



(10) **AT 510 909 A1 2012-07-15**

(12) **Österreichische Patentanmeldung**

(21) Anmeldenummer: A 742/2011 (51) Int. Cl. : **D06M 15/432** (2006.01)
(22) Anmeldetag: 23.05.2011
(43) Veröffentlicht am: 15.07.2012

(30) Priorität:
20.12.2010 AT A 2096/10 beansprucht.

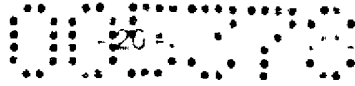
(73) Patentanmelder:
LENZING AKTIENGESELLSCHAFT
A-4860 LENZING (AT)

(56) Entgegenhaltungen:
WO 2009079674 A2
DE 2353821 A DE 2242682 A
GB 906314 A WO 2007128026 A1
DE 1946998 A EP 0470640 A1

(54) **FLAMMGEHEMMTE CELLULOSISCHE MAN-MADE-FASERN**

(57) Die Erfindung betrifft flammhemmende cellulosische Man-made-Faser enthaltend eine flammhemmende Substanz in Form eines oxidierten Kondensates aus einem Tetrakis-hydroxyalkylphosphoniumsalz mit Ammoniak und/oder einer stickstoffhaltigen Verbindung, welche eine oder mehrere Amingruppen enthält, wobei die Faser im konditionierten Zustand eine Festigkeit von mehr als 18 cN/tex aufweist. Herstellungsverfahren, sowie die Verwendung der erfindungsgemäßen Fasern sind weitere Gegenstände der Erfindung.

AT 510 909 A1 2012-07-15

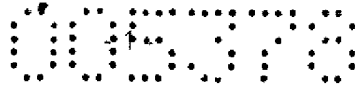


Zusammenfassung:

Die Erfindung betrifft flammhemmende cellulosische Man-made-Faser enthaltend eine flammhemmende Substanz in Form eines oxidierten Kondensates aus einem

- 5 Tetrakishydroxyalkylphosphoniumsalz mit Ammoniak und/oder einer stickstoffhaltigen Verbindung, welche eine oder mehrere Amingruppen enthält, wobei die Faser im konditionierten Zustand eine Festigkeit von mehr als 18 cN/tex aufweist. Herstellungsverfahren, sowie die Verwendung der erfindungsgemäßen Fasern sind weitere Gegenstände der Erfindung.

10



Flammgehemmte cellulosische Man-made-Fasern

Die Erfindung betrifft cellulosische Man-made-Fasern mit permanenten flammhemmenden Eigenschaften, wobei die flammhemmende Eigenschaft über die Zugabe eines oxidierten
5 Kondensates aus einem Tetrakis(hydroxyalkyl)phosphoniumsalz mit Ammoniak und/oder einer stickstoffhaltigen Verbindung, welche eine oder mehrere Amingruppen enthält, zur Spinnmasse bzw. zur Spinnlösung erzielt wird und die Faser eine Festigkeit (Höchstzugkraft) im konditionierten Zustand von mehr als 18 cN/tex aufweist.

10 Bei den cellulosischen Man-made-Fasern kann es sich um Viskose/Modal-, Cupro-, oder Lyocellfasern handeln. Lyocell-Fasern sind nach BISFA (The International Bureau for the Standardization of Man-made Fibers) cellulosische Man-made-Fasern, die aus einem organischen Lösungsmittel ohne Derivatisierung der Cellulose ersponnen werden (Direktspinnverfahren). Darunter fallen auch Fasern, die aus Lösungen von Cellulose in
15 ionischen Flüssigkeiten ersponnen werden.

Eine Übersicht über die Methoden zur Flammhemmung von cellulosischen Textilien und die der Flammhemmung zugrundeliegenden Mechanismen liefert die Publikation: Horrocks, A. R.; Kandola, B. K. „Flame Retardant Cellulosic Textiles“ Spec. Publ. – Royal Society of
20 Chemistry, Band 224, Jahr 1998, Seiten 343-362. Die beschriebenen Methoden unterscheiden sich in der Art des für die Flammhemmung verantwortlichen Elements (hauptsächlich Phosphor, jedoch auch Stickstoff, Bor und Schwefel), dem Ort der Applikation (Oberflächenbehandlung hauptsächlich bei Baumwolle, Additiv in der Faserherstellung bei Man-made-fibres) und der Permanenz (Grad der Beständigkeit der flammhemmenden
25 Eigenschaften gegenüber Wäschen).

Ein großer Teil an permanent flammgehemmten cellulosischen Textilien wird mittels Ausrüstung von Baumwollgeweben mit Tetra(hydroxymethyl)phosphonium-Derivaten (z.B. Proban® - Ausrüstung) bzw. mit N-methylol-dialkylphosphonopropionamiden (z.B. Pyrovatex
30 CP®) hergestellt. Die ausgerüsteten Textilien weisen jedoch einen sehr harten Griff auf.

Unter den cellulosischen Kunstfasern (Man-made-Fasern) wurden für Viskosefasern als flammhemmende Additive in der Faserherstellung eine große Anzahl von Substanzen vorgeschlagen.

35 In der US 3,266,918 wird Tris(2,3-brompropyl)phosphat als Flammschutzmittel vorgeschlagen. Eine derartige Faser wurde einige Zeit industriell hergestellt, die Produktion wurde jedoch auf Grund der Toxizität des Flammschutzmittels eingestellt.

Eine als Flammschutzmittel genutzte Substanzklasse ist die der substituierten Phosphazene. Auf Basis dieser Substanzen wurde ebenfalls eine flammhemmende Viskosefaser industriell hergestellt (US 3,455,713). Das Flammschutzmittel ist jedoch flüssig, kann nur mit niedriger Ausbeute in Viskosefasern eingesponnen werden (ca. 75 Gew.-%) und neigt dazu aus der Faser zu migrieren und so der Faser eine unerwünschte Klebrigkeit zu verleihen.

Ähnliche Verbindungen wurden in Patenten beschrieben wurden jedoch nie für Viskosefasern im industriellen Maßstab erprobt (GB 1,521,404; US 2,909,446, US 3,986,882; JP 50046920; DE 2,429,254; GB 1,464,545; US 3,985,834; US 4,083,833; US 4,040,843; US 4,111,701; US 3,990,900; US 3,994,996; US 3,845,167; US 3,532,526; US 3,505,087; US 3,957,927). Alle diese Substanzen sind flüssig und weisen dieselben Nachteile auf wie für die US 3,455,713.

Neben dem oben genannten Tris(2,3-brompropyl)phosphat wurden eine Reihe anderer Phosphor- und Phosphonsäureester bzw. -amide als Flammschutzmittel für Viskosefasern beschrieben (DE 2,451,802; DE 2,622,569; US 4,193,805; US 4,242,138; JP 51-136914; DE 4,128,638)

Aus dieser Substanzklasse erfüllte bisher nur die Verbindung 2,2'-oxybis[5,5-dimethyl-1,3,2-dioxaphosphorinan]2,2'disulfid die Anforderungen hinsichtlich Wirksamkeit (erforderliche Einspinnmenge um EN ISO 15025:2002 zu bestehen), quantitativer Ausbeute beim Spinnprozess und Halogenfreiheit.

Neben den obengenannten Phosphorverbindungen wurden flammgehemmte Viskosefasern beschrieben, die Kieselsäure enthalten (EP 619,848; EP 1,753,900; EP 1,918,431). Diese Fasern bestehen den obengenannten Flammtest jedoch nur bei unverhältnismäßig hohen Gehalten an Kieselsäure, durch den hohen Gehalt an nicht zur Festigkeit beitragendem Pigment erreichen die Fasern nicht die für textilen Einsatz erforderlichen Faserfestigkeiten.

