

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT (11) 147486 B



DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENEN

(21) Patentansøgning nr.: 1379/79

(51) Int.Cl.³: D 01 F 6/06

(22) Indleveringsdag: 04 apr 1979

C 08 K 5/57

(41) Alm. tilgængelig: 13 nov 1979

(44) Fremlagt: 27 aug 1984

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 12 maj 1978 DE 2820939 29 maj 1978 DE 2823365

(71) Ansøger: *CHEMIE LINZ AKTIENGESELLSCHAFT; A-4020 Linz, AT.

(72) Opfinder: Franz *Kuegler; AT, Heinrich *Schneider; AT.

(74) Fuldmægtig: Patentbureauet Hofman-Bang & Boutard

(54) Vanskeligt antændelige polypropylenfibre og fremgangsmåde til fremstilling deraf

(57) Sammendrag:

Spindeblandingen kan umiddelbart før smeltespindingen tilsættes peroxider til nedbringelse af molekylvægten. Tinforbindelsen nedsetter korrosion ved spindetemperaturer op til 300°C.

1379-79

Svært antændelige fibre af propylenpolymere eller disses copolymerer med maksimalt 10% ethylen og indeholdende som brandhæmmende middel 0,5 til 10 vægt% 1,3,5-tris-(2,3-dibrompropyl)-2,4,6-trioxo-hexahydrotriazin og 0,15 til 3,5 vægt% Sb₂O₃ og yderligere indeholdende pr. mol triazin 0,05 til 1,5 mol af en organisk tinforbindelse med formelen



idet R¹ og R² betyder alkyl eller cykloalkyl, og X og Y betyder alkyl, cykloalkyl, eventuelt med en forestret carboxylgruppe substitueret thioalkyl, en organisk syrerest, der kan indeholde en yderligere forestret carboxylgruppe, eller en uorganisk syrerest, eller R¹ og R² betyder tilsammen oxygen, resten af en tobasisk syre eller af en merkaptosyre.

Fibre fremstilles ved smeltespinding.

LN 147486 B

Den foreliggende opfindelse angår vanskeligt antændelige polypropylenfibre af den i krav 1's indledning angivne art, hvilke polypropylenfibre er ejendommelige ved det i krav 1's kendetegnende del anførte. Opfindelsen angår endvidere en fremgangsmåde til fremstilling af sådanne polypropylenfibre.

Polypropylenfibre, der fremstilles ved smeltespinding, har i sammenligning med andre syntetiske fibre særdeles gode egenskaber i henseende til holdbarhed og slidstyrke. De har derfor vist sig velegnede til brug som råmateriale ved fremstilling af tekstilprodukter, især ved fremstilling af fladebelægninger, såsom gulv- og vægbeklædninger af nålefelt, samt til tekniske formål af forskellig art. Uanset disse gode mekaniske egenskaber er den forholdsvis store brændbarhed en væsentlig ulempe ved disse fibre.

Som bekendt har den stigende anvendelse af syntetiske fibre i de senere år givet anledning til talrige brandulykker med tab af menneskeliv og materielle skader til følge. Der er derfor gjort en række forsøg på at udvikle kemiske forbindelser, med hvilke såvel naturlige som syntetiske fibre kan imprægneres mod ild (se f.eks. tidsskriftet "Textilpraxis Internat." 1975, hæfte 12, side 1685 ff).

Ifølge tysk offentliggørelsesskrift nr. 27 43 127 foreslås det at søge fibre eller væv af polyester, polyamider eller polyacrylnitril gjort flammesikre ved behandling med en vandig dispersion af bromholdige aromatiske, alifatiske eller cycloalifatiske forbindelser, som tillige indeholder en monomer eller polymer organisk forbindelse af tetravalent tin, idet behandlingen udføres ved 130 - 220 °C enten ved påsprøjtning eller påtrykning, især ved påføring og efterfølgende fiksering. Mængden af bromforbindelse, fortrinsvis hexabromcyclodecan, vælges således, at den påførte brommængde efter endt varmebehandling udgør 1 til 8 vægt-% i

forhold til det behandlede materiale. Mængden af organisk tinforbindelse skal udgøre 5 til 20 vægt-% af den tilsatte bromforbindelse. Endelig anbefales det for at lette påføringen yderligere at tilsætte et dispergeringsmiddel og/eller et beskyttelseskolloid. Alle disse substanser giver en relativ høj belægning på fibrenes overflade, som derved får et gulligt skær. Dette modvirkes dog ved tilsætning af den organiske tinforbindelse.

