



(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:  
**01.05.2019 Patentblatt 2019/18**

(51) Int Cl.:  
**D01F 2/00** (2006.01) **D06M 13/322** (2006.01)  
**B01F 5/02** (2006.01) **D01F 1/07** (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **17198949.4**

(22) Anmeldetag: **27.10.2017**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR**  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
**BA ME**  
Benannte Validierungsstaaten:  
**MA MD**

(72) Erfinder:  
• **BISJAK, Clemens**  
**4863 Seewalchen (AT)**  
• **FIRGO, Heinrich**  
**4840 Vöcklabruck (AT)**

(74) Vertreter: **Schwarz & Partner Patentanwälte OG**  
**Patentanwälte**  
**Wipplingerstraße 30**  
**1010 Wien (AT)**

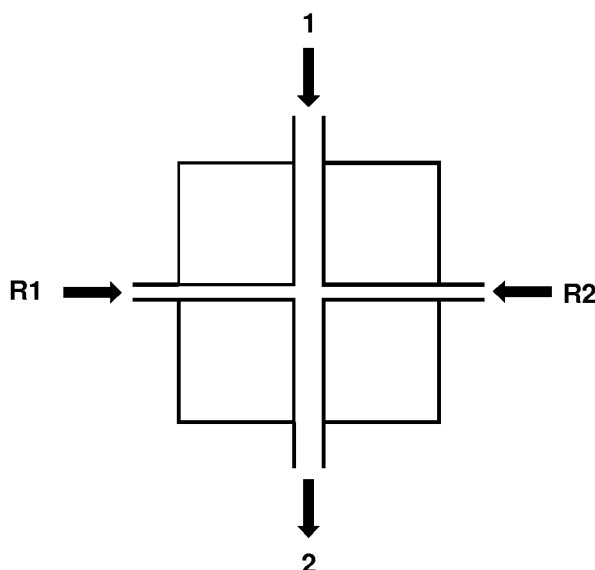
(71) Anmelder: **LENZING AKTIENGESELLSCHAFT**  
**4860 Lenzing (AT)**

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

(57) Verfahren zur Herstellung eines oxidierten Polymers aus einer Tetrakis-hydroxyalkylphosphoniumverbindung mit  $\text{NH}_3$  oder mindestens einer Stickstoffverbindung, umfassend zumindest eine  $\text{NH}_2$  oder zumindest zwei  $\text{NH}$  Gruppen, oder  $\text{NH}_3$ , umfassend die Schritte (a) Umsetzen mindestens einer Tetrakis-hydroxyalkylphosphoniumverbindung mit  $\text{NH}_3$  oder mindestens einer Stickstoffverbindung, um ein Präkondensat zu erhalten, wobei das molare Verhältnis der Tetrakis-hydroxymethylphosphoniumverbindung zu der Stickstoffverbindung im Bereich von 1 : (0,05 bis 2,0), bevorzugt im Bereich von

1 : (0,5 bis 1,5), besonders bevorzugt im Bereich von 1 : (0,65 bis 1,2) liegt, (b) Quervernetzen des in Verfahrensschritt (a) erhaltenen Präkondensats mit Hilfe von Ammoniak zu einem quervernetzten Polymer, (c) Oxidation des in Schritt (b) erhaltenen quervernetzten Polymers durch Hinzugeben eines Oxidationsmittels zum oxidierten Polymer, wobei in Schritt (b) das Präkondensat aus Schritt (a) und der Ammoniak jeweils mittels einer Düse in einen von einem Reaktorgehäuse umschlossenen Reaktorraum auf einen gemeinsamen Kollisionspunkt gespritzt werden.

Fig. 1



## Beschreibung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines oxidierten Polymers aus einer Tetrakis-hydroxyalkylphosphoniumverbindung mit mindestens einer Stickstoffverbindung, umfassend die Schritte: Umsetzen mindestens einer Tetrakis-hydroxyalkylphosphoniumverbindung mit mindestens einer Stickstoffverbindung, um ein Präkondensat zu erhalten, wobei das molare Verhältnis der Tetrakis-hydroxymethylphosphoniumverbindung zu der Stickstoffverbindung im Bereich von 1 : (0,05 bis 2,0), bevorzugt im Bereich von 1 : (0,5 bis 1,5), besonders bevorzugt im Bereich von 1 : (0,65 bis 1,2) liegt; Quervernetzen des zuvor erhaltenen Präkondensats mit Hilfe von Ammoniak zu einem quervernetzten Polymer; und Oxidation des zuvor erhaltenen quervernetzten Polymer durch Hinzugeben eines Oxidationsmittels zum oxidierten Polymer. Weiters betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung flammgehemmter cellulosischer Man-Made-Produkte aus einer Spinnmasse, umfassend die Bereitstellung eines Polymers aus einer Tetrakis-hydroxyalkylphosphoniumverbindung und die Vermischung mit einer Spinnmasse auf cellulosischer Basis. Schließlich betrifft die Erfindung flammgehemmte cellulosische Man-Made-Produkte.

## HINTERGRUND DER ERFINDUNG

**[0002]** Fasern aus regenerierter Cellulose, worunter die Man-Made-Fasern Viskose, Modal, Cupro oder Lyocell fallen, werden manchmal mit einer Flammhemmung ausgestattet. Hierfür gibt es verschiedene bekannte Verfahren, wobei einerseits nach der Art der Applikation der Flammhemmung - Aufbringen der flammhemmenden Substanz auf die Oberfläche der Faser oder Einbringen der flammhemmenden Verbindung in die Faser beim Nassspinnverfahren - und andererseits nach der für die Flammhemmung verantwortlichen Verbindung unterschieden wird.