In einer Reihe von Patentanmeldungen wurden mögliche Wege beschrieben um auch Cellulosefasern, die nach dem Aminoxid-Verfahren hergestellt werden, flammhemmende Eigenschaften zu verleihen. Die WO 93/12173 beschreibt Phosphor-enthaltende Triazin-Verbindungen als Flammschutzmittel für Kunststoffmaterialien, insbesondere Polyurethanschaum. In Anspruch 18 ist Cellulose genannt, gesponnen aus einer Lösung in einem tertiären Aminoxid, ohne ein Beispiel zu nennen hinsichtlich der tatsächlichen Eignung der Verbindungen als Flammschutzmittel für Cellulose.

Die WO 94/26962 beschreibt die Zugabe eines Tetrakis(hydroxymethyl)phosphoniumchlorid (THPC) – Harnstoff – Vorkondensates zur feuchten Faser vor der Trocknung, Ammoniak-

- 5 Kondensationsreaktionen auf Faserebene beeinträchtigen jedoch dramatisch die Fasereigenschaften, insbesondere verspröden die Fasern.

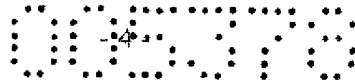
- In der WO 96/05356 werden Lyocell-Fasern mit Phosphorsäure und Harnstoff behandelt und bei 45 Minuten bei 150°C gehalten. Das Verfahren beeinträchtigt ebenfalls in starkem
- 10 Ausmaß die mechanischen Eigenschaften der Fasern.

- Die EP 0 836 634 beschreibt die Inkorporation von phosphorhaltigen Verbindungen als Flammschutzmittel für Regeneratcellulosefasern, insbesondere Lyocellfasern. Als Beispiel wird genannt 1,4-Diisobutyl-2,3,5,6-tetrahydroxy-1,4-dioxophosphorinan. Das Verfahren hat
- 15 den Nachteil, dass die Inkorporationsausbeute des Flammschutzmittels nur 90% beträgt und somit Probleme in den geschlossenen Kreisläufen des Lyocell-Verfahrens auftreten.

- Die U.S. Pat. 6,893,492 sowie die WO 2007/022552 beschreiben Tonminerale (Montmorillonit bzw. Hektorit) als Zusatz zu Lyocell-Fasern. Die flammhemmende Wirkung
- 20 dieser Zusätze ist jedoch unzureichend für textile Produkte, die den Vertikalfammtest, nach EN ISO 15025:2002 Verfahren B – Kantenbeflammung, bestehen müssen.

- In der koreanischen Patentanmeldung Kongkae Taeho Kongbo 2009/025979 wird ein phosphorhaltiges Flammschutzmittel über eine Silizium-Sauerstoff-Gruppe an die Cellulose
- 25 gebunden. Diese Bindung ist jedoch hydrolyseempfindlich, das Produkt eignet sich somit nicht für Waschartikel.

- Keine der für das Lyocell-Verfahren beschriebenen Methoden hat technische Bedeutung erlangt. Ein wesentlicher Grund besteht darin, dass in diesem Prozess die geschlossenen
- 30 Kreisläufe des Verfahrens besondere Anforderungen an die Ausbeute bei der Inkorporation eines festen oder flüssigen Zusatzes in die Spinnmasse stellen. Die Lösungsmittelrückgewinnung beträgt über 99%, somit reichern sich geringe Mengen infolge nicht quantitativer Einspinnausbeute in das Spinnbad/Waschwasser gelangende Verunreinigungen in den Kreisläufen an und führen zu Problemen beim Spinnen und bei der
- 35 Aufarbeitung/Reinigung des Lösungsmittels.



Für flammgehemmte Lyocell-Fasern, hergestellt aus ionischen Flüssigkeiten („Ionic liquids“), sind bisher keine Patentanmeldungen bekannt geworden. Ebenfalls keine Patentanmeldungen sind bekannt geworden für Fasern nach dem Cupro- oder Carbamatverfahren. Cuprofasern sind eine eigene Fasergattung nach BISFA. Fasern nach dem Carbamatverfahren werden im folgenden Carbamatfasern genannt.

Die Verwendung von Tetrakis-hydroxymethylphosphoniumchlorid (THPC) – Harnstoff – Vorkondensaten zur flammhemmenden Ausrüstung von insbesondere Baumwolle mit den Prozessschritten Imprägnierung mit dem Vorkondensat – Behandlung mit Ammoniak – Kondensation – Oxidation ist bekannt (z.B. Proban® - Verfahren).

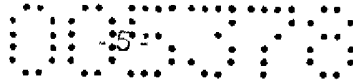
Die Verwendung von auskondensierten Produkten ist in der US 3,645,936 beschrieben. Ein THPC/Harnstoff/NH₃-Polymer zeigt gemäß der unteren Tabelle auf Spalte 4 der US 3,645,936 in einer Viskosefaser keine FlammSchutzwirkung. Nach der Lehre des Patents ergibt die Inkorporation eines Ammoniak / Tetrakis-hydroxymethylphosphoniumchlorid - Polymers (THPC/NH₃-Polymer) allein bei der Einspinnmenge wie sie um den Flammtest zu bestehen erforderlich ist (20%), jedoch Fasern mit ungenügender Festigkeit (1,08 g/den = ca. 9,7 cN/tex).

Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass flammhemmende cellulosische Man-made-Fasern mit einer höheren Festigkeit erhältlich sind, die als FlammSchutzmittel eine flammhemmende Substanz enthalten, die auf einer aus der US 3,645,936 bekannten Verbindungsklasse basiert.

Die erfindungsgemäßen flammhemmenden cellulosischen Man-made-Fasern enthalten eine flammhemmende Substanz in Form eines oxidierten Kondensates aus einem Tetrakis-hydroxyalkylphosphoniumsalz mit Ammoniak und/oder einer stickstoffhaltigen Verbindung, welche eine oder mehrere Amingruppen enthält, und sind dadurch gekennzeichnet, dass die Faser im konditionierten Zustand eine Festigkeit von mehr als 18 cN/tex aufweist.

Die stickstoffhaltige Verbindung ist vorzugsweise Harnstoff oder Ammoniak.

Die erfindungsgemäßen flammhemmenden cellulosischen Man-made-Fasern können Viskosefasern oder Modalfasern sein. Weitere erfindungsgemäße Fasern können nach dem Cupro- oder Carbamatverfahren hergestellt sein.



Die Herstellung von Viskose- und Modalfasern ist an sich bekannt. Die Zugabe von funktionellen Additiven erfolgt hier im Allgemeinen mittels Spinnodosierung einer wässrigen Dispersion.

5

Besonders geeignet ist ein Verfahren umfassend die Schritte

- Herstellung einer Viskose aus Cellulosexanthogenat
- unter Zusatz eines Modifizierungsmittels
- Zusatz von 5 Gew.-% bis 50 Gew.-% bezogen auf Cellulose der flammhemmenden Substanz in Form einer wässrigen Dispersion des Pigmentes
- Verspinnen der Spinmasse durch eine Spinndüse in ein Spinnbad
- Verstrecken der ausgefallten Filamente
- Nachbehandlung durch Wäsche, Bleiche, Avivage
- Schneiden zu Stapelfasern,

10

15

und ist dadurch gekennzeichnet, dass zur Herstellung der Faser

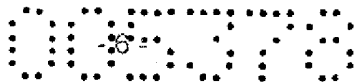
- der eingesetzte Zellstoff einen R-18 Gehalt von 93 - 98% aufweist
- der Cellulosegehalt der Viskose zwischen 4 Gew.-% und 7 Gew.-% liegt
- das Alkaliverhältnis zwischen 0,7 und 1,5 liegt
- der Schwefelkohlenstoffeinsatz 36 Gew.-% bis 42 Gew.-% bezogen auf Cellulose beträgt
- zwischen 1 Gew.-% und 5 Gew.-% eines Modifizierungsmittels bezogen auf Cellulose zur Viskose zugesetzt werden
- der Spinnammwert der Viskose zwischen 50 und 68, vorzugsweise zwischen 55 und 58 liegt
- die Spinnviskosität 50 bis 120 Kugelfallsekunden beträgt
- die Temperatur des Spinnbades 34 °C bis 48 °C beträgt
- folgende Spinnbadkonzentrationen eingesetzt werden
 - o H₂SO₄ 68-90 g/l
 - o Na₂SO₄ 90-160 g/l
 - o ZnSO₄ 30-65 g/l
- der Endabzug aus dem Spinnbad mit einer Geschwindigkeit zwischen 15 und 60 m/min erfolgt

20

25

30

35



Eine weitere erfindungsgemäße flammhemmende cellulosische Man-made-Faser ist eine Lyocell-Faser, die nach einem Direktspinnverfahren hergestellt wird, worin das Direktlösemittel für die Cellulose bevorzugt ein tertiäres Aminoxid ist. Besonders geeignet ist N-Methylmorpholinoxid (NMMO) als Direktlösemittel, das bereits kommerziell eingesetzt wird.