Bortset fra, at en sådan overfladebelægning ikke kan undgå at indvirke på såvel fibrenes håndterlighed som på andre formegenskaber, vil belægningen blive udsat for slid som følge af brug og rensning af de imprægnerede genstande, hvorved den flammebeskyttende virkning forringes.

Overfor polypropylenfibre, der som bekendt har hydrophobe egenskaber, vil en sådan imprægnering formentlig være uegnet.

I tysk offentliggørelsesskrift nr. 17 95 505 beskrives endvidere en fremgangsmåde til at forbedre forarbejdningsegenskaberne af højmolekylær polypropylen, hvorved polypropylenen ved tilsætning af bestemte organiske tinforbindelser, der mindst indeholder én alkoxygruppe bundet til tinatomet, underkastes en termisk nedbrydning under formindskelse af molekylvægten. Den herved opnåede masse egner sig blandt andet til fremstilling af tekstilfibre.

Det er formålet med den foreliggende opfindelse at tilvejebringe vanskeligt antændelige polypropylenfibre, der ikke er gjort flammesikre ved imprægnering, men derimod ved inkorporering af et flammebeskyttende middel i det pågældende formstof. Det må herved iagttages, at hverken fibrenes forarbejdningstekniske egenskaber eller deres styrke og håndterlighed og ej heller deres farve må tage skade af behandlingen. Og ganske bortset herfra må det forlanges, at den

inkorporerede flammehæmmende substans ikke må have en korroderende virkning på spindeapparatet, såsom ekstruder, spindepumpe og spindeplader, og at den trods de ret høje temperaturer ikke må være årsag til lugtudvikling af betydning.

I østrigsk patentskrift nr. 331 505 er der beskrevet et system til flammebeskyttelse af specielt polypropylenblandinger, hvilket system består af 2 til 7 vægt-% 1,3,5-tris-(2,3-dibrompropyl)-2,4,6-trioxohexahydrotriazin og 0,5 til 2 vægt-% antimontrioxid på basis af hele blandingen.

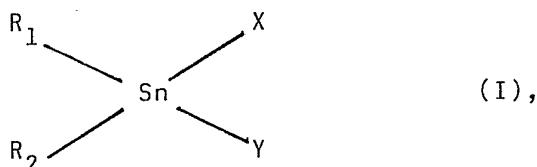
Dette system til flammesikring har ganske vist den fordel, at den tunge bromerede triazinformbindelse ikke udsvedes af polypropylenen, og at blandingen forbliver termostabil indtil ca. 220 °C. Hertil kommer, at det flammehæmmende virkestof ikke - som andre polybromforbindelser - har tendens til fraspaltning af hydrogenbromid, og at der heller ikke indtræder følgevirkninger, såsom farvning af produktet, forhøjelse af smelteindekset for polymersmelten og ikke mindst korrosion på ekstruderen.

Imidlertid er forholdet det, at der ved højere temperaturer på ca. 240 - 300 °C, der er nødvendige til gennemførelse af smeltespinding af polypropylen, også ved brug af dette flammesikringssystem indtræder en delvis nedbrydning under fraspaltning af hydrogenbromid. Dette medfører en korrosion af apparaturet og en farvning af fibrene, der ikke kan accepteres ved fiberfremstilling.

Det har nu overraskende vist sig, at en bestemt gruppe af organiske tinforbindelser, der indeholder mindst to alkylgrupper, bevirker en stabilisering af den flammehæmmende, bromerede triazinformbindelse, således at en polypropylenblanding, der indeholder denne forbindelse, uden vanskelighed kan underkastes en smeltespinding, idet der trods de

nødvendige høje temperaturer hverken indtræder en korrosion af apparaturet eller ubehagelige lugte. Denne blanding svarer således til de krævede fysiske egenskaber hos fibrene. Især er det overraskende, at tilsætningen af disse tinforbindelser - i modsætning til andre forbindelser, der virker stabiliserende på halogenforbindelser - ikke forringer den flammehæmmende virkning af den bromerede triazinforbindelse.