**[0003]** Als für die Flammhemmung verantwortliche Verbindungen kommen sehr häufig Phosphorverbindungen zum Einsatz.

**[0004]** Für cellulosische Man-Made Fasern, welche nach dem Viskoseprozess hergestellt werden, wurden als flammhemmende Additive zur Einbringung in die Faser während der Faserherstellung eine große Anzahl dieser Substanzen vorgeschlagen.

**[0005]** In der US 3,266,918 wird Tris(2,3-brompropyl)phosphat als Flammschutzmittel vorgeschlagen. Derartige Fasern wurden einige Zeit industriell hergestellt, die Produktion wurde jedoch auf Grund der Toxizität des Flammschutzmittels eingestellt.

**[0006]** 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.

**[0007]** 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 ebenfalls die in US 3,455,713 beschriebenen Nachteile auf.

**[0008]** Neben dem oben genannten Tris(2,3-brompropyl)phosphat wurden eine Reihe anderer Phosphor- und Phosphorsäureester 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).

**[0009]** Aus dieser Substanzklasse erfüllte bisher nur die Verbindung 2,2'-oxybis[5,5-dimethyl-1,3,2-dioxaphosphorinan]2,2'-disulfid die Anforderungen hinsichtlich quantitativer Ausbeute im Viskosespinnprozess, Wirksamkeit (erforderliche Einspinnmenge um EN ISO 15025:2002 zu bestehen) und industrieller Wäsche (EP 2 473 657). Die aus Kombination des genannten Flammschutzmittels mit dem Viskosespinnverfahren hergestellten flammbeständigen Fasern stellen somit das kommerziell erfolgreichste flammgehemmte cellulosische Man-Made Produkt dar.

**[0010]** Der Einsatz von 2,2'-oxybis[5,5-dimethyl-1,3,2-dioxaphosphorinan]2,2'-disulfid im Lyocell-Verfahren zur Herstellung von flammgehemmten cellulosischen Man-Made Fasern scheitert an der Tatsache eines hohen Ausbeuteverlustes, welcher sich nicht nur ökonomisch negativ auswirkt, sondern vor allem mit den für diesen Prozess charakteristischen geschlossenen Kreislaufsystemen nicht kompatibel ist.

**[0011]** In einer Reihe von Patentanmeldungen wurden mögliche Wege beschrieben, um auch Cellulosefasern, die nach dem Lyocell-Verfahren hergestellt werden, flammhemmende Eigenschaften zu verleihen.

**[0012]** 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 hinsichtlich der tatsächlichen Eignung der Verbindungen als Flammschutzmittel für Cellulose zu nennen.

**[0013]** 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 den Nachteil, dass die Inkorporationsausbeute des Flammschutzmittels nur 90% beträgt und es daher für das Lyocell-Verfahren ungeeignet ist.

**[0014]** In der WO 96/05356 werden Lyocell-Fasern mit Phosphorsäure und Harnstoff behandelt und bei 45 Minuten bei 150 °C gehalten. Kondensationsreaktionen auf Faserebene beeinträchtigen jedoch dramatisch die Fasereigenschaften, da sie zur Versprödung des Fasermaterials.

**[0015]** Die WO 94/26962 beschreibt die Zugabe eines Tetrakis(hydroxymethyl)phosphoniumchlorid (THPC) - Harnstoff - Vorkondensates zur feuchten Faser vor der Trocknung, Ammoniak-Behandlung, Kondensation, Oxidation und Trocknung nach nochmaliger Wäsche. Das beschriebene Verfahren beeinträchtigt ebenfalls in starkem Ausmaß die mechanischen Eigenschaften der Fasern.

**[0016]** In AT 510 909 A1 werden cellulosische Man-Made-Fasern mit permanenten flammhemmenden Eigenschaften beschrieben, wobei die flammhemmende Eigenschaft dadurch erreicht wird, dass der Spinnmasse ein oxidiertes Kondensat aus einem Salz von THP mit einer Aminogruppe bzw.  $\text{NH}_3$  zugesetzt wird. Die erzielte Faser weist eine Höchstzugkraft im konditionierten Zustand von mehr als 18 cN/tex auf und es werden Inkorporationsausbeuten von über 99% erreicht. Das Herstellungsverfahren nach AT 510 909 umfasst einen dreistufigen Prozess, um das oxidierte Kondensat aus einem Salz von THP mit einer Aminogruppe bzw.  $\text{NH}_3$  herzustellen: Zuerst wird eine Tetrakis(hydroxyalkyl)phosphoniumverbindung mit der Stickstoffverbindung umgesetzt und ein Präkondensat erhalten. Daraufhin erfolgt ein Quervernetzen des zuvor erhaltenen Präkondensats mit Hilfe von Ammoniak und schließlich erfolgt die Oxidation des in dem quervernetzten Polymer enthaltenen Phosphors durch Hinzugeben eines Oxidationsmittels, um das Flammschutzmittel zu erhalten.

**[0017]** Gemäß AT 510 909 A1 entsteht das Flammschutzmittel zunächst in grober Teilchenform. Um eine Teilchengröße zu erzielen, welche in den Spinnprozess für die Faserherstellung einbringbar ist, muss das Polymer einer Nassvermahlung unterzogen werden. In der Regel sind Teilchengrößen von  $< 2 \mu\text{m}$  ( $d_{99}$ ) nötig, um einen stabilen Spinnprozess zu garantieren und um daraus eine textile Faser mit akzeptablen mechanischen Eigenschaften zu erhalten. Aufgrund der Weichheit des Polymers ist dieser Nassmahlschritt sehr zeit- und energieaufwendig und daher unökonomisch. Letztendlich übersteigen die Kosten der Vermahlung die Rohstoffkosten. Aus diesem Grund wurde eine erfolgreiche Kommerzialisierung einer durch Inkorporation dieses Flammschutzmittels inhärent flammhemmenden Lyocellfaser bis heute verhindert.

#### KURZBESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

**[0018]** Die Kosten für die Herstellung von textilen Fasern mit nassvermahlenem Flammschutzmittel gemäß AT 510 909 A1 sind sehr hoch und dennoch sind die mechanischen Eigenschaften dieser Fasern nicht optimal. Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist daher die Bereitstellung eines oxidierten Kondensats aus THP mit einer Verbindung, umfassend einen  $\text{NH}_2$ -Rest oder  $\text{NH}$ -Reste oder mit  $\text{NH}_3$ , welches weniger aufwendig in der Herstellung der gewünschten Teilchengröße ist und Fasern mit besseren mechanischen Eigenschaften liefert.

**[0019]** Gelöst wird diese Aufgabe durch ein Verfahren, umfassend die Schritte

(a) Umsetzen mindestens einer Tetrakis(hydroxyalkyl)phosphoniumverbindung mit  $\text{NH}_3$  oder mit mindestens einer Stickstoffverbindung, umfassend zumindest eine  $\text{NH}_2$  oder zumindest zwei  $\text{NH}$  Gruppen, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe Harnstoff, Thioharnstoff, Biuret, Melamin, Ethylenharnstoff, Guanidin und Dicyandiamid, um ein Präkondensat zu erhalten, wobei das molare Verhältnis der Tetrakis(hydroxymethyl)phosphoniumverbindung zu der Stickstoffverbindung im Bereich von 1 : (0,05 bis 2,0), bevorzugt im Bereich von 1 : (0,5 bis 1,5), besonders bevorzugt im Bereich von 1 : (0,65 bis 1,2) liegt,

(b) Quervernetzen des in Verfahrensschritt (a) erhaltenen Präkondensats mit Hilfe von Ammoniak,

(c) Oxidation des in Schritt (b) erhaltenen quervernetzten Polymers durch Hinzugeben eines Oxidationsmittels, um das Flammschutzmittel zu erhalten, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass

**[0020]** in Schritt (b) das Präkondensat aus Schritt (a) und der Ammoniak jeweils mittels einer Düse in einen von einem Reaktorgehäuse umschlossenen Reaktorraum auf einen gemeinsamen Kollisionspunkt gespritzt werden.

**[0021]** Bevorzugt ist vorgesehen, dass in Schritt (b) das Präkondensat aus Schritt (a) und der Ammoniak jeweils mittels einer Düse in einen von einem Reaktorgehäuse umschlossenen Reaktorraum auf einen gemeinsamen Kollisionspunkt gespritzt werden, wobei über eine Öffnung in den Reaktorraum ein Gas, eine verdampfende Flüssigkeit, eine kühlende Flüssigkeit oder ein kühlendes Gas zur Aufrechterhaltung der Gasatmosphäre im Reaktorinneren, insbesondere im Kollisionspunkt der Flüssigkeitsstrahlen, bzw. zur Kühlung der entstehenden Produkte eingeleitet wird, wobei die entstehenden Produkte und überschüssiges Gas durch eine weitere Öffnung aus dem Reaktorgehäuse durch Überdruck auf der Gaseintrittsseite oder durch Unterdruck auf der Produkt- und Gasaustrittsseite entfernt werden (siehe auch Fig. 1).

**[0022]** Überraschenderweise wurde gefunden, dass die Reaktion des Präkondensats mit Ammoniak durch Anwendung einer Mikrojetreakorttechnologie so stark beschleunigt werden kann, dass die Ausfällung des vernetzten Reaktionspro-

duktes bereits im Kollisionspunkt der Mikrostrahlen, die das Präkondensat einerseits und den Ammoniak andererseits enthalten, erfolgt. Durch die hohe Geschwindigkeit der Mikrostrahlen werden die beiden Edukte im Kollisionspunkt so intensiv vermischt und zerkleinert und die Reaktionsgeschwindigkeit der Vernetzung so stark beschleunigt, dass das Flammenschutzpolymer in fester Form direkt als Nano/Mikro-Dispersion anfällt. Die aufwendige und damit sehr teure Nassvermahlung kann somit umgangen werden. Hinsichtlich der genauen Beschreibung eines solchen Reaktors und weitere Details darf auf EP 1 165 224 B1 verwiesen werden.

**[0023]** Die Hydroxyalkylgruppen der Tetrakishydroxyalkylphosphoniumverbindungen sind bevorzugt Hydroxymethyl-, Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl- oder Hydroxybutylgruppen, sodass in diesem Fall der Alkylrest der Tetrakishydroxyalkylphosphoniumverbindung ausgewählt ist aus der Gruppe Methyl, Ethyl, Propyl oder Butyl. Weiters handelt es sich bei den Tetrakishydroxyalkylphosphoniumverbindungen bevorzugt um Salze.

**[0024]** Bei der mindestens einen Tetrakishydroxyalkylphosphoniumverbindung handelt es sich besonders bevorzugt um eine Tetrakishydroxymethylphosphoniumverbindung (THP), mit der allgemeinen Formel  $(P^+(CH_2OH)_4)_t X^-$ , oder auch um Gemische solcher Verbindungen, wobei  $X^-$  ein Anion und  $t$  die Wertigkeit dieses Anions bedeuten. Dabei kann  $t$  eine Ganze Zahl von 1 bis 3 bedeuten. Geeignet als Anionen  $X^-$  sind beispielsweise Sulfat-, Hydrogensulfat-, Phosphat-, Mono- oder Dihydrogenphosphat-, Acetat- oder Halogenanionen, wie Fluorid, Chlorid und Bromid.

**[0025]** Bei der mindestens einen Stickstoffverbindung die in den Verfahrensschritten (a) und (b) 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 im darauffolgenden Verfahrensschritt (b) mit Ammoniak vernetzt.

