

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 487 494**

51 Int. Cl.:

D01F 1/07 (2006.01)

D01F 2/00 (2006.01)

D01F 2/02 (2006.01)

D01F 2/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.07.2010 E 10754846 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.04.2014 EP 2473657**

54 Título: **Fibra de celulosa ignifugada, su uso, así como un procedimiento para su fabricación**

30 Prioridad:

01.09.2009 AT 13712009

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

21.08.2014

73 Titular/es:

**LENZING AG (100.0%)
Werkstrasse 2
4860 Lenzing, AT**

72 Inventor/es:

KRONER, GERT

74 Agente/Representante:

PONTI SALES, Adelaida

ES 2 487 494 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Fibra de celulosa ignifugada, su uso, así como un procedimiento para su fabricación

- 5 **[0001]** El objeto de la presente invención son fibras de celulosa regenerada ignifugadas con propiedades de uso mejoradas para aplicaciones textiles, que resisten por ejemplo también los requisitos de un lavado industrial, su uso para la fabricación de hilos y de estructuras planas, así como un procedimiento para la fabricación de estas fibras.
- 10 Estado de la técnica
- [0002]** Hoy día se conocen como fibras de celulosa regenerada sobre todo fibras según el procedimiento viscoso y se fabrican a nivel mundial para aplicaciones estándar en el área textil y de telas no tejidas con un título de fibra individual entre 0,8 y 16 dtex. Para el equipamiento de propiedades ignífugas de fibras de viscosa se describen en la bibliografía las sustancias químicas más diversas. Sobre todo, se usan sustancias ignífugas basadas en halógenos, silicio y fósforo.
- 15 **[0003]** En el documento US2678330 está descrito para este fin el uso de un bis(2,3-dicloropropil)clorofosfonato. La publicación GB 1158231 menciona el uso de un tris(1-bromo-3-cloro-2-propil)fosfato. El documento FR2138400 describe el uso de polibromobenzenos líquidos y de forma especialmente preferible de hexabromobenceno. Puesto que las sustancias ignífugas líquidas sólo se incorporan en la estructura de la fibra pero no establecen ningún enlace con el componente de celulosa, la migración de estas sustancias químicas de esta fibra es claramente mayor que en el caso de sustancias sólidas. Sobre todo después de secados repetidos a temperaturas elevadas (p.ej. en el secador de túnel) puede quedar claramente reducida la propiedad ignífuga de la fibra.
- 20 **[0004]** También el documento soviético SU661047 describe el uso de compuestos halogenados, como p.ej. hexaclorociclohexano, benzenos halogenados y tris(dibromo-propil)fosfato. El uso de sustancias ignífugas que contienen halógeno se redujo fuertemente en los últimos años debido a preocupaciones relacionadas con el medio ambiente y tampoco representa una solución sostenible para desarrollos futuros. El tris(dibromo-propil)fosfato incluso está registrado en la asociación Oeko-Tex® como sustancia ignífuga prohibida.
- 30 **[0005]** Las fibras de viscosa, cuyo efecto ignífugo está basado en el uso de silicatos, que están descritas p.ej. en las patentes WO9313249 o CN1847476 son ecológicamente inofensivas, pero están lejos de cumplir los requisitos de la industria textil moderna respecto a las propiedades mecánicas de la fibra y la resistencia al lavado. Según el estado actual de los conocimientos, sólo las sustancias ignífugas sólidas, que contienen fósforo, completamente insolubles en agua, que no contienen halógenos, pueden cumplir los requisitos deseados en cuanto a la ecología, el comportamiento ignífugo, los datos textiles y otras propiedades de uso.
- 40 **[0006]** La patente EP0836634 describe una fibra regenerada ignifugada, que fue fabricada según el proceso de lyocell y que teóricamente debería cumplir los requisitos arriba indicados. No obstante, la fabricación del compuesto de fósforo allí usado no es posible a escala industrial, por lo que es demasiado caro, de modo que esta fibra no representa ninguna alternativa para la práctica.
- 45 **[0007]** La fabricación de fibras de viscosa ignifugadas basadas en la incorporación de un pigmento que contiene fósforo en un procedimiento viscoso estándar también está descrita en las patentes chinas CN101215726, CN101037812 y CN1904156. No obstante, las fibras descritas en estas patentes no cumplen los requisitos estrictos de la industria textil moderna y sus clientes, como se mostrará más adelante con ayuda de ensayos (tabla 1).
- 50 **[0008]** Las patentes DE4128638A1 o DE102004059221A1 describen dispersiones de sustancias ignífugas basadas en un 2,2'-oxybis[5,5-dimetil-1,3,2-dioxafosforinan]2,2'-disulfuro usándose distintos sistemas de dispersantes y mencionan también el uso de estas dispersiones para el equipamiento de propiedades ignífugas de fibras de viscosa.
- 55 **[0009]** También el documento EP1882760 describe la fabricación de fibras de viscosa ignifugadas usándose dispersiones de sustancias ignífugas basadas en un 2,2'-oxybis[5,5-dimetil-1,3,2-dioxafosforinan]2,2'-disulfuro. Allí se describe como característica importante de la invención que el tamaño de partícula debe ser como máximo de 10 µm y que la masa de hilatura debe depurarse por lo tanto antes de la hilatura mediante filtros con una abertura de malla máxima de 10 µm. No obstante, se ha mostrado que este criterio no basta para fabricar fibras que cumplan los