Opfindelsen angår således vanskeligt antændelige polypropylenfibre indeholdende fra 0 til maksimalt 10 vægt-% ethylenenheder og indeholdende, som flammehæmmende midler, fra 0,5 til 10 vægt-% 1,3,5-tris-(2,3-dibrompropyl)-2,4,6-trioxohexahydrotriazin og fra 0,15 til 3,5 vægt-% antimontrioxid på basis af hele blandingen. Fibrene ifølge opfindelsen er ejendommelige ved, at de pr. mol af triazinforbindelsen indeholder fra 0,05 til 1,5 mol af en organisk tinforbindelse med den almene formel



I hvilken R_1 og R_2 hver for sig betegner alkyl eller cycloalkyl, og X og Y betegner hver for sig alkyl eller cycloalkyl, en organisk syregruppe, der kan indeholde en yderligere forestret carboxylgruppe, en uorganisk syregruppe eller en thioalkylgruppe, der kan bære en med alifatiske alkoholer forestret carboxylgruppe, eller hvori X og Y tilsammen betyder oxygen, resten af en uorganisk eller organisk dibasisk syre eller en gruppe med formlen $-S-(CH_2)_n-COO-$, i hvilken n er 1 eller 2. Alkylgrupperne R_1 og R_2 indeholder fortrinsvis fra 3 til 10 carbonatomer. Når X og/eller Y ligeledes betyder alkyl, foretrækkes det også for deres vedkommende, at de indeholder fra 3 til 10 carbonatomer. Som eksempel på

forbindelser med formel I, der har god virkning, kan f.eks. nævnes: dibutyltinoxid, dioctyltinoxid, tetra-n-octyltin, di-n-butyltindilaurat, di-n-octyltindilaurat, di-n-octyltinphosphit, dioctyltinmaleat, di-butyltinmaleat, di-n-octyltin-di-(thioglycolsyre-n-octylester), dibutyltin-di-(thioglycolsyre-octylester), dioctyltin-di-(maleatmethylester), dibutyltin-di-maleatmethylester, dibutyltin-benzoat, dibutyltinphthalat og dioctyltin-thioglycolat, medens f.eks. andre tinforbindelser, såsom monoctyltinoxid eller calciumoxid eller -hydroxid ganske vist virker udmærket stabiliserende, men samtidig ophæver den flammehæmmende virkning af de tilsatte bromerede triazinforbindelser ifølge opfindelsen.

Særligt foretrækkes tinforbindelser med formel I, hvori X og Y hver betyder en maleinsyreestergruppe, eller hvori X og Y tilsammen er en maleinsyregruppe.

Det er meget fordelagtigt, at der kun behøves små mængder bromeret triazinforbindelse i fibre, således at fiberegenskaberne praktisk talt ikke påvirkes. Den bedste kombination af flammehæmmende virkning med mindst mulig påvirkning af fiberegenskaberne i øvrigt kan opnås med et indhold af triazinforbindelse i fibre på 1 til 3 vægt-%, idet mængden af synergist i så fald fortrinsvis kan holdes under 1 vægt-%. Den foretrukne mængde af tinforbindelse med formel I vil da være fra 0,1 til 0,3 mol pr. mol triazinforbindelse.

Opfindelsen angår endvidere en fremgangsmåde til fremstilling af de vanskeligt antændelige fibre ifølge opfindelsen, hvilken fremgangsmåde er ejendommelig ved, at en blanding af polypropylenfibre indeholdende fra 0 til maksimalt 10 vægt-% ethylenheder og som flammesikringsmidler fra 0,5 til 10 vægt-% 1,3,5-tris-(2,3-dibrompropyl)-2,4,6-trioxohexahydrotriazin og fra 0,15 til 3,5 vægt-% antimontrioxid på basis af den samlede blanding og, for hvert mol triazinforbindelse, fra 0,05 til 1,5 mol af en organisk tinforbindelse.

se med formel I, hvilken blanding eventuelt også indeholder sædvanlige smøremidler, pigmenter og stabilisatorer, underkastes en smeltespinding.