**[0026]** Die Umsetzung in Verfahrensschritt (a) wird gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung in einem Lösungsmittel durchgeführt. Das bevorzugt verwendete Lösungsmittel ist Wasser. Der Gehalt der in Verfahrensschritt (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) eingesetzten Reaktionsansatzes, welcher mindestens die zwei umzusetzenden Verbindungen und das Lösungsmittel enthält.

**[0027]** Das molare Verhältnis der Tetrakishydroxyalkylphosphoniumverbindung 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.

**[0028]** Verfahrensschritt (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.

**[0029]** Gemäß einer vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung fügt man dem Polymer nach der Durchführung von Verfahrensschritt (a) und vor Durchführung des Verfahrensschritts (b), und somit vor dem Durchführen der Quervernetzung mittels Ammoniaks ein oder mehrere Dispergiermittel hinzu. Diese Dispergiermittel sind bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe Polyvinylpyrrolidon,  $C_{14}$ - $C_{17}$ -Alkylsulfonaten, Hydroxypropylcellulose (HPC), und Polyethylenglycol (PEG). Das Dispergiermittel dient dabei der Stabilisierung der Bestandteile der Zusammensetzung und verhindert in der nachfolgenden Quervernetzungsreaktion, in Verfahrensschritt (b) eine Agglomeration der ausfallenden Polymere. Weiters ist auch die Zugabe sehr feinteiliger Feststoffe wie nanokristalline Cellulose oder nanopartikuläres Bariumsulfat als Agglomerationsverhinderer möglich. Üblicherweise wird das Dispergiermittel bzw. der Abstandhalter 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.

**[0030]** Das in Schritt (b) vorgesehene Quervernetzen des in Verfahrensschritt (a) erhaltenen Präkondensats mit Hilfe von Ammoniak zu einem quervernetzten Polymer erfolgt derart, dass das Präkondensat einerseits (Präkondensatstrom) und Ammoniak andererseits (Ammoniakstrom) als flüssige Medien bereitgestellt und auf den Kollisionspunkt gespritzt werden (Fig. 1). Im Falle des Präkondensats handelt es sich beim flüssigen Medium bevorzugt um eine wässrige Lösung des Präkondensats. Gegebenenfalls kann auch eine Suspension oder ein Kolloid vorliegen. Das bevorzugt verwendete Lösungsmittel für Ammoniak ist Wasser. Der Gehalt an Präkondensat im Präkondensatstrom in Verfahrensschritt (b) kann über weite Bereiche variieren und beträgt allgemein 10 Gew.-% bis 90 Gew.-%, bevorzugt 20 Gew.-% bis 40 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmasse der wässrigen Lösung. Das Verhältnis von Ammoniakstrom : Präkondensatstrom wird derart gesteuert, dass Ammoniak in einem molaren Verhältnis zu der Tetrakishydroxymethylphosphoniumverbindung im Bereich von (1,0 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 dosiert wird. Dabei wird gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung Ammoniak derart dosiert, dass die erhaltene Dispersion im Auslauf einen pH-Wert im Bereich von 7 bis 10, bevorzugt im Bereich von 8

bis 9 aufweist.

**[0031]** Bevorzugt ist vorgesehen, dass das Präkondensat und der Ammoniak in Schritt (b) unter einem Druck von mehr als 50 bar, bevorzugt mehr als 500 bar, besonders bevorzugt von 700 bis 4.000 bar in den Reaktorraum gespritzt werden.

**[0032]** Schritt (c) kann entweder im Reaktionsraum vom Schritt (b) erfolgen oder in einem separaten Reaktorraum.

**[0033]** Bevorzugt ist vorgesehen, dass die Oxidation des in Schritt (b) erhaltenen quervernetzten Polymers außerhalb des Reaktionsraumes von Schritt (b) erfolgt. Beispielsweise kann die Reaktion in einem konventionellen Reaktor unter Zuhilfenahme eines Oxidationsmittels erfolgen.

**[0034]** In ausgewählten Fällen kann wie oben beschrieben die Oxidation im Reaktionsraum von Schritt (b) erfolgen. Hier könnte beispielsweise vorgesehen sein, dass durch Einbringen von z.B. O<sub>3</sub> (Ozon) oder O<sub>2</sub> über den Gasstrom, welcher in den Reaktorraum auf den Kollisionspunkt gedrückt wird, die Oxidation mit der Quervernetzschritt kombiniert wird.

**[0035]** Die Oxidation in Verfahrensschritt (c) kann mit Hilfe der üblichen Oxidationsmittel wie Wasserstoffperoxid, Ammoniumperoxodisulfat, Sauerstoff, Luft(Sauerstoff) oder Perchlorsäure vorgenommen werden. Das molare Verhältnis zwischen der Vorstufe des Flammenschutzmittels und dem Oxidationsmittel beträgt allgemein etwa 1 : 1 bis 1 : 1,2.

**[0036]** Weiters kann ein Verfahrensschritt (d) vorgesehen sein, gemäß welchem nach der Oxidation gemäß Schritt (c) lösliche Reaktionsprodukte abgetrennt werden. Auf diese Art kann das Flammenschutzmittel mittels dem Fachmann bekannter Methoden, beispielsweise mittels Filtration, vorzugsweise mittels Tangentialflussfiltration (Cross-Flow-Filtration) oder Diafiltration, von gelösten Verunreinigungen über den Permeatstrom abgetrennt und über den Retentatstrom aufkonzentriert werden (Fig.2).