Auch ionische Flüssigkeiten, wie z.B. aus der DE 10 2005 062608 bekannt, können als Direktlösemittel für Cellulose eingesetzt werden.

Die Herstellung von Lyocell-Fasern nach dem Aminoxid-Verfahren erfolgt in den folgenden Schritten:

- 1) In-Kontakt-Bringen des zerkleinerten Zellstoffs mit einer wässrigen N-Methylmorpholinoxid (NMMO)-Lösung
- 2) Abdampfen der überschüssigen Wassermenge unter Scherung bis zur Bildung einer faserfreien Spinnmasse
- 3) Extrusion der Spinnmasse durch Düsen, Verstrecken in einem Luftspalt, Ausfällung der Cellulose in einem wässriges NMMO enthaltendem Spinnbad, Wäsche und Trocknen.

Alternativ dazu kann die Spinnmasseherstellung auch durch direkte Auflösung des Zellstoffs in ca. 13% Wasser enthaltendem NMMO (NMMO-Monohydrat) in z.B. einem Extruder erfolgen.

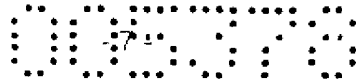
Die Zugabe des Flammschutzmittels kann als Pulver oder als Dispersion in Wasser oder wässrigem NMMO in Schritt 1 erfolgen.

Die Zugabe des Flammschutzmittels kann auch zur Spinnmasse erfolgen in Form einer Dispersion in NMMO, wobei das NMMO einen Wassergehalt zwischen 13 Gew.-% und 20 Gew.-% aufweist.

Alternativ kann das Flammschutzmittel als Pulver in einem Extruder zugesetzt werden.

Die mittlere Teilchengröße des Flammschutzmittels soll deutlich unter dem halben Faserdurchmesser liegen, bevorzugt unter 10 % des Faserdurchmessers.

Ein Flammschutzmittel, das einem zusätzlichen Reinigungsschritt mit verdünnter Säure unterzogen wurde, hat sich für das Lyocell-Verfahren als besonders geeignet erwiesen.



Ein besonders geeignetes Verfahren zur Herstellung eines Flammenschutzmittels zur Verwendung in cellulosischen Man-made-Fasern umfasst die Schritte:

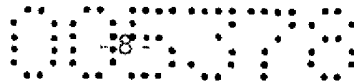
- 5 (a) Umsetzen mindestens einer Tetrakishydroxyalkylphosphoniumverbindung mit mindestens einer Stickstoffverbindung ausgewählt aus der Gruppe Harnstoff, Thioharnstoff, Biuret, Melamin, Ethylenharnstoff, Guanidin und Dicyandiamid, um ein Polymer zu erhalten, wobei das molare Verhältnis der Tetrakishydroxymethylphosphoniumverbindung zu der Stickstoffverbindung im Bereich von 1 : (0,05 bis 2,0), bevorzugt im Bereich von 1 : (0,5 bis 1,5), besonders
10 bevorzugt im Bereich von 1 : (0,65 bis 1,2) liegt,
- (a') Quervernetzen des in Verfahrensschritt (a) erhaltenen Polymers mit Hilfe von Ammoniak und
- 15 (b) Oxidation des in dem quervernetzten Polymer enthaltenen Phosphors durch Hinzugeben eines Oxidationsmittels, um das Flammenschutzmittel zu erhalten.

Der erste Schritt des Herstellungsverfahrens (a) bzw. die Schritte (a) und (a') dient bzw. dienen der Herstellung eines Polymers durch Umsetzen der mindestens einen
20 Tetrakishydroxyalkylphosphoniumverbindung mit mindestens einer Stickstoffverbindung ausgewählt aus der Gruppe Ammoniak, Harnstoff, Thioharnstoff, Biuret, Melamin, Ethylenharnstoff, Guanidin und Dicyandiamid.

Die Hydroxyalkylgruppen der Tetrakishydroxyalkylphosphoniumverbindungen sind
25 Hydroxymethyl-, Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl- oder Hydroxybutylgruppen.

Bei der mindestens einen Tetrakishydroxyalkylphosphoniumverbindung, handelt es sich besonders bevorzugt um eine Tetrakishydroxymethylphosphoniumverbindung, nachfolgend auch „THP“ genannt, mit der allgemeinen Formel $(P^+(CH_2OH)_4)_t X^-$, oder auch um Gemische
30 solcher Verbindungen, wobei X^- ein Anion und t die Wertigkeit dieses Anions bedeuten. t kann dabei eine Ganze Zahl von 1 oder 2 bedeuten. Geeignet als Anionen X^- sind beispielsweise Sulfat-, Hydrogensulfat-, Phosphat-, Mono- oder Dihydrogenphosphat-, Acetat- oder Halogenanionen, wie Fluorid, Chlorid und Bromid.

35 Bei der mindestens einen Stickstoffverbindung die in den Verfahrensschritten (a) und (a') mit der Tetrakishydroxyalkylphosphoniumverbindung umgesetzt wird, handelt es sich allgemein um eine Verbindung, zwei Verbindungen, drei Verbindungen oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe Ammoniak, Harnstoff, Thioharnstoff, Biuret, Melamin,



Ethylenharnstoff, Guanidin und Dicyandiamid. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung handelt es sich bei der Stickstoffverbindung um Harnstoff. Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird in Verfahrensschritt (a) mindestens eine Stickstoffverbindung ausgewählt aus der Gruppe Harnstoff, Thioharnstoff, Biuret, Melamin, Ethylenharnstoff, Guanidin und Dicyandiamid umgesetzt, und in einem darauffolgenden Verfahrensschritt (a') mit Ammoniak vernetzt.

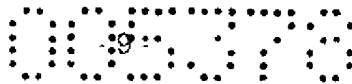
Die Umsetzung in Verfahrensschritt (a) und gegebenenfalls auch in Verfahrensschritt (a'), wird gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung in einem Lösungsmittel durchgeführt. Das bevorzugt verwendete Lösungsmittel ist Wasser. Der Gehalt der mindestens zwei in Verfahrensschritt (a) bzw. (a') umzusetzenden Verbindungen kann über weite Bereiche variieren und beträgt allgemein 10 Gew.-% bis 90 Gew.-%, bevorzugt 20 Gew.-% bis 40 % Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des in Verfahrensschritt (a) bzw. (a') eingesetzten Reaktionsansatzes, welcher mindestens die zwei umzusetzenden Verbindungen und das Lösungsmittel enthält.

Das molare Verhältnis der Tetrakis(hydroxyalkyl)phosphoniumverbindung zu der Stickstoffverbindung kann über weite Bereiche hinweg variieren und beträgt allgemein im Bereich von 1 : (0,05 bis 2,0), bevorzugt 1 : (0,5 bis 1,5), besonders bevorzugt 1 : (0,65 bis 1,2). Durch die zielgerichtete Auswahl dieses molaren Verhältnisses wird sichergestellt dass sich das erfindungsgemäß hergestellte Flammenschutzmittel nicht bzw. nur in geringem Maße in den bei der Herstellung von flammgeschützten Cellulosefasern eingesetzten Lösungsmitteln löst.