5 Den færdige blanding, der f.eks. kan foreligge i granuleret form, kan smeltes og spindes.

10 Det er også muligt først at foretage de nævnte tilsætninger senere, således at f.eks. triazinforbindelsen, antimodtrioxidet og tinforbindelsen med formel I først over en sideextruder sættes til den forud opsmeltede polypropylen. Disse tilsætninger kan i så fald tilføres i form af rene substanser eller som koncentrat (master batch). Som bindemiddel tjener herved enten polypropylen eller andre med polypropylen forenelige formstoffer, som f.eks. andre polyolefiner.

15 Den på denne måde med flammesikringsmidlet blandede polypropylensmelte kan gøres til genstand for spinding, eller den kan forarbejdes til et endeløst fiberbånd, såvel ved en spindeproces, hvor der anvendes lave aftrækshastigheder (5 til 50 m/min), som i en konventionel spindeproces med
20 typiske aftrækshastigheder fra 100 til 1 000 m/min, og ligeledes i den såkaldte "jet-spinning", der foregår med ekstreme hastigheder på 4 000 m/min.

25 De således fremstillede fibre kan på samme måde som polypropylenfibre, der ikke er flammesikringsbehandlet, gøres til genstand for videre forarbejdning på i øvrigt kendt måde.

30 Til polypropylensmelten, der indeholder de angivne flammesikringsmidler, kan der inden spindingen uden forringelse af virkningen sættes pigmenter, antioxidant, lysbeskyttelsesmidler og smøremidler, men også radikaldannende peroxider i form af rene substanser eller som koncentrat. Sidstnævnte bevirker en nedbrydning (degradering) under nedsættelse af molvægten og kan som følge af den derved indtrædende udligning af molvægten have en gunstig indflydelse på fiberegenskaberne. Ved denne behandling har det overrasken-

de vist sig, at den flammehæmmende virkning ifølge opfindelsen ikke forringes.

Efterprøvningen af de flammehæmmende egenskaber ved fibrene ifølge opfindelsen er sket ved udførelse af en prøve ifølge
5 DIN 53438, hvor der benyttes mindre brande.

Brandprøven gennemføres efter DIN-normen med tekstile fladememner, idet følgende bedømmelseskriterier lægges til grund:

- a) den udbrændte længde ligger under 150 mm; prøven slukker af sig selv. Klasse K_1 .
- 10 b) flammespidsen på det brændende prøvelegeme når hen til markeringen af 150 mm i løbet af 20 eller flere sekunder. Klasse K_2 .
- c) flammespidsen på det brændende prøvelegeme når hen til
15 der. Klasse K_3 .

Følgevirkningerne af den termiske nedbrydning af det ildbeskyttende middel, den derved opstående misfarvning af polypropylensmelten samt den med nedbrydningen forbundne korrosion kan let undersøges ved hjælp af gentaget ekstrudering
20 ved høje temperaturer under anvendelse af en ekstruderingsanordning i laboratorie-målestok.

Data for ekstruderingsanordningen:

Snegl: 19,1 mm diameter - sneglens længde: 20 gange diameteren, polyolefinsnegl, 3 trin - kompressionsforhold: 1 : 4
25

Runddyse: 5 mm tværsnit - vandbad - strengranuleringsindretning.

Ved alle forsøg blev sneglens omdrejningstal holdt konstant - temperaturangivelserne gælder temperaturen ved sneglens spids.

5 Virkningen af den indtrædende korrosion søges påvist efter følgende metode:

Den efter ekstrudering, afkøling og granulering opnåede granulatprøve med en vægt på 15 g sammenpresses ved 230 °C i en presse i kontakt med en affedt og højglanspoleret stålplade i et tidsrum på 7 minutter til opnåelse af en plade med dimensionerne 70 x 70 x 2 mm. Efter afkøling løsnes polypropylenpladen forsigtigt fra stålpladen, hvorefter stålpladen i de følgende 24 timer lagres ved 23 °C og 100% relativ luftfugtighed. Derpå bedømmes den efter følgende skala:

- 15
- 0 = fuldstændig fri for korrosion,
 - 1 = let rustdannelse (ved aftørring med en ren vattampon påviselig ved farvning af vattet),
 - 2 = overflade regelmæssigt dækket af rust,
 - 3 = overflade dækket af stærk rustdannelse.