**[0037]** Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform kann in Verfahrensschritt (d) zusätzlich eine Säure eingesetzt werden, um unerwünschte Nebenprodukte wie Oligomere und basische Verbindungen noch selektiver zu entfernen. Die eingesetzte Säure ist allgemein ausgewählt aus der Gruppe HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 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, Methanol, Ethanol oder anderer, dem Fachmann bekannte Lösungsmittel, oder einer Mischung dieser, eingesetzt. Das zur Verdünnung der Säure bevorzugt verwendete Lösungsmittel ist Wasser. Die Menge an Säure, die zur Reinigung des nach Verfahrensschritt (c) erhaltenen Flammenschutzmittels eingesetzt wird, kann über weite Bereiche variieren. Allgemein wird ein Volumenanteil Flammenschutzmittel mit einem Volumenanteil Säure eingesetzt, gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird ein doppelter Volumenanteil, gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird das dreifache Volumen an Säure eingesetzt.

**[0038]** Das nach Verfahrensschritt (d) erhaltene Flammenschutzmittel kann nachfolgend ein- oder mehrmalig mit einem Lösungsmittel gewaschen werden, wobei zum Waschen das einfache bis doppelte Volumen an Lösungsmittel, bezogen auf das Volumen des Flammenschutzmittels eingesetzt wird um säurefrei zu waschen. Dies geschieht durch Versetzen des nach Verfahrensschritt (d) erhaltenen Flammenschutzmittels mit einem Lösungsmittel und anschließender Durchführung einer Tangentialflussfiltration (Cross-Flow-Filtration) oder Diafiltration. Zum Waschen wird bevorzugt Wasser eingesetzt. Bevorzugt wird zu Beginn mit Wasser auf pH 7 gewaschen und am Ende mit N-Methylmorpholin-N-oxid gewaschen.

**[0039]** Gegebenenfalls kann vor dem Tausch von Wasser zu N-Methylmorpholin-N-oxid ein Schritt zu Eindickung erfolgen, welcher durch dem Fachmann bekannte mechanische Verfahren (z.B. Zentrifugation) oder thermische Verfahren (z.B. Eindampfung), erfolgt.

**[0040]** Anschließend erfolgt die Einarbeitung des aufkonzentrierten Flammenschutzmittels in Fasern bzw. Fasermaterialien, beispielsweise im Rahmen des Lyocellverfahrens oder Viskoseverfahrens oder Cuproverfahrens oder nach Verfahren in denen ionische Flüssigkeiten als Lösemedium für die Cellulose eingesetzt werden.

**[0041]** Daher betrifft die Erfindung außerdem ein Verfahren zur Herstellung flammgehemmter cellulosischer Man-Made-Fasern aus einer Spinnmasse, umfassend die Bereitstellung eines Polymers aus einer Tetrakis(hydroxyalkyl)phosphoniumverbindung hergestellt nach der vorgenannten Art und die Vermischung mit einer Spinnmasse auf cellulosischer Basis, wobei das Polymer aus einer Tetrakis(hydroxyalkyl)phosphoniumverbindung in Form einer wässrigen Dispersion in einer Menge von 5 Gew.-% bis 50 Gew.-% bezogen auf die Cellulose beträgt,

- Verspinnen der Spinnmasse durch eine Spinn Düse in ein Spinnbad unter Bildung von Filamenten,
- Verstrecken der Filamente,
- Ausfällen der Filamente und
- Nachbehandlung durch Wäsche, Bleiche und Avivage.

**[0042]** Bei den Filamenten kann es sich um endlose Multifilamente oder oder Stapelfasern handeln. Im Fall von Stapelfasern ist nach dem Ausfällen der Filamente ein Schritt Schneiden der Filamente zu Stapelfasern vorgesehen.

**[0043]** Ein Aspekt der Erfindung betrifft weiters cellulosische Man-Made-Produkte, beinhaltend ein Flammenschutzmittel

umfassend ein oxidiertes Polymer aus einer Tetrakis-hydroxyalkylphosphoniumverbindung mit mindestens einer Stickstoffverbindung, umfassend zumindest eine  $\text{NH}_2$  oder zumindest zwei  $\text{NH}$  Gruppen, oder  $\text{NH}_3$  mit einer Partikelgröße  $d_{99}$  von  $< 1 \mu\text{m}$ . Bevorzugt ist vorgesehen, dass es sich um eine textile Faser mit einer Feinheit von  $\geq 0.9 \text{ dtex}$  bis  $\leq 3$  handelt.

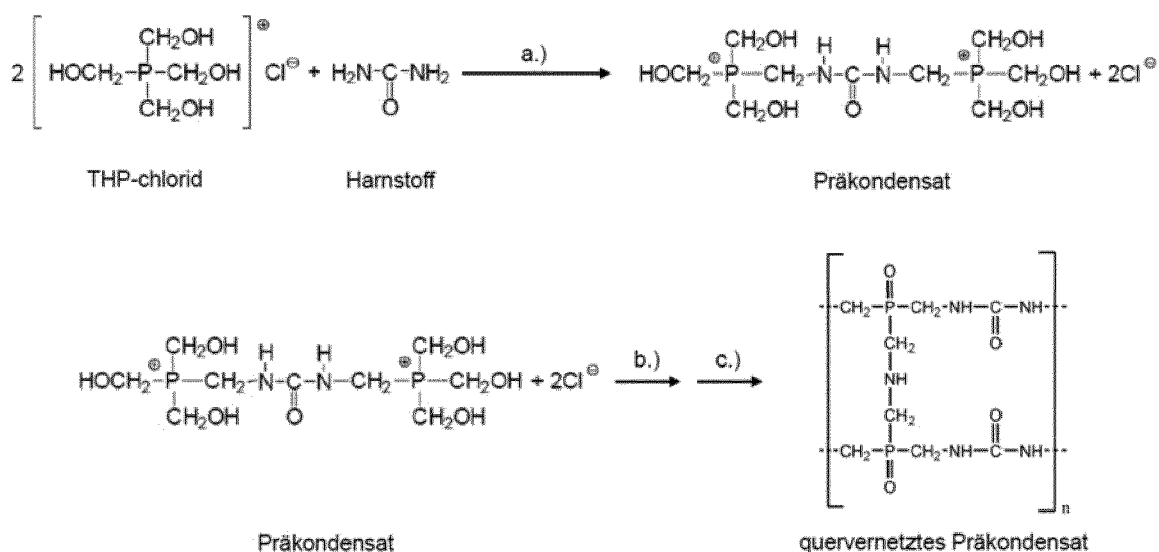
**[0044]** Beim cellulosischen Man-Made-Produkt kann es sich zum Beispiel um eine Folie, Pulver, Vlies oder Fibril handeln. Die Vliese können z.B. Meltblown-Vliese nach dem Lyocell oder Cupro-Verfahren sein.