Die Umsetzung im Verfahrensschritt (a) bzw. (a') wird allgemein bei einer Temperatur im Bereich von 40 bis 120 °C, bevorzugt bei einer Temperatur im Bereich von 80 bis 100 °C über einen Zeitraum von 1 bis 10 Stunden, bevorzugt über einen Zeitraum von 2 bis 6 Stunden vorgenommen.

Nach Verfahrensschritt (a) kann man gemäß einer allgemeinen Ausführungsform der Erfindung den Reaktionsansatz, der das Polymer enthält auf Raumtemperatur, das heißt auf eine Temperatur im Bereich von etwa 15 bis 25 °C, bevorzugt auf eine Temperatur von 20 °C abkühlen bzw. abkühlen lassen, bevor man das Polymer in Verfahrensschritt (a') mit Ammoniak weiter vernetzt.

Gemäß einer vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung fügt man dem Polymer nach der Durchführung von Verfahrensschritt (a) und vor Durchführung des Verfahrensschritts (a'),

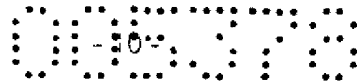


und somit vor dem Durchführen der Quervernetzung mittels Ammoniaks ein oder mehrere Dispergiermittel hinzu. Diese Dispergiermittel sind bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe Polyvinylpyrrolidon, C₁₄-C₁₇-Alkylsulfonaten, Hydroxypropylzellulose (HPC), und Polyethylenglycol (PEG). Das Dispergiermittel dient dabei der Stabilisierung der Bestandteile
5 der Zusammensetzung und verhindert in der nachfolgenden Quervernetzungsreaktion, in Verfahrensschritt (a') eine Agglomeration der Polymere. Üblicherweise wird das mind. eine Dispergiermittel in einer Konzentration im Bereich von 0,01 Gew.-% bis 3 Gew.-%, bevorzugt im Bereich von 0,1 Gew.-% bis 1 Gew.-%, bezogen auf den Reaktionsansatz eingesetzt.

10 Wird die Herstellung des Polymers zweistufig, das heißt mit den Verfahrensschritten (a) und (a') durchgeführt, so wird in Verfahrensschritt (a') Ammoniak in einem molaren Verhältnis zu der Tetrakis-hydroxymethylphosphoniumverbindung im Bereich von (1 bis 4,0) : 1, bevorzugt im Bereich von (1,2 bis 3,5) : 1, besonders bevorzugt im Bereich von (1,5 bis 2,0) : 1 eingesetzt. Dabei wird gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung Ammoniak
15 hinzugegeben, bis der Reaktionsansatz einen pH-Wert im Bereich von 7 bis 10, bevorzugt im Bereich von 8 bis 9 erreicht. Hierdurch wird das in Schritt (a) erhaltene Polymer mittels des Ammoniaks in Verfahrensschritt (a') quervernetzt und es wird eine Vorstufe des Flammenschutzmittels erhalten, welche in dem nachfolgenden Schritt, Verfahrensschritt (b), oxidiert wird. Die Umsetzungsdauer in Verfahrensschritt (a') liegt allgemein im Bereich von 1
20 min. bis 60 min.

Die Oxidation im Verfahrensschritt (b) kann mit Hilfe der üblichen Oxidationsmittel wie Wasserstoffperoxid, Ammoniumperoxidisulfat, Luft(Sauerstoff) und Perchlorsäure vorgenommen werden. Das molare Verhältnis zwischen der Vorstufe des
25 Flammenschutzmittels und dem Oxidationsmittel beträgt allgemein etwa 1 : 1 bis 1 : 1,2.

Das in Verfahrensschritt (b) erhaltene Flammenschutzmittel wird gemäß einer bevorzugten Ausführungsform in einem nachfolgenden Verfahrensschritt (c) mit einer Säure gewaschen, dabei kann das Flammenschutzmittel zuvor mittels üblicher, dem Fachmann bekannter
30 Methoden, beispielsweise mittels Filtration vorgereinigt werden. Die in Verfahrensschritt (c) eingesetzte Säure ist allgemein ausgewählt aus der Gruppe HCl, H₂SO₄, H₃PO₄ und Essigsäure. Die Säure wird allgemein in einer Konzentration von etwa 1 bis 75 %, bevorzugt in einer Konzentration von etwa 1 bis 20%, besonders bevorzugt in einer Konzentration von etwa 1 bis 9 % verdünnt in einem Lösungsmittel ausgewählt aus der Gruppe Wasser,
35 Methanol, Ethanol, N,N-Dimethylformamid (DMF) und N-Methylmorpholinoxid (NMMO) oder eine Mischung dieser eingesetzt. Das zur Verdünnung der Säure bevorzugte Lösungsmittel ist Wasser. Die Menge an Säure, die zum Waschen des in Verfahrensschritt (b) erhaltenen



Flammschutzmittels eingesetzt wird, kann über weite Bereiche variieren. Allgemein wird ein Volumenanteil Flammschutzmittel mit einem Volumenanteil Säure zum Waschen eingesetzt, gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird ein doppelter Volumenanteil, gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird das dreifache Volumen an Säure zum Waschen eingesetzt.

Das in Verfahrensschritt (b) erhaltene Flammschutzmittel kann nachfolgend, wie vorstehend beschrieben mit einer Säure gewaschen werden und daraufhin ein- oder mehrmalig mit einem Lösungsmittel gewaschen werden, wobei zum Waschen das einfache bis doppelte Volumen an Lösungsmittel, bezogen auf das Volumen des Flammschutzmittels eingesetzt wird. Zum Waschen wird bevorzugt dabei ein Lösungsmittel ausgewählt aus der Gruppe Wasser, Methanol, Ethanol, N,N-Dimethylformamid (DMF), N-Methylmorpholinoxid (NMMO), oder eine Mischung dieser eingesetzt. Bevorzugt wird mit Wasser gewaschen.

Das Flammschutzmittel kann nun anschließend mittels üblicher Trennverfahren, wie Filtration, Trocknung von dem eingesetzten Lösungsmittel abgetrennt werden. Allgemein beträgt der Restlösemittelgehalt daran anschließend 0 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 0 bis 10 Gew.-%.

Zur Verbesserung der Einarbeitbarkeit in Fasern bzw. Fasermaterialien, beispielsweise im Rahmen des Lyocell- oder Viskoseverfahrens ist es von Vorteil, das Flammschutzmittel zum Beispiel in einer Kugel-, Sand-, Glasperlen- oder Körnerquarz-Mühle, bis auf eine mittlere Partikelgröße im Bereich von 0,5 bis 5 µm, vorzugsweise 1 µm zu vermahlen. Das Vermahlen kann dabei mittels Nassmahlung oder Trockenmahlung erfolgen.

25

Herstellungsbeispiel 1:

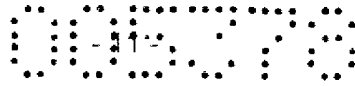
Herstellung eines Produktes mit einem Molverhältnis Harnstoff zu Tetrakis(hydroxymethyl)phosphoniumsulfat (THPS) von 1 zu 0,77

30

66,2 kg Wasser, 10,5 kg Harnstoff und 59,5 kg THPS (75 %ig) werden vorgelegt und anschließend für einen Zeitraum von 3 Stunden bei 95 bis 98 °C unter Rühren erhitzt. Der Reaktionsansatz wird daran anschließend auf einer Temperatur unterhalb 30 °C abgekühlt, es werden 2,1 kg Duralkan™ TL 844 (PVP 25%) und 30 kg Ammoniak (25 %ig) eingeleitet.

35

Der pH-Wert wird mit Ammoniak auf einen Wert von etwa 8 eingestellt und der Reaktionsansatz wird 1 min. reagieren gelassen. Daran anschließend werden 21,3 kg Wasserstoffperoxidlösung (30 %ig) eingeleitet. Der enthaltene Feststoff (Flammschutzmittel) wird bei einer Temperatur von 40 °C über einen Trommelfilter abgetrennt, anschließend mit



einer volumenäquivalenten Menge Wasser gewaschen. Es wurde ein weißes Produkt mit einem Feststoffgehalt von 35 Gew.-% erhalten.