20 Forsøgene med gentaget ekstrudering foretoges såvel ved 250 °C som ved 280 °C. Sammenligningen med de tilsatte stoffer skete under skånende betingelser ved en massetemperatur på 210 °C. Det skal nævnes, at der til undersøgelsen af den termiske nedbrydning af det flammehæmmende produkt med for-

25 sæt blev valgt en polypropylen med høj molekylvægt for at sikre, at den gentagne ekstrudering med mellemliggende granulering ved de høje prøvetemperaturer (250 til 280 °C) kunne gennemføres tilfredsstillende. Ved disse forsøg kunne det i øvrigt konstateres, at polypropylenens molekylvægt ikke har nogen indflydelse på nedbrydningen af det ildbe-

30 skyttende middel.

De følgende eksempler illustrerer nærmere fremstillingen af og egenskaberne ved fibrene ifølge opfindelsen.

EKSEMPEL 1 - 10

En polypropylenblanding på basis af en polypropylen med et smelteindex på 12 med følgende sammensætning: calciumstearat 0,2 vægt-%, 2,6-di-tert.-butyl-p-cresol 0,1 vægt-%, pentaerithrityl-tetra-tris-3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat 0,1 vægt-%, 1,3,5-tris-(2,3-dibrompropyl)-2,4,6-trioxohexahydrotriazin 3,1 vægt-%, antimontrioxid 1,0 vægt-%, den i tabellen angivne organiske tinforbindelse 1,0 vægt-% eller 2,0 vægt-% og polypropylen 94,2 vægt-% gøres til genstand for spinding på et smeltespindingsanlæg med en diameter af sneglen på 25 mm og en længde på 24 gange diameteren. Massetemperaturen er 255 °C, omdrejningshastigheden af sneglen er 74 omdrejninger pr. minut, og aftrækshastigheden er 470 m/min. Herved opnås fibre med en samlet titer på 346 tex ved 68 kapillarer.

Strækningen af de på denne måde fremstillede filamenter skete på en strækspindemaskine ved en temperatur på 130 °C og et strækforhold på 1 : 3. Slut-titeren for de opnåede tråde var 115 tex, og titeren for de enkelte kapillarer var 1,7 tex. De således opnåede filamenters egenskaber er angivet i den følgende tabel 1.

TABEL 1

Eksem- pel nr.	Organisk forbindelse	Vægt-% af forbin- delsen (I)	Mol af forbin- delsen (I) pr. mol triazin	Træk- styrke CN/tex	Brud- forlæn- gelse %
1	Dibutyltinmaleat	1	0,70	34	62
2	Diocetylindimaleat	1	0,53	33	69
3	Dibutyltinoxid	1	1,0	35	57
4	Diocetylindimaleat- methylester	1	0,40	32	75
5	Dibutyltinmaleat- methylester	1	0,50	31	70
6	Diocetylindithioglycol- syreocylester	1	0,34	36	55
7	Dibutyltinthioglycol- syreocylester	1	0,4	32	60
8	Diocetylindimaleat- methylester	2	0,80	34	85
9	Dibutyltinmaleat- methylester	2	1,00	33	75
10	Diocetylindithioglycolat	1	0,56	34	65

EKSEMPEL 11

Polypropylenblandinger, der var forarbejdet til fibre i henhold til eksemplerne 1 til 7 og 10, blev gjort til genstand for brandprøven ifølge DIN 53438 (den lille brandprøve):

- 5 Af fibrene fremstilledes et garn med en titer på 230 tex/136 kapillarer, og dette garn blev derpå forarbejdet på en rundstrikkemaskine til et produkt med en fladevægt på 530 g/m². Afprøvningen af dette fladeprodukt skete efter den lille brandprøve ved antændelse langs kanterne. Resultaterne er
10 sammenfattet i tabel 2:

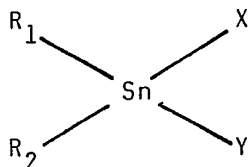
TABEL 2 - Middelværdier af 5 enkelte forsøg

Eksem- pel nr.	Brandtid (sek.)	Udbrændt længde (mm)	Klasse	
15	1	15	36	K ₁
	2	16	37	K ₁
	3	17	42	K ₁
	4	14	38	K ₁
	5	15	33	K ₁
	6	21	50	K ₁
20	7	11	35	K ₁
	10	13	68	K ₁

EKSEMPEL 12

- Blandinger, der var blevet forarbejdet i henhold til eksemplerne 1, 2, 4, 8, 9 og 10, blev underkastet korrosionsprøven. Som blindprøve medtog man en prøve, der indeholdt de
25 samme bestanddele som blandingerne ifølge eksempel 1 - 10, men denne prøve indeholdt ingen tinforbindelse med formel I. Resultaterne er sammenfattet i tabel 3.

2. Vanskeligt antændelige polypropylenfibre ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at tinforbindelsen med formel I er valgt blandt forbindelser, i hvilke X og Y hver betegner en maleinsyrealkylestergruppe eller tilsammen betegner en maleinsyrerest.
3. Vanskeligt antændelige polypropylenfibre ifølge krav 1 og 2, k e n d e t e g n e t ved, at indholdet af triazinforbindelsen er fra 1 til 3 vægt-%.
4. Vanskeligt antændelige polypropylenfibre ifølge krav 3, k e n d e t e g n e t ved, at mængden af Sb_2O_3 er fra 0,3 til 1 vægt-%.
5. Vanskeligt antændelige polypropylenfibre ifølge ethvert af kravene 1 - 4, k e n d e t e g n e t ved, at mængden af tinforbindelsen med formel I er fra 0,1 til 0,3 mol pr. mol triazinforbindelse.
6. Fremgangsmåde til fremstilling af vanskeligt antændelige polypropylenfibre ifølge ethvert af kravene 1 - 5, k e n d e t e g n e t ved, at en blanding af polypropylenfibre indeholdende fra 0 til maksimalt 10 vægt-% ethylenenheder og som flammesikringsmidler fra 0,5 til 10 vægt-% 1,3,5-tris-(2,3-dibrompropyl)-2,4,6-trioxohexahydrotriazin og fra 0,15 til 3,5 vægt-% Sb_2O_3 på basis af den samlede blanding og, for hvert mol af triazinforbindelsen, fra 0,05 til 1,5 mol af en organisk tinforbindelse med den almene formel



- 25 hvori R_1 og R_2 hver for sig betegner alkyl eller cycloalkyl og X og Y hver for sig betegner alkyl eller cycloalkyl,

en organisk syregruppe, der kan indeholde en yderligere carboxylgruppe, en uorganisk syregruppe eller en thioalkylgruppe, der kan indeholde en med alifatiske alkoholer forestret carboxylgruppe, eller hvori X og Y tilsammen betyder
5 oxygen, resten af en uorganisk eller organisk dibasisk syre eller en gruppe med formlen $-S-(CH_2)_n-COO-$, i hvilken n er 1 eller 2, hvilken blanding eventuelt også indeholder sædvanlige smøremidler, pigmenter og stabilisatorer, underkastes en smeltespinding.

10 7. Fremgangsmåde ifølge krav 6, k e n d e t e g n e t ved, at den færdige polypropylenblanding smeltes og spindes.

8. Fremgangsmåde ifølge krav 6, k e n d e t e g n e t ved, at polypropylenen smeltes, blandes med et koncentrat af triazinformbindelsen, Sb_2O_3 og tinforbindelsen med formel I,
15 i hvilken polypropylenen eller andre polyolefiner tjener som bindemiddel, og efter blanding direkte tilføres spindedysen.

9. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 6 - 8, k e n d e t e g n e t ved, at der til den færdige spindeblanding
20 inden spindingen sættes radikaldannende forbindelser for at nedsætte molekylvægten af polypropylenen.

Fremdragne publikationer:

AT patent nr. 331505

DE offentliggørelsesskrift nr. 1795505.