**[0045]** Die Erfinder haben herausgefunden, dass erfindungsgemäß mit dem zuvor beschriebenen Verfahren eine Partikelgröße  $d_{99}$  von  $< 1 \mu\text{m}$  erzielt werden kann. Beim Nassmahlverfahren sind solche Partikelgrößen mit kommerziell vertretbaren Kosten nicht erzielbar, die Grenze liegt dabei bei  $d_{99}$  von  $2 \mu\text{m}$  oder darüber.

**[0046]** Bevorzugt ist die Spinnmasse eine Lösung von Cellulose in einem wässrigen tertiären Aminoxid.

#### DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

**[0047]** Im nachfolgenden Schema I ist ein Beispiel für die Synthese des oxidierten Polymers aus einer Tetrakis-hydroxyalkylphosphoniumverbindung mit Harnstoff dargestellt. Dem Fachmann ist bekannt, dass es sich hierbei nur um eine von mehreren stöchiometrisch möglichen Zusammensetzungen des finalen, quervernetzten Präkondensates handelt.



**[0048]** Im ersten Schritt wird Tetrakis-hydroxymethylphosphoniumchlorid mit Harnstoff in Schritt (a) zu einem Präkondensat umgesetzt. Anschließend erfolgt Schritt (b) in einem Microjetreaktor, indem das Präkondensat mit Hilfe von Ammoniak zu einem quervernetzten Polymer umgesetzt wird. Dabei werden Ammoniak und das Präkondensat jeweils mittels einer Düse jeweils getrennt voneinander in wässriger Lösung in einen von einem Reaktorgehäuse umschlossenen Reaktorraum auf einen gemeinsamen Kollisionspunkt gespritzt. Über eine Öffnung wird in den Reaktorraum ein kühlendes Gas zur Aufrechterhaltung der Gasatmosphäre im Reaktorinneren eingeleitet. Die entstehenden Produkte und überschüssiges Gas werden durch eine weitere Öffnung aus dem Reaktorgehäuse durch Überdruck auf der Gaseintrittsseite oder durch Unterdruck auf der Produkt- und Gasaustrittsseite entfernt.

**[0049]** Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform erfolgt Schritt (c) außerhalb des Microjetreaktors, wobei  $\text{H}_2\text{O}_2$  als Oxidationsmittel zum oxidierten Polymer zugesetzt wird.

Fig. 1 zeigt schematisch Schritt (b) des Verfahrens in einem Reaktor.

Fig. 2 zeigt schematisch Schritt (d) des Verfahrens.

**[0050]** In Fig. 1 ist ein Reaktorgehäuse mit einem Reaktorraum gezeigt, wobei das Präkondensat R1 aus Schritt (a) seitlich in den Reaktorraum eingebracht wird. Ammoniak R2 wird ebenfalls in den Reaktorraum eingebracht, wobei sich das Präkondensat R1 und der Ammoniak R2 auf einem Kollisionspunkt treffen. Zum Abführen der Reaktionsprodukte wird über eine Öffnung 1 ein Gas eingeleitet, welches an der Gasaustrittsseite mit dem Reaktionsprodukt austritt.

**[0051]** Fig. 2 zeigt den Aufreinigungsschritt (d), wobei zunächst das Reaktionsprodukt aus Schritt (c) als Feed 11 in einen Vorlagenbehälter 12 eingebracht wird. Über die Pumpe 16 wird dieses auf eine Membran 14 z.B. via Tangentialflussfiltration gereinigt. Das Retentat 13 wird zurück in den Vorlagenbehälter 12 geführt. Das Permeat 15 abgeleitet.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines oxidierten Polymers aus einer Tetrakishydroxyalkylphosphoniumverbindung mit  $\text{NH}_3$  oder mindestens einer Stickstoffverbindung, umfassend zumindest eine  $\text{NH}_2$  oder zumindest zwei  $\text{NH}$  Gruppen, oder  $\text{NH}_3$ , umfassend die Schritte
  - (a) Umsetzen mindestens einer Tetrakishydroxyalkylphosphoniumverbindung mit  $\text{NH}_3$  oder mindestens einer Stickstoffverbindung, um ein Präkondensat 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 bevorzugt im Bereich von 1 : (0,65 bis 1,2) liegt,
  - (b) Quervernetzen des in Verfahrensschritt (a) erhaltenen Präkondensats mit Hilfe von Ammoniak zu einem quervernetzten Polymer,
  - (c) Oxidation des in Schritt (b) erhaltenen quervernetzten Polymers durch Hinzugeben eines Oxidationsmittels zum oxidierten Polymer, **dadurch gekennzeichnet, dass**