Herstellungsbeispiel 2:

5

Herstellung eines Produktes mit einem Molverhältnis Harnstoff zu THPS 1 zu 0,77

68 kg Wasser, 10,5 kg Harnstoff und 59,5 kg THPS (75 %ig) werden vorgelegt und anschließend für einen Zeitraum von 5 Stunden bei einer Temperatur von 95 bis 98 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wird daraufhin auf eine Temperatur unterhalb 30 °C abgekühlt, es werden daraufhin 0,5 kg Hostapur™ SAS und 30 kg Ammoniak (25 %ig) zugegeben. Der pH-Wert des Reaktionsansatzes wird mit Ammoniak auf einen Wert von 8 eingestellt, und der Reaktionsansatz wird 1 min. reagieren gelassen. Anschließend werden 21,3 kg Wasserstoffperoxidlösung (30 %ig) eingeleitet. Der enthaltene Feststoff (Flammschutzmittel) wird bei einer Temperatur von 40 °C über einen Trommelfilter abgetrennt, anschließend mit einer volumenäquivalenten Menge Wasser, dann mit einer volumenäquivalenten Menge 3%iger HCl und anschließend mit mindestens einer volumenäquivalenten Menge Wasser gewaschen. Es wurde ein weißes Produkt mit einem Feststoffgehalt von 35 Gew.-% erhalten.

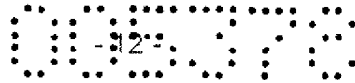
20

Die so hergestellten oxidierten Kondensate aus einem Tetrakishydroxyalkylphosphoniumsalzes mit einer stickstoffhaltigen Verbindung eignen sich besonders als Flammschutzschutzmittel in einem cellulosischen Formkörper.

25 Bevorzugt wird als stickstoffhaltige Verbindung Harnstoff oder Ammoniak eingesetzt.

Die Tetrakishydroxyalkylphosphoniumverbindung ist bevorzugt ein Tetrakishydroxymethylphosphoniumsalz.

30 Der Anteil des Flammschutzmittels in der cellulosischen Man-made-Faser, in Form einer Viskose- oder Lyocell-Faser, kann zwischen 5 Gew.-% und 50 Gew.-%, bevorzugt zwischen 10 Gew.-% und 30 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 15 Gew.-% und 25 Gew.-% bezogen auf die Faser liegen. Bei zu geringem Anteil ist der flammhemmende Effekt unzureichend, bei über der empfohlenen Grenze liegenden Anteilen verschlechtern sich
35 übermäßig die mechanischen Eigenschaften der Faser. Mit diesen Anteilen kann eine flammhemmende cellulosische Man-made-Faser erhalten werden, die dadurch



gekennzeichnet ist, dass die Festigkeit im konditionierten Zustand von 18 cN/tex bis 50 cN/tex beträgt.

5 Zusätzlich kann die flammhemmende cellulosische Man-made-Faser noch zusätzliche Additive, wie Farbstoffe oder Bakterizide, enthalten.

10 Die cellulosische Man-made-Faser gemäß der Erfindung erfüllt im Endprodukt (textiles Flächengebilde), bei Prüfung nach EN ISO 15025:2002 Verfahren B – Kantenbeflammung, die Anforderungen gemäß EN ISO 14 116 (ehemals EN 533) classification „limited flame spread index 3“.

Im Prüfverfahren nach EN ISO 15025:2002 wird eine definierte Flamme von einem festgelegten Brenner für 10 s auf die Oberfläche (Verfahren A) oder den unteren Rand (Verfahren B) von vertikal angeordneten Textilproben gerichtet.

15 Das Ausbreiten der Flamme und das Nachglimmen sowie die Bildung von Partikelablösungen und brennenden Partikelablösungen sind festzuhalten.

Die Anforderungen in EN ISO 14 116 für den „limited flame index 3“ sind wie folgend:

- 20 - an keinem Prüfkörper darf die Flamme den oberen Rand erreichen
- kein Prüfkörper darf brennende Partikel abgeben
- das Nachglimmen darf sich nicht vom verkohlten auf den unbeschädigten Teil den Prüfkörpers ausbreiten
- die Nachbrennzeit muss unter zwei Sekunden liegen

25 Aus der erfindungsgemäßen Faser kann ein Garn gesponnen werden, das zu einem textilen Flächengebilde weiterverarbeitet werden kann. Die erfindungsgemäße Faser kann auch zur Herstellung von Nonwovens verwendet werden.

30 Das aus der erfindungsgemäßen Faser hergestellte textile Flächengebilde bzw. Nonwoven erfüllte, bei Prüfung nach EN ISO 15025:2002 Verfahren B – Kantenbeflammung, die Anforderungen gemäß EN ISO 14 116 classification „limited flame spread index 3“.

35 Das Garn, textile Flächengebilde bzw. Nonwoven enthaltend die erfindungsgemäße flammgehemmte cellulosische Man-made-Faser kann in Mischung mit Fasern natürlichen oder synthetischen Ursprungs vorliegen. Die Fasern natürlichen oder synthetischen Ursprungs können selbst inhärent flammhemmend sein oder flammhemmend ausgerüstet sein. Beispiele dafür sind (flammgehemmte) Polyester, Modacryl, para- und meta-

Polyamide, Polyamidimid (Kermei[®]), (flammgehemmte) Wolle, Polybenzimidazol (PBI), Polyimid (P84[®]), Polyamide, (flammgehemmte) Polyamide, flammgehemmte Acrylfasern, Melaminfasern, Polyphenylensulfid (PPS), Polytetrafluorethylen (PTFE), Glasfasern, Baumwolle, Seide, Carbonfasern, oxidierte thermisch stabilisierte Polyacrylnitrilfasern (PANOX[®]) und elektrisch leitfähige Fasern, sowie Mischungen dieser Fasern.

Besonders eignen sich zur Mischung mit den erfindungsgemäßen flammgehemmten cellulosischen Man-made-Fasern para- und meta-Polyamid- und/oder Polyimid-Fasern.

Der Einsatzzweck der erfindungsgemäßen Faser oder Fasermischungen enthaltend die erfindungsgemäße Faser sind Schutzbekleidung jeder Art wie z.B. Feuerwehruniformen, Schutzbekleidung gegen den Kontakt mit Metallschmelzen, Unterwäsche und Uniformteile im militärischen Bereich, textile Flächen im öffentlichen Bereich wie z.B. Vorhänge und Sitzbezüge, textile Flächen in Verkehrsmitteln wie z.B. Flugzeugsitze, aus textilem Material oder einem Nonwoven bestehende flammhemmende Außen- oder Zwischenschichten (Fireblocker) z.B. für Matratzen.

Beispiel 1:

Aus einem Buchenzellstoff (R18 = 97,5%) wurde eine Viskose der Zusammensetzung 6,0% Cellulose/6,5% NaOH hergestellt unter Einsatz von 40% CS₂. Der Viskose mit einem Spinnammwert von 62 und einer Viskosität von 120 Kugelfallsekunden wurde ein Modifizierungsmittel (2% Dimethylamin und 1% Polyethylenglykol 2000, jeweils bezogen auf Cellulose) sowie 22% bezogen auf Cellulose des Flammenschutzmittels nach Herstellungsbeispiel 1, in Form einer 12%igen Dispersion in 60%igem NMMO zudosiert. Die Mischviskose wurde mit 60 µm Düsen in ein Spinnbad der Zusammensetzung 72 g/l Schwefelsäure, 120 g/l Natriumsulfat und 60 g/l Zinksulfat mit einer Temperatur von 38°C gesponnen, in einem Zweitbad (Wasser mit 95°C) auf 120% verstreckt, und mit 42 m/min abgezogen. Die Nachbehandlung (heiße verdünnte H₂SO₄/Wasser/Entschwefelung/Wasser/Bleiche/Wasser/Avivage) erfolgte nach bekannten Methoden.

