



(11) FREMLÆGGELSESSKRIFT 141340

DANMARK

(51) Int. Cl.³ D 01 F 2/08 // D 06 M 11/00



(21) Ansøgning nr. 1143/74 (22) Indleveret den 4. mar. 1974

(23) Løbedag 4. mar. 1974

(44) Ansøgningen fremlagt og
fremlæggelsesskriftet offentliggjort den 25. feb. 1980

DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENEN

(30) Prioritet begæret fra den
7. mar. 1973, 2311180, DE

-
- (71) HOECHST AKTIENGESSELLSCHAFT, Brueningstrasse 45, 6230 Frankfurt am Main 80, DE: CHEMIEFASER LENZING AKTIENGESSELLSCHAFT, Lenzing, AT.
- (72) Opfinder: Joseph Cremer, 6 Karl Schurz Strasse, Hermuelheim, DE: Heinz Harnisch, 10 Rehweg, Loevenich, DE: Johannes Adolf Kraessig, Aussichtsweg, Seewalchen, AT: Johannes Huepfl, Aussichtsweg, Seewalchen, AT: Werner Gschalder, 11 Dr. Hamburger Strasse, Voeklbruck, AT.
- (74) Fuldmægtig under sagens behandling:
Ingeniørfirmaet Budde, Schou & Co.
-
- (54) Fremgangsmåde til fremstilling af flammesikre cellulosegeneratfibre ved vådspinding.

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til fremstilling af flammesikre cellulosegeneratfibre ved vådspinding af viskose indeholdende flammehæmmende, uorganiske, nitrogenholdige phosphorforbindelser og eventuelt opskæring af fibre til stapelfibre og efterbehandling.

Fremgangsmåder til fremstilling af flammesikre cellulosegeneratfibre, ved hvilke viskosen tilsættes forskellige flammehæmmende midler før spindingen, er allerede kendt. Således foreslås i USA-patentskrift nr. 3.266.918, britisk patentskrift nr. 1.158.231 og fransk patentskrift nr. 1.495.909 og 1.559.000 halogenerede phosphorsyreestere, såsom tris-(2,3-dibrompropyl)-phosphat, som flammehæmmende middel. Anvendelsen af sådanne halogenerede phosphorsyreestere frembyder

imidlertid en række ulemper ved viskosespindeprocessen - på grund af den kemiske reaktionsevne med viskosekomponenterne eller på grund af den flydende aggregattilstand. På den ene side er disse forbindelser ikke hydrolysebestandige i alkalisk medium, således at de sønderdeles delvis og derfor bliver ubrugelige som flammehæmmende middel, og på den anden side reagerer de med carbondisulfidet i viskosen og danner intensivt farvede biprodukter, der påvirker fibrenes udseende i uheldig retning og kun vanskeligt kan bleges væk. Helt alment gælder det, at disse forbindelser på grund af deres flydende aggregattilstand kun for en brøkdels vedkommende inkorporeres i fibre. En betragtelig del af det flammehæmmende middel eller dets sønderdelingsprodukter havner i viskosespindeprocessens udfældningsbad samt i efterbehandlingsbadene, hvorved der opstår en lang række vanskeligheder, såsom forøget korrosion og dårlig lugt.

Andre kendte flammehæmmende tilsætningsstoffer til cellulose-regeneratfibre er phosphornitrilchloridderivater og phosphornitrilatpolymere. Anvendelsen af sådanne forbindelser beskrives f.eks. i USA patentskrift nr. 3.455.713 samt i østrigsk patentskrift nr. 269.338. I forhold til de førstnævnte halogenerede phosphorsyreestere har disse forbindelser den fordel, at de er mere stabile over for viskose. De øver mindre indflydelse på fibrenes udseende. Alligevel er heller ikke de tilfredsstillende, fordi en væsentlig del af de anvendte forbindelser når frem til udfældningsbadet, hvor de går tabt, hvilket er økonomisk ufordelagtigt.

I tysk offentliggørelsesskrift nr. 1.944.056 beskrives indspinding af rødt phosphor i viskosefibre. I dette tilfælde kan det røde phosphor ganske vist indspindes praktisk taget kvantitativt i fibre, og sædvanligvis forstyrrer det heller ikke fremstillingsprocessen. De spundne fibre er imidlertid kun betinget anvendelsesdygtige inden for tekstilsektoren på grund af deres mørkviolette udseende.