in Schritt (b) das Präkondensat aus Schritt (a) und der Ammoniak jeweils mittels einer Düse in einen von einem Reaktorgehäuse umschlossenen Reaktorraum auf einen gemeinsamen Kollisionspunkt gespritzt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** in Schritt (b) das Präkondensat aus Schritt (a) und der Ammoniak jeweils mittels einer Düse in einen von einem Reaktorgehäuse umschlossenen Reaktorraum auf einen gemeinsamen Kollisionspunkt gespritzt werden, wobei über eine Öffnung in den Reaktorraum ein Gas, eine verdampfende Flüssigkeit, eine kühlende Flüssigkeit oder ein kühlendes Gas zur Aufrechterhaltung der Gasatmosphäre im Reaktorinneren, insbesondere im Kollisionspunkt der Flüssigkeitsstrahlen, bzw. zur Kühlung der entstehenden Produkte eingeleitet wird, wobei die entstehenden Produkte und überschüssiges Gas durch eine weitere Öffnung aus dem Reaktorgehäuse durch Überdruck auf der Gaseintrittsseite oder durch Unterdruck auf der Produkt- und Gasaustrittsseite entfernt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Stickstoffverbindung ausgewählt aus der Gruppe Harnstoff, Thioharnstoff, Biuret, Melamin, Ethylenharnstoff, Guanidin und Dicyandiamid ist.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** in Schritt (b) das Präkondensat einerseits und Ammoniak andererseits als flüssige Medien bereitgestellt und auf den Kollisionspunkt gespritzt werden.
5. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** das flüssige Medium im Fall des Präkondensats eine wässrige Lösung ist und dass das flüssige Medium im Fall von Ammoniak eine wässrige Lösung ist.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Präkondensat und der Ammoniak in Schritt (b) unter einem Druck von mehr als 50 bar, bevorzugt mehr als 500 bar, besonders bevorzugt von 700 bis 4.000 bar in den Reaktorraum gespritzt werden.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** nach der Oxidation gemäß Schritt (c) lösliche Reaktionsprodukte abgetrennt werden, vorzugsweise mittels Tangentialflussfiltration.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Alkylrest der Tetrakishydroxyalkylphosphoniumverbindung ausgewählt ist aus der Gruppe Methyl, Ethyl, Propyl oder Butyl.
9. Verfahren zur Herstellung flammgehemmter cellulosischer Man-Made-Produkte aus einer Spinnmasse, umfassend die Bereitstellung eines Polymers aus einer Tetrakishydroxyalkylphosphoniumverbindung hergestellt nach einem der Ansprüche 1 bis 8, die Vermischung mit einer Spinnmasse auf cellulosischer Basis, wobei das Polymer eine Tetrakishydroxyalkylphosphoniumverbindung in Form einer wässrigen Dispersion in einer Menge von 5 Gew.-% bis 50 Gew.-% bezogen auf die Cellulose umfasst, und das Verspinnen der Spinnmasse durch eine Spinn Düse in ein Spinnbad.
10. Verfahren nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Man-Made-Produkte Man-Made-Fasern sind, wobei beim Verspinnen der Spinnmasse durch eine Spinn Düse in ein Spinnbad Filamente gebildet werden, wobei anschließend die Filamente verstreckt und ausgefällt werden, wobei anschließend eine Nachbehandlung durch

Wäsche, Bleiche, Avivage vorgesehen ist.

- 5
11. Verfahren gemäß Anspruch 9 oder Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Spinnmasse eine Lösung von Cellulose in einem wässrigen tertiären Aminoxid ist.
12. Verfahren gemäß Anspruch 9 oder Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Spinnmasse eine Lösung von Cellulose in Form eines Cellulosexanthogenates ist.
- 10
13. Verfahren gemäß Anspruch 9 oder Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Spinnmasse eine ammoniakalische Lösung von Cellulose in Tetraamminkupfer(II)-hydroxid ist.
14. Verfahren gemäß Anspruch 9 oder Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Spinnmasse eine Lösung von Cellulose in einer ionischen Flüssigkeit ist.
- 15
15. Cellulosisches Man-Made-Produkt, beinhaltend ein Flammenschutzmittel umfassend ein oxidiertes Polymer aus einer Tetrakis-hydroxyalkylphosphoniumverbindung mit mindestens einer Stickstoffverbindung, umfassend zumindest eine  $\text{NH}_2$  oder zumindest zwei  $\text{NH}$  Gruppen oder  $\text{NH}_3$ , mit einer Partikelgröße  $d_{99}$  von  $< 1 \mu\text{m}$ .
- 20
16. Cellulosisches Man-Made-Produkt nach Anspruch 15, **dadurch gekennzeichnet, dass** es eine textile Faser mit einer Feinheit von  $\geq 0.9 \text{ dtex}$  bis  $\leq 3 \text{ dtex}$  ist.
17. Cellulosisches Man-Made-Produkt nach Anspruch 15, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich um eine Folie, Pulver, Vlies oder Fibril handelt.