Die getrockneten Fasern wurden zu einem Garn Nm 30 und dieses wiederum mittels einer Rundstrickmaschine zu einem Strickstrumpf Flächengewicht 200 g/m² verarbeitet. Der Strickstrumpf wurde dem Vertikalflammtest nach EN ISO 15025:2002 Verfahren B – Kantenbeflammung unterzogen. Die Ergebnisse des Flammtests sind in Tabelle 3 und die Faserdaten sind in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1

| Beispiel | Titer | Höchstzugkraft konditioniert | Höchstzugkraftdehnung konditioniert |
|----------|-------|---------------------------------|--|
| | dtex | cN/tex | % |
| 1 | 2,17 | 20,1 | 12,3 |

5

Beispiel 2:

22% bezogen auf Cellulose des Flammschutzmittels nach Herstellungsbeispiel 1 in Form einer 12%igen Dispersion in 60%igem NMMO wurden dem Slurry (Gemisch Zellstoff/wässriges NMMO) zugesetzt und Wasser abgedampft zur Herstellung einer faserfreien Spinnlösung der Zusammensetzung 12% Cellulose/77% NMMO/11% Wasser. Als Zellstoff wurde ein Sulfat-Hochalphanzellstoff eingesetzt.

Die Spinnmasse wurde nach dem bekannten Nass-Trocken-Spinnprozess bei einer Spinn temperatur von 110°C mit Hilfe einer 100µm Düse in ein Spinnbad enthaltend 25% NMMO mit einer Temperatur von 20°C zu 2,2 dtex Fasern versponnen. Die gewaschenen und getrockneten Fasern wurden wie in Beispiel 1 zu einem Strickstrumpf verarbeitet und dem Vertikalflammtest nach EN ISO 15025:2002 Verfahren B – Kantenbeflammung unterzogen. Die Ergebnisse des Flammtests sind in Tabelle 3 und die Faserdaten sind in Tabelle 2 dargestellt.

Beispiel 3:

Es wurde wie in Beispiel 2 vorgegangen, jedoch wurde ein Flammschutzmittel nach Herstellungsbeispiel 2 eingesetzt. Die Ergebnisse des Flammtests sind in Tabelle 3 und die Faserdaten sind in Tabelle 2 dargestellt.

25

Tabelle 2

| Beispiel | Ausbeute Flammschutzmittel | Höchstzugkraft konditioniert | Höchstzugkraftdehnung konditioniert |
|----------|-------------------------------|---------------------------------|--|
| | % des Einsatzes | cN/tex | % |
| 2 | 95,1 | 34,1 | 13,4 |
| 3 | 99,3 | 34,3 | 11,6 |

Tabelle 3

| Beispiel | Phosphor- Gehalt | Brennverhalten nach EN ISO 15025:2002 | |
|----------|---------------------|--|------------------------|
| | | Nachbrennzeit | Grad der Zerstörung |
| | % | s | mm |
| 1 | 2,1 | 0 | 186 |
| 2 | 2,2 | 0 | 69 |
| 3 | 2,5 | 0 | 7 |

8) Flammhemmende cellulosische Man-made-Faser nach einem der vorgehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Festigkeit von 18 cN/tex bis 50 cN/tex beträgt.

5 9) Flammhemmende cellulosische Man-made-Faser nach einem der vorgehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Faser zusätzliche Additive, wie Farbpigmente oder Bakterizide, enthält.

10) Verfahren zur Herstellung flammgehemmter cellulosischer Man-made-Fasern nach einem der Ansprüche 1, 2, 3, 4, 7, 8 und 9 aus einer Spinnmasse umfassend die Schritte

- Herstellung einer Viskose aus Cellulosexanthogenat
- unter Zusatz eines Modifizierungsmittels
- Zusatz von 5 Gew.-% bis 50 Gew.-% bezogen auf Cellulose der flammhemmenden Substanz in Form einer wässrigen Dispersion des Pigmentes
- Verspinnen der Spinnmasse durch eine Spinndüse in ein Spinnbad
- Verstrecken der ausgefällten Filamente
- Nachbehandlung durch Wasche, Bleiche, Avivage
- Schneiden zu Stapelfasern,

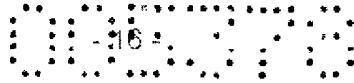
und ist dadurch gekennzeichnet, dass zur Herstellung der Faser

- der eingesetzte Zellstoff einen R-18 Gehalt von 93-96% aufweist
- der Cellulosegehalt der Viskose zwischen 4 und 7% liegt
- das Alkaliverhältnis zwischen 0,7 und 1,5 liegt
- der Schwefelkohlenstoffeinsatz 36 Gew.-% bis 42 Gew.-% bezogen auf Cellulose beträgt
- zwischen 1 Gew.-% und 5 Gew.-% eines Modifizierungsmittels bezogen auf Cellulose zur Viskose zugesetzt werden
- der Spinnammawert der Viskose zwischen 50 und 68, vorzugsweise zwischen 55 und 58 liegt
- die Spinnviskosität 50 bis 120 Kugelfallsekunden beträgt
- die Temperatur des Spinnbades 34 bis 48°C beträgt
- folgende Spinnbadkonzentrationen eingesetzt werden
 - o H₂SO₄ 68-90 g/l
 - o Na₂SO₄ 90-160 g/l
 - o ZnSO₄ 30-65 g/l

- der Endabzug aus dem Spinnbad mit einer Geschwindigkeit zwischen 15 und 60 m/min erfolgt

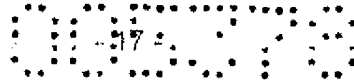
- 5 11) Verfahren zur Herstellung flammgehemmter cellulosischer Man-made-Fasern nach einem der Ansprüche 1, 2, 3, 6, 7, 8 und 9 nach dem Lyocell-Verfahren, dadurch gekennzeichnet, dass vor der Extrusion der Spinnmasse eine flammhemmende Substanz zugesetzt wird und der Anteil der flammhemmenden Substanz in der Cellulosefaser 5 Gew.-% bis 50 Gew.-%, bevorzugt 10 Gew.-% bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 15 Gew.-% bis 25% beträgt.
- 10 12) Verfahren zur Herstellung flammgehemmter cellulosischer Man-made-Fasern nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die flammhemmende Substanz vor dem Zusatz zur Spinnmasse bzw. vor der Herstellung der Dispersion mit Säure und anschließend mit Wasser gewaschen wird.
- 15 13) Garn enthaltend eine flammgehemmte cellulosische Man-made-Faser nach einem der Ansprüche 1 bis 12.
- 20 14) Verwendung einer flammgehemmten cellulosischen Man-made-Faser nach einem der Ansprüche 1 bis 13 zur Herstellung eines textilen Flächengebildes bzw. eines Nonwovens.
- 25 15) Textiles Flächengebilde bzw. Nonwoven enthaltend eine flammgehemmte cellulosische Man-made-Faser nach einem Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass das textile Flächengebilde bzw. das Nonwoven bei Prüfung nach EN ISO 15025:2002 Verfahren B – Kantenbeflammung, die Anforderungen gemäß EN ISO 14 116 classification „limited flame spread index 3“ erfüllt.
- 30 16) Garn, textiles Flächengebilde bzw. Nonwoven enthaltend eine flammgehemmte cellulosische Man-made-Faser nach einem Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass die flammgehemmte cellulosische Man-made-Faser in Mischung mit Fasern natürlichen oder synthetischen Ursprungs vorliegt.
- 35 17) Garn, textiles Flächengebilde bzw. Nonwoven nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung Fasern, die selbst inhärent flammhemmend sind oder flammhemmend ausgerüstet sind, umfasst.