Den til grund for opfindelsen liggende opgave går ud på at eliminere disse ulemper og vanskeligheder, således at man kan fremstille flammesikre cellulose-regeneratfibre under anvendelse af flammehæmmende midler, der

a) allerede i ringe mængde udøver en god flammehæmmende virkning,

b) ikke er bundet til en bestemt viskosespindeproces, men kan tilpasses vidtgående variationer af viskose- og spindeparametre,

c) er såvel tilstrækkeligt alkalibestandige som tilstrækkeligt syrebestandige og

d) er vandopløselige og alligevel godt dispergerbare i viskose.

Endvidere bør ubrændbarheden af fibrene ikke påvirkes ved gentagen vask. Endelig bør fibrenes udseende ikke påvirkes ved indflydelse med UV-lys (ultraviolet lys), og fibrene skal være lette at farve.

Denne opgave løses ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, som angår en fremgangsmåde til fremstilling af flammesikre cellulose-regeneratfibre ved vådspinding af viskose indeholdende flammehæmmende, uorganiske, nitrogenholdige phosphorforbindelser og eventuelt opskæring af fibrene til stapelfibre og efterbehandling, hvilken fremgangsmåde er ejendommelig ved, at der som flammehæmmende middel anvendes én eller flere forbindelser valgt blandt phosphornitrid, triphosphorpentanitrid, tetraphosphorhexanitrid og phosphornitrid-oxid.

Fra USA-patentskrift nr. 2.909.446 kendes der ganske vist en fremgangsmåde til flammesikring af cellulose- og proteinholdigt fibermateriale ved hjælp af polyphosphorchlornitrider med formlen $(\text{PNCl}_2)_n$, som fås ved omsætning af ammoniumchlorid med PCl_5 .

De flammehæmmende midler, der anvendes ifølge den foreliggende opfindelse, adskiller sig imidlertid principielt fra de nævnte, kendte midler ved, at de er chlorfri og derfor i forbindelse med fibermaterialer ikke udvikler saltsyre i tilfælde af brand. Desuden er de kendte flammehæmmende midler ikke tilstrækkeligt stabile over for hydrolyse i viskosen og i de efterfølgende behandlingsbade, således at disses medier forurenes med det vandopløselige hydrolyseprodukt. Urenhederne forårsager korrosion og indlejrer sig desuden i fibrene, hvorved disse tekstilegenskaber forringes. De ifølge opfindelsen anvendte midler har ikke de nævnte ulemper og er således de kendte midler teknisk overlegne.

De ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen anvendte forbindelser er faste. De kan ligesom titandioxid eller farvestofpigmenter dispergeres i viskosen i finformalet tilstand og indspindes i fibre. Disse forbindelser er helt indifferente over for viskose og de ved viskospindingen anvendte bade. De udviser heller ikke tilbøjelighed til "udblødning" fra fibrene, som ofte forekommer for mange farvestoffers vedkommende, og de kan derfor inkorporeres praktisk taget kvantitativt i fibrene. På denne måde kan man for det første holde spinde- og efterbehandlingsbadene fri for sekundære urenheder, og for det andet kan fiberfremstillingsprocessen gennemføres på mere økonomisk måde, da der ikke optræder noget tab af flammehæmmende middel.

De ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen anvendte flammehæmmende midler har en høj termisk stabilitet. Det er derfor ikke nødvendigt at sænke spindebadets temperatur, hvilket er nødvendigt ved anvendelse af mange af de ovenfor omtalte, kendte flammehæmmende midler. Ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen kan man vælge spindebadets temperatur uden hensyntagen til den flammehæmmende imprægnering, og man kan altid opretholde de i hvert tilfælde optimale betingelser. De ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen anvendte flammehæmmende midler har også en høj kemisk stabilitet og derfor en god stabilitet mod vask, blegning og kemiske rensningsmetoder.

Nogle af de ifølge opfindelsen på tale kommende phosphornitrider udviser en ringe rosarød farvetone, der sædvanligvis ikke virker forstyrrende. Hvis man imidlertid ønsker farveløse flammehæmmende midler, kan man anvende det allerede nævnte triphosphorpentanitrid P_3N_5 eller phosphornitridoxid PNO.

