LOI-Test verwendet. Dieser wird wie folgt durchgeführt: in einem Brennrohr, durch welches das Gemisch aus Sauerstoff und Stickstoff mit definierter Geschwindigkeit strömt, wird eine senkrecht angeordnete Probe von oben mit einer Gasflamme entzündet. Anschliessend wird das Mischungsverhältnis von Sauerstoff zu Stickstoff so lange variiert, bis die Probe mit einer Mindestflamme gleichmässig abbrennt. Der Brennwert (LOI-Wert) errechnet sich dann wie folgt

$$LOI = \frac{[O_2]}{[O_2] + [N_2]} \cdot 100$$

Somit gibt der LOI-Wert den prozentualen Anteil Sauerstoff in einem Sauerstoff/Stickstoff-Gemisch an, der benötigt wird, um die senkrecht eingespannte Probe gerade noch gleichmässig von oben nach unten abbrennen zu lassen.

Der im folgenden benutzte Test zur Bestimmung der Extraktionsbeständigkeit von Flammenschutzadditiven wurde wie folgt durchgeführt: 10 g der zu untersuchenden Faser werden in 350 ml eines organischen Lösungsmittels (z. B. Trichloräthylen) 6 Stunden unter Rückfluss gekocht.

Fäden und Fasern gemäss der Erfindung eignen sich zur Herstellung von schwerentflammaren Textilien wie Teppichböden oder Gardinen.

Der Gegenstand der Erfindung sei an folgenden Beispielen veranschaulicht.

Beispiel 1

Getrocknetes Polyäthylenterephthalat (K-Wert 56) wird in einem Mischextruder mit der jeweiligen Menge an bromiertem Oligostyrol bei 280 bis 300 °C gemischt, die Schmelze strangförmig in ein Wasserbad ausgefahren und granuliert. Die so erhaltenen Polyester-Schnitzel werden dann nach üblichen Verfahren schmelzversponnen.

Beispiel 2

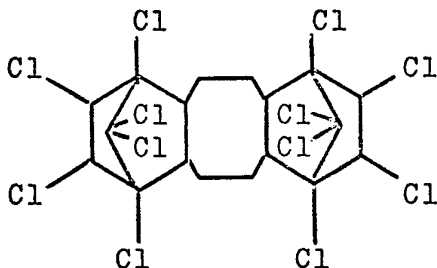
In einer modifizierten Verfahrensweise wird einem geschmolzenen Polyäthylenterephthalat (K-Wert 60) im Spinnextruder die jeweilige Menge an bromiertem Oligomerstyrol zudosiert und die Schmelze zu Fasern bzw. Fäden versponnen.

Tabelle I: Extraktions-Test Polyäthylenterephthalat-Fasern mit bromierten Oligostyrolen als Flammschutz-Additiv

| Br-Gehalt der Fasern vor Extraktion | nach Extraktion | LOI-Wert der Fasern |
|-------------------------------------|-----------------|---------------------|
| 2,5% | 2,1% | 24,5 |
| 5,6% | 4,4% | 26,0 |
| 6,3% | 5,2% | 26,5 |
| 9,4% | 6,4% | 28 |
| 12,6% | 8,1% | 29 |
| 13,5% | 8,5% | 29,5 |
| 15,7% | 9,5% | 30 |

Vergleichsversuche: Polyäthylenterephthalat-Fasern mit anderen halogenhaltigen Additiven

| Additiv-Typ | Halogen-Gehalt der Fasern | |
|------------------|---------------------------|-----------------|
| | vor Extraktion | nach Extraktion |
| Hexabromdiphenyl | 3,4% Br | 0,5% Br |
| | 8,5% Br | 0,8% Br |
| | 11,5% Br | 0,9% Br |



| | |
|----------|---------|
| 7,9% Cl | 0,6% Cl |
| 10,8% Cl | 0,8% Cl |