- 18) Garn, textiles Flächengebilde bzw. Nonwoven nach Anspruch 16 oder 17, dadurch gekennzeichnet, dass die flammgehemmte cellulosische Man-made-Faser in Mischung mit Polyester, Modacryl, para- und meta-Aramide, Polyamidimid, flammgehemmte Wolle, Polybenzimidazol, Polyimid, Polyamide, Polyamide, flammgehemmte Acrylfasern, Melaminfasern, Polyphenylsulfid, Polytetrafluorethylen, Glasfasern, Baumwolle, Seide, Carbonfasern, oxidierte thermisch stabilisierte Polyacrylnitrilfasern und elektrisch leitfähige Fasern, sowie Mischungen dieser Fasern vorliegt.
- 19) Garn, textiles Flächengebilde bzw. Nonwoven enthaltend eine flammgehemmte cellulosische Man-made-Faser nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass die flammgehemmte cellulosische Man-made-Faser in Mischung mit meta- oder para-Polyaramid- bzw. Polyimid-Fasern vorliegt.
- 20) Verwendung eines oxidierten Kondensates aus einer Tetrakis hydroxyalkylphosphoniumverbindung mit einer stickstoffhaltigen Verbindung als Flammschutzmittel in einer cellulosischen Man-made-Faser gemäß einem der vorgehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das molare Verhältnis der Tetrakis hydroxyalkylphosphoniumverbindung zu der Stickstoffverbindung im Bereich von 1 : (0,05 bis 2,0), bevorzugt 1 : (0,5 bis 1,5), besonders bevorzugt 1 : (0,65 bis 1,2) beträgt.
- 21) Verwendung nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass die stickstoffhaltige Verbindung aus der Gruppe Harnstoff, Ammoniak, Thioharnstoff, Biuret, Melamin, Ethylenharnstoff, Guanidin und Dicyandiamid ausgewählt ist.
- 22) Verwendung nach Anspruch 20 und 21, dadurch gekennzeichnet, dass die stickstoffhaltige Verbindung Harnstoff oder Ammoniak ist.
- 23) Verwendung nach Anspruch 20 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydroxyalkylgruppe des Tetrakis hydroxyalkylphosphoniumsalzes ausgewählt ist aus Hydroxymethyl-, Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl- oder Hydroxybutylgruppen.
- 24) Verwendung nach Anspruch 20 bis 23, dadurch gekennzeichnet, dass die Tetrakis hydroxyalkylphosphoniumverbindung ein Tetrakis hydroxymethylphosphoniumsalz ist.

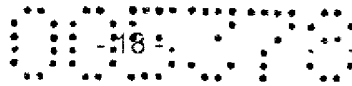


Ansprüche:

- 5
- 1) Flammhemmende cellulosische Man-made-Faser enthaltend eine flammhemmende Substanz in Form eines oxidierten Kondensates aus einem Tetrakishydroxyalkylphosphoniumsalz mit Ammoniak und/oder einer stickstoffhaltigen Verbindung, welche eine oder mehrere Amingruppen enthält, dadurch gekennzeichnet, dass die Faser im konditionierten Zustand eine Festigkeit von mehr als 18 cN/tex aufweist.
- 10
- 2) Flammhemmende cellulosische Man-made-Faser gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die stickstoffhaltige Verbindung aus der Gruppe Harnstoff, Ammoniak, Thioharnstoff, Biuret, Melamin, Ethylenharnstoff, Guanidin und Dicyandiamid ausgewählt ist
- 15
- 3) Flammhemmende cellulosische Man-made-Faser gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Tetrakishydroxyalkylphosphoniumsalz bevorzugt ein Tetrakishydroxymethylphosphoniumsalz ist.
- 20
- 4) Flammhemmende cellulosische Man-made-Faser nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Faser eine Viskosefaser oder Modalfaser ist.
- 25
- 5) Flammhemmende cellulosische Man-made-Faser nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die cellulosische Man-made-Faser eine Cupro- oder Carbamatfaser ist.
- 30
- 6) Flammhemmende cellulosische Man-made-Faser nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Faser eine Lyocell-Faser ist.
- 35
- 7) Flammhemmende cellulosische Man-made-Faser nach einem der vorgehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil der flammhemmenden Substanz in der Cellulosefaser zwischen 5 % - 50 Gew.-%, bevorzugt zwischen 10 - 30 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 15 - 25 Gew.-% beträgt.

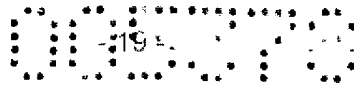


- 8) Flammhemmende cellulosische Man-made-Faser nach einem der vorgehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Festigkeit von 18 cN/tex bis 50 cN/tex beträgt.
- 5 9) Flammhemmende cellulosische Man-made-Faser nach einem der vorgehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Faser zusätzliche Additive, wie Farbpigmente oder Bakterizide, enthält.
- 10) Verfahren zur Herstellung flammgehemmter cellulosischer Man-made-Fasern nach einem der Ansprüche 1, 2, 3, 4, 7, 8 und 9 aus einer Spinnmasse umfassend die Schritte
- Herstellung einer Viskose aus Cellulosexanthogenat
 - unter Zusatz eines Modifizierungsmittels
 - Zusatz von 5 Gew.-% bis 50 Gew.-% bezogen auf Cellulose der flammhemmenden Substanz in Form einer wässrigen Dispersion des Pigmentes
 - Verspinnen der Spinnmasse durch eine Spinndüse in ein Spinnbad
 - Verstrecken der ausgefällten Filamente
 - Nachbehandlung durch Wäsche, Bleiche, Avivage
 - Schneiden zu Stapelfasern,
- und ist dadurch gekennzeichnet, dass zur Herstellung der Faser
- der eingesetzte Zellstoff einen R-18 Gehalt von 93-98% aufweist
 - der Cellulosegehalt der Viskose zwischen 4 und 7% liegt
 - das Alkaliverhältnis zwischen 0,7 und 1,5 liegt
 - der Schwefelkohlenstoffeinsatz 36 Gew.-% bis 42 Gew.-% bezogen auf Cellulose beträgt
 - zwischen 1 Gew.-% und 5 Gew.-% eines Modifizierungsmittels bezogen auf Cellulose zur Viskose zugesetzt werden
 - der Spinnammwert der Viskose zwischen 50 und 68, vorzugsweise zwischen 55 und 58 liegt
 - die Spinnviskosität 50 bis 120 Kugelfallsekunden beträgt
 - die Temperatur des Spinnbades 34 bis 48°C beträgt
 - folgende Spinnbadkonzentrationen eingesetzt werden
 - o H₂SO₄ 68-90 g/l
 - o Na₂SO₄ 90-160 g/l
 - o ZnSO₄ 30-65 g/l



- der Endabzug aus dem Spinnbad mit einer Geschwindigkeit zwischen 15 und 60 m/min erfolgt

- 5 11) Verfahren zur Herstellung flammgehemmter cellulosischer Man-made-Fasern nach einem der Ansprüche 1, 2, 3, 6, 7, 8 und 9 nach dem Lyocell-Verfahren, dadurch gekennzeichnet, dass vor der Extrusion der Spinnmasse eine flammhemmende Substanz zugesetzt wird und der Anteil der flammhemmenden Substanz in der Cellulosefaser 5 Gew.-% bis 50 Gew.-%, bevorzugt 10 Gew.-% bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 15 Gew.-% bis 25% beträgt.
- 10 12) Verfahren zur Herstellung flammgehemmter cellulosischer Man-made-Fasern nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die flammhemmende Substanz vor dem Zusatz zur Spinnmasse bzw. vor der Herstellung der Dispersion mit Säure und anschließend mit Wasser gewaschen wird.
- 15 13) Garn enthaltend eine flammgehemmte cellulosische Man-made-Faser nach einem der Ansprüche 1 bis 12.
- 20 14) Verwendung einer flammgehemmten cellulosischen Man-made-Faser nach einem der Ansprüche 1 bis 13 zur Herstellung eines textilen Flächengebildes bzw. eines Nonwovens.
- 25 15) Textiles Flächengebilde bzw. Nonwoven enthaltend eine flammgehemmte cellulosische Man-made-Faser nach einem Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass das textile Flächengebilde bzw. das Nonwoven bei Prüfung nach EN ISO 15025:2002 Verfahren B – Kantenbeflammung, die Anforderungen gemäß EN ISO 14 116 classification „limited flame spread index 3“ erfüllt.
- 30 16) Garn, textiles Flächengebilde bzw. Nonwoven enthaltend eine flammgehemmte cellulosische Man-made-Faser nach einem Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass die flammgehemmte cellulosische Man-made-Faser in Mischung mit Fasern natürlichen oder synthetischen Ursprungs vorliegt.
- 35 17) Garn, textiles Flächengebilde bzw. Nonwoven nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung Fasern, die selbst inhärent flammhemmend sind oder flammhemmend ausgerüstet sind, umfasst.