Mængden af det flammehæmmende middel, der skal tilsættes viskosen, udgør fortrinsvis 8-15 vægtprocent, beregnet på den anvendte cellulosemængde. Det er særlig hensigtsmæssigt, at det flammehæmmende middel tilsættes viskosen suspenderet eller opløst i væsker, der er forenelige med viskose. Som med viskose forenelig væske anvendes der hensigtsmæssigt vand eller natriumhydroxidopløsning; der kan dog også anvendes indifferente organiske væsker.

Ved inkorporeringen af det flammehæmmende middel påvirkes fiberegenskaberne naturligvis i et vist omfang, men denne påvirkning er imidlertid ikke større end den, der optræder ved farvning med farvestofpigmenter. Ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen kan man altså fremstille særdeles værdifulde viskosefibre med høj kvalitet. Ved variation af viskosesammensætningen, fældebadets sammensætning osv. kan man fremstille fibre med forskelligartede egenskaber, f.eks. særdeles stærke fibre eller krusede fibre til talrige anvendelsesformål inden for tekstilsektoren. Fibrene kan også indeholde yderligere matterings- eller farvepigmenter. Afhængigt af det ønskede anvendelsesområde for fibrene kan man anvende en vilkårlig kendt viskosespindefremgangsmåde som grundlag for fremstillingen af de flammesikre celluloseregeneratfibre.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen kan også gennemføres på teknisk enkel måde ved den fra "spindefarvningen" kendte teknologi, f.eks. på følgende måde: de ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen anvendte flammehæmmende midler suspenderes i vand eller i et indifferent organisk opløsningsmiddel i særdeles finformalet form med en partikelstør-

relse på fortrinsvis ca. $2\text{ }\mu\text{m}$, denne suspension doseres derpå til viskosesuspensionen før spindedyserne i en pr. tidsenhed konstant mængde og fordeles så fint som muligt i viskosen ved hjælp af homogenisatorer. Viskosesammensætningen kan variere afhængigt af de ønskede fiberegenskaber. Viskosen indeholder fortrinsvis 6-9 vægtprocent cellulose, 3-6 vægtprocent NaOH og 33-38 vægtprocent carbondisulfid, beregnet på cellulose. Til forenkling af spindeprocessen samt til modifikation af fiberegenskaberne kan man tilsætte modificeringsmidler, såsom ethoxylerede fedtsyreestere, ethoxylerede aminer eller ethoxylerede phenoler.

Viskosen udpresses i et fældebad gennem dyser. Fældebadets sammensætning afhænger af de ønskede fiberegenskaber. Sædvanligvis indeholder fældebadene 70-110 g H_2SO_4 pr. liter, 90-360 g Na_2SO_4 pr. liter og 3-60 g ZnSO_4 pr. liter og har en temperatur mellem 25 og 60°C . De tråde, der forlader fældebadet, kan strækkes i et varmt, af fortyndet spindebad bestående andet bad eller i luften. Fibrene skæres sædvanligvis til stapler, hvorefter de efterbehandles med varm, fortyndet svovlsyre samt varm, fortyndet natriumsulfidopløsning. Desuden kan de underkastes en hypochlorit- eller hydrogenperoxidblegning samt en avivering.

I det følgende illustreres fremgangsmåden ifølge opfindelsen nærmere ved udførelseseksempler.

Eksempel 1

Til en viskose med 6 vægtprocent cellulose, 6 vægtprocent alkali, 35 vægtprocent CS_2 , beregnet på cellulose, og 3 vægtprocent modificeringsmiddel, beregnet på cellulose, en viskositet på 7,5 Pa-s (Pascalsekunder) og en modenhedsgrad på 57 γ -enheder doseres kontinuerligt 10 vægtprocent, beregnet på cellulose, triphosphorpentanitrid, P_3N_5 , i vandig suspension. Ved hjælp af en homogenisator fordeles suspensionen så fint som muligt i viskosen. Viskosen spindes i et spindebad med 70 g H_2SO_4 pr. liter, 100 g Na_2SO_4 pr. liter, 60 g ZnSO_4 pr. liter og en temperatur på 42°C . Spindekablet, hvis totaltiter udgør ca. 200.000 dtex, strækkes i et 92°C varmt andet bad indeholdende fortyndet spindebad med 110% af sin oprindelige længde, hvorefter det skæres til stapler i en skæremaskine. Stapelfibre regenereres fuldstændigt i en række på hinanden følgende bade med varm, fortyndet svovlsyre, og de afsvovles med en varm, fortyndet natriumsulfidopløsning, hvorefter de bleges med en fortyndet natriumhypochloritopløsning. Derpå aviveres. For de tørrede fibre konstateres følgende tekstildata: Titer: 3,3 dtex, trækbrudstyrke af den konditionerede fiber med et