25

30

35

40

45

50

55



Fig. 1

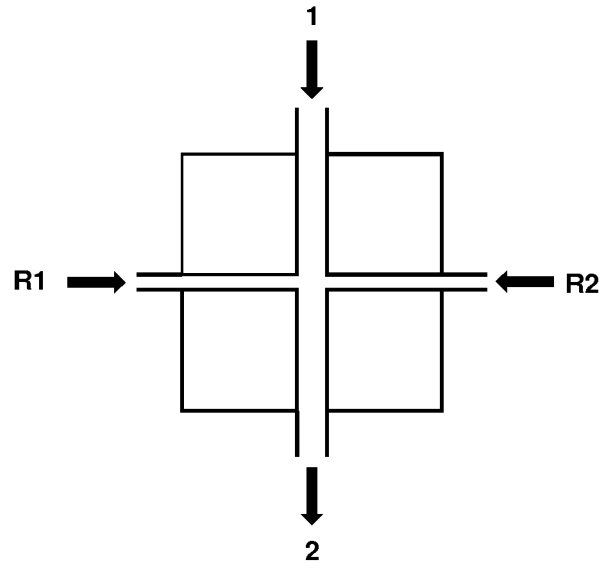
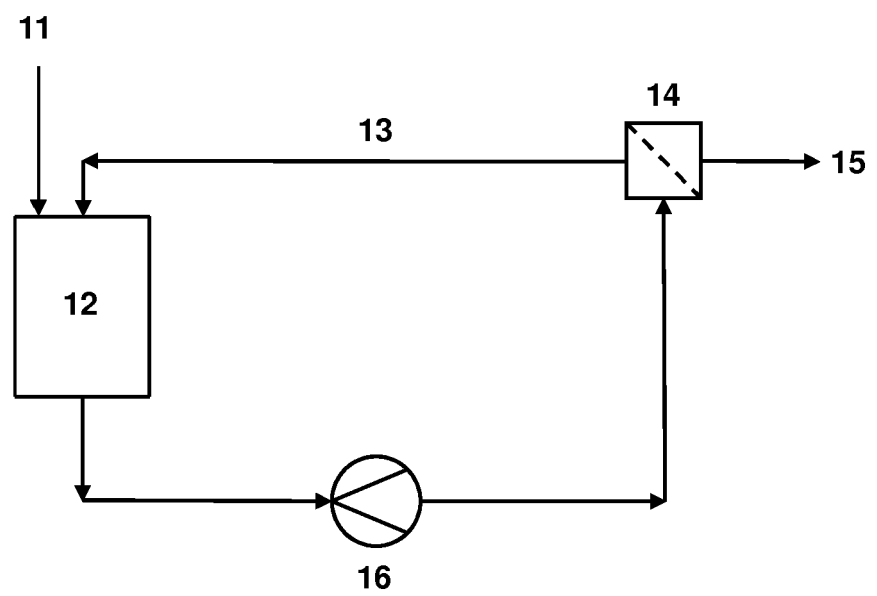


Fig. 2





## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung  
EP 17 19 8949

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
Y,D	AT 510 909 A1 (CHEMIEFASER LENZING AG [AT]) 15. Juli 2012 (2012-07-15) * Seite 7, Zeile 1 - Seite 8, Zeile 34 * -----	1,3-5, 8-17	INV. D01F2/00 D06M13/322 B01F5/02 D01F1/07
Y	US 4 111 701 A (FRANKO-FILIPASIC BORIVOJ RICH A ET AL) 5. September 1978 (1978-09-05) * Spalte 5, Zeilen 24-63; Beispiel 7 * -----	1,3-5, 8-17	
A	US 3 645 936 A (GARDNER BRIAN C) 29. Februar 1972 (1972-02-29) * Spalte 1, Zeilen 33-49 * * Spalte 2, Zeilen 26-37 * -----	1,3,5, 8-17 2,6,7	
A	EP 1 165 224 A2 (PENTH BERND [DE]) 2. Januar 2002 (2002-01-02) * Absatz [0020]; Anspruch 1 * -----	1-17	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			D01F D06M B01F C08G
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort <b>Den Haag</b>		Abschlußdatum der Recherche <b>2. März 2018</b>	Prüfer <b>Van Beurden-Hopkins</b>
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument ..... & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 17 19 8949

5 In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.  
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

02-03-2018

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
AT 510909 A1	15-07-2012	AT 510909 A1	15-07-2012
		AU 2011349082 B2	23-06-2016
		CA 2822298 A1	28-06-2012
		CN 103370458 A	23-10-2013
		EP 2655708 A1	30-10-2013
		ES 2578386 T3	26-07-2016
		HU E030332 T2	29-05-2017
		JP 6118263 B2	19-04-2017
		JP 2014504337 A	20-02-2014
		KR 20130129255 A	27-11-2013
		PL 2655708 T3	31-10-2016
		TW 201239146 A	01-10-2012
		US 2012156486 A1	21-06-2012
		US 2013337715 A1	19-12-2013
		US 2014037933 A1	06-02-2014
		WO 2012083318 A1	28-06-2012
-----			
US 4111701 A	05-09-1978	KEINE	
-----			
US 3645936 A	29-02-1972	BE 750173 A	16-10-1970
		DE 2022606 A1	03-12-1970
		FR 2047566 A5	12-03-1971
		GB 1299373 A	13-12-1972
		NL 7006742 A	11-11-1970
		US 3645936 A	29-02-1972
-----			
EP 1165224 A2	02-01-2002	AU 4910300 A	14-11-2000
		EP 1165224 A2	02-01-2002
		JP 2002540930 A	03-12-2002
		KR 20020005663 A	17-01-2002
		WO 0061275 A2	19-10-2000
-----			

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

## IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

*Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.*

### In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- US 3266918 A [0005]
- US 3455713 A [0006] [0007]
- GB 1521404 A [0007]
- US 2909446 A [0007]
- US 3986882 A [0007]
- JP 50046920 B [0007]
- DE 2429254 [0007]
- GB 1464545 A [0007]
- US 3985834 A [0007]
- US 4083833 A [0007]
- US 4040843 A [0007]
- US 4111701 A [0007]
- US 3990900 A [0007]
- US 3994996 A [0007]
- US 3845167 A [0007]
- US 3532526 A [0007]
- US 3505087 A [0007]
- US 3957927 A [0007]
- DE 2451802 [0008]
- DE 2622569 [0008]
- US 4193805 A [0008]
- US 4242138 A [0008]
- JP 51136914 A [0008]
- DE 4128638 [0008]
- EP 2473657 A [0009]
- WO 9312173 A [0012]
- EP 0836634 A [0013]
- WO 9605356 A [0014]
- WO 9426962 A [0015]
- AT 510909 A1 [0016] [0017] [0018]
- AT 510909 [0016]
- EP 1165224 B1 [0022]