- 18) Garn, textiles Flächengebilde bzw. Nonwoven nach Anspruch 16 oder 17, dadurch gekennzeichnet, dass die flammgehemmte cellulosische Man-made-Faser in Mischung mit Polyester, Modacryl, para- und meta-Aramide, Polyamidimid, flammgehemmte Wolle, Polybenzimidazol, Polyimid, Polyamide, Polyamide, flammgehemmte Acrylfasern, Melaminfasern, Polyphenylensulfid, Polytetrafluorethylen, Glasfasern, Baumwolle, Seide, Carbonfasern, oxidierte thermisch stabilisierte Polyacrylnitrilfasern und elektrisch leitfähige Fasern, sowie Mischungen dieser Fasern vorliegt.
- 19) Garn, textiles Flächengebilde bzw. Nonwoven enthaltend eine flammgehemmte cellulosische Man-made-Faser nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass die flammgehemmte cellulosische Man-made-Faser in Mischung mit meta- oder para-Polyaramid- bzw. Polyimid-Fasern vorliegt.
- 20) Verwendung eines oxidierten Kondensates aus einer Tetrakis hydroxyalkylphosphoniumverbindung mit einer stickstoffhaltigen Verbindung als Flammenschutzmittel in einer cellulosischen Man-made-Faser gemäß einem der vorgehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das molare Verhältnis der Tetrakis hydroxyalkylphosphoniumverbindung zu der Stickstoffverbindung im Bereich von 1 : (0,05 bis 2,0), bevorzugt 1 : (0,5 bis 1,5), besonders bevorzugt 1 : (0,65 bis 1,2) beträgt.
- 21) Verwendung nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass die stickstoffhaltige Verbindung aus der Gruppe Harnstoff, Ammoniak, Thioharnstoff, Biuret, Melamin, Ethylenharnstoff, Guanidin und Dicyandiamid ausgewählt ist.
- 22) Verwendung nach Anspruch 20 und 21, dadurch gekennzeichnet, dass die stickstoffhaltige Verbindung Harnstoff oder Ammoniak ist.
- 23) Verwendung nach Anspruch 20 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydroxyalkylgruppe des Tetrakis hydroxyalkylphosphoniumsalzes ausgewählt ist aus Hydroxymethyl-, Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl- oder Hydroxybutylgruppen.
- 24) Verwendung nach Anspruch 20 bis 23, dadurch gekennzeichnet, dass die Tetrakis hydroxyalkylphosphoniumverbindung ein Tetrakis hydroxymethylphosphoniumsalz ist.

| |
|--|
| Klassifikation des Anmeldegegenstands gemäß IPC: D06M15/432 (2006.01) |
| Klassifikation des Anmeldegegenstands gemäß ECLA: D06M15/432 |
| Recherchierter Prüfstoff (Klassifikation): D06M |
| Konsultierte Online-Datenbank: WPI, EPODOC |

Dieser Recherchenbericht wurde zu den am 23. Mai 2011 eingereichten Ansprüchen erstellt.

| Kategorie ¹ | Bezeichnung der Veröffentlichung: Ländercode, Veröffentlichungsnummer, Dokumentart (Anmelder), Veröffentlichungsdatum, Textstelle oder Figur soweit erforderlich | Betreffend Anspruch |
|------------------------|--|---------------------------|
| X | WO 2009079674 A2 (LENZING AG) 02. Juli 2009 (02.07.2009) Seite 3, Zeilen 10-20; Seite 4, Zeilen 6-22, Seite 5, Zeile 7 - Seite 6, Zeile 6; Seite 7, Zeile 19 - Seite 8, Zeile 2; Seite 10, Tabelle 1; Seite 11, Zeilen 9-16, Beispiel 8; Patentansprüche 1,2,5,8-10,18. | 1-4,6-9,13,14,16-18,20-24 |
| Y | - - - " - - - | 1-4,6-14,20-22,24 |
| Y | DE 2353821 A (SNIA VISCISIA SOCIETA NATIONALE INDUSTRIA APPLICAZIONI VISCOSIA S.p.A) 26. Oktober 1974 (26.10.1974) Seite 2, Zeilen 9-19; Seite 3, Zeilen 1-23; Seite 9, Zeile 3 - Seite 10, Zeile 7; Seite 13, Tabelle I; Seite 15, Zeile 28 - Seite 16, Zeile 4; Seite 21 Tabelle III, Patentansprüche | 1-4,6-14,20-22,24 |
| Y | DE 2242682 A (CIBA-GEIGY) 15. März 1973 (15.03.1973) Seite 3, Zeile 10 - Seite 5, Zeile 4; Seite 5, Zeile 23 - Seite 6, Zeile 7. | 1-4,6-14,20-22,24 |
| Y | GB 906314 A (COATES H.) 19. September 1962 (19.09.1962) Beispiele 1,8 | 1-4,6-14,20-22,24 |

| | | |
|--|--|------------------------------|
| Datum der Beendigung der Recherche: 7. Mai 2012 | <input checked="" type="checkbox"/> Fortsetzung siehe Folgeblatt | Prüfer(in): BAUMSCHABL F. |
|--|--|------------------------------|

| | |
|---|--|
| ¹ Kategorien der angeführten Dokumente: | |
| X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: der Anmeldegegenstand kann allein aufgrund dieser Druckschrift nicht als neu bzw. auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden. | A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert. |
| Y Veröffentlichung von Bedeutung: der Anmeldegegenstand kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren weiteren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist. | P Dokument, das von Bedeutung ist (Kategorien X oder Y), jedoch nach dem Prioritätstag der Anmeldung veröffentlicht wurde. |
| | E Dokument, das von besonderer Bedeutung ist (Kategorie X), aus dem ein älteres Recht hervorgehen könnte (früheres Anmeldedatum, jedoch nachveröffentlicht, Schutz ist in Österreich möglich, würde Neuheit in Frage stellen). |
| | & Veröffentlichung, die Mitglied der selben Patentfamilie ist. |

Fortsetzung des Recherchenberichts - Blatt 2/2

| Kategorie ¹ | Bezeichnung der Veröffentlichung: Ländercode, Veröffentlichungsnummer, Dokumentart (Anmelder), Veröffentlichungsdatum, Textstelle oder Figur soweit erforderlich | Betreffend Anspruch |
|------------------------|--|------------------------|
| Y | WO 2007128026 A1 (LENZING AKTIENGESELLSCHAFT) 15. November 2007 (15.11.2007) Seite 9, Zeile 20 - Seite 11, Zeile 2; Seite 16, Tabelle 1; Seite 17, Tabelle 2; Seite 21, Tabelle 5; Seite 22, Tabelle 6; Patentansprüche 27,32,34 | 1-4,6- 14,20-22,24 |
| Y | DE 1946998 A (CHEMIEFASER LENZING AG) 26. März 1970 (26.03.1970) Beispiel 4, Patentanspruch 1 | 1-4,6- 14,20-22,24 |
| Y | EP 0470640 A1 (ALBRIGHT & WILSON Limited) 12. Februar 1992 (12.02.1992) Seite 3, Zeile 57 - Seite 4, Zeile 3; Seite 4, Zeilen 12-43; Seite 5, Zeilen 15-21. | 1-4,6- 14,20-22,24 |