fugtighedsindhold på 11%: 25,0 cN/tex, brudforlængelse, konditioneret: 15,8%, trækbrudstyrke, våd: 16,2 cN/tex, brudforlængelse, våd: 17,0%, løkkefasthed: 7,8 cN/tex.

Til afprøvning af flammebestandigheden fremstilles et vævet materiale med en fladevægt på 300 g/m², som afprøves ifølge DIN 53.906 (vinkelret prøve) med følgende resultat:

	Antændingstid 3 sek.	Antændingstid 15 sek.
Brændetid i sek.	0	0
Glødetid i sek.	0	0
Nedbrydningslængde i cm	2,3	4,8

Til sammenligning fremstilles et analogt vævet materiale ud fra en fiber, der ikke indeholder brandhæmmende middel: prøvefladen forbrænder fuldstændigt.

Eksempel 2

Til en viskose med 8,4 vægtprocent cellulose, 5,2 vægtprocent alkali, 34 vægtprocent carbondisulfid, beregnet på cellulose, en viskositet på 5,2 Pa-s (Pascalsekunder) og en modenhedsgrad på 38 γ-enheder doseres med konstant hastighed 32 vægtprocent, beregnet på cellulose, phosphornitridoxid, PNO, i vandig suspension.

Viskosen spindes i et spindebad med 95 g H₂SO₄ pr. liter, 350 g Na₂SO₄ pr. liter, 10 g ZnSO₄ pr. liter og en temperatur på 48°C. Spindekablet, hvis totaltiter er ca. 200.000 dtex, strækkes i luften med 50% af sin oprindelige længde, hvorefter det skæres til stapler i en skæremaskine. Stapelfibrene regenereres fuldstændigt i en række på hinanden følgende bade med fortyndet svovlsyre, hvorefter de afsvovles med fortyndet natriumsulfidopløsning og bleges med fortyndet natriumhypochloritopløsning. Derpå aviveres. Alle efterbehandlingsbadene holdes ved forhøjet temperatur. For de tørrede fibre bestemmes følgende tekstildata:

Titer: 8,9 dtex, trækbrudstyrke, konditioneret: 15,1 cN tex, brudforlængelse, konditioneret: 20,4%.

Til afprøvning af flammebestandigheden fremstilles der et vævet materiale med en fladevægt på 400 g/m², som afprøves på samme måde som beskrevet i eksempel 1. Resultaterne er følgende:

	Antændingstid 3 sek.	Antændingstid 15 sek.
Brændetid i sek.	0	2
Glødetid i sek.	0	1
Nedbrydningslængde i cm	2,5	5,2

Det vævede materiale fra eksempel 1 og 2 underkastes 50 gange en kogevask med 5 g af et handelsgængst vaskemiddel pr. liter. Hver kogning varer en halv time. Når man herefter afprøver flammebestandigheden ifølge ovennævnte DIN-norm, konstaterer man, at den ikke er blevet påvirket ved disse vaskeprocesser.

P a t e n t k r a v .

Fremgangsmåde til fremstilling af flammesikre cellulose-regeneratfibre ved vådspinding af viskose indeholdende flammehæmmende, uorganiske, nitrogenholdige phosphorforbindelser og eventuelt opskæring til stapelfibre og efterbehandling, k e n d e t e g n e t ved, at der som flammehæmmende middel anvendes én eller flere forbindelser valgt blandt phosphornitrid, triphosphorpentanitrid, tetraphosphorhexanitrid og phosphornitridoxid.

Fremdragne publikationer:

USA patent nr. 2909446.