requisitos aquí descritos. El tamaño de partícula máximo de 10 µm descrito en el documento EP1882760 quizás sea suficiente para filamentos de viscosa, es decir, filamentos sinfín, pero está lejos de cumplir los requisitos de una producción moderna de fibras cortas con finuras de fibras de aprox. 1 a 4 dtex; una fibra de 1,3 dtex tiene un diámetro de aprox. 10 µm.

5

[0010] El documento WO 97/02315 da a conocer tanto la fabricación de fibras ignifugadas según el procedimiento viscoso (ejemplo 2) como según el procedimiento Lyocell (ejemplos 3 y 4). Mientras que se indican contenidos de fósforo y módulos Bisfa para las fibras de Lyocell obtenidas, el documento WO 97/02315 no da a conocer estos valores para las fibras de viscosa.

10

[0011] Si bien el documento DE 2532521 da a conocer la fabricación de fibras ignifugadas según el procedimiento viscoso con distintos aditivos ignífugos, no indica las propiedades mecánicas de las fibras obtenidas. El documento US 5,766,746 da a conocer la fabricación de telas no tejidas ignifugadas de fibras de viscosa ignifugadas. En los ejemplos se usa una fibra de viscosa ignifugada con un módulo en mojado de 3 cN/tex. Para la fabricación de esta fibra, el documento US 5,766,746 remite al documento DE 2532521. No obstante, la combinación no dice nada acerca de qué compuesto ignífugo se ha usado realmente, ni tampoco indica el contenido de fósforo alcanzado en la fibra acabada.

15

[0012] Las fibras de viscosa estándar se usan hoy día masivamente para textiles de moda ligeros. La resistencia reducida, sobre todo en el estado mojado, la extensión elevada y el encogimiento de superficie elevado suponen no obstante restricciones para el uso de fibras de viscosa. Estas propiedades textiles no permiten por ejemplo un uso en segmentos que requieren un lavado frecuente de los textiles (en particular en lavados industriales). Una medida para la aptitud para el lavado es el encogimiento de la superficie. Para poder determinar fácilmente el encogimiento de la superficie desde el punto de vista cuantitativo, se usa su relación con el módulo en mojado, medido según las normas de la BISFA y denominado por lo tanto en lo sucesivo brevemente módulo en mojado BISFA (BISFA, Testing methods viscose, modal, lyocell and acetate staple fibres and tows, edición de 2004).

20

25

[0013] La relación entre el encogimiento de la superficie (después del lavado) y el módulo en mojado BISFA se conoce ya desde los años 70 del siglo pasado para las fibras de viscosa (Szegö, L., Faserforsch. Text. Techn.; 21 (10), 1970). En caso de un módulo en mojado BISFA de 2, puede partirse de un encogimiento en el lavado entre el 15 y el 20 %; en caso de un módulo en mojado BISFA de 5, el encogimiento se reduce ya a entre el 4 y el 7 % (véase la Figura 1).

30

[0014] Todas las fibras descritas del estado de la técnica o que pueden adquirirse comercialmente, se fabrican mediante procedimientos viscosos estándar. Si bien muestran datos mecánicos de las fibras comparativamente buenos para fibras de viscosa ignifugadas, ya que los contenidos de fósforo son muy bajos, unos estudios con las sustancias ignífugas más diversas basadas en fósforo han mostrado, no obstante, que no se consigue un efecto ignífugo suficiente hasta a partir de un contenido de fósforo superior al 2,8 %. La capacidad ignífuga está correlacionada muy bien con el contenido de sustancias ignífugas calculado para fósforo puro.

35

40

[0015] No obstante, pudo detectarse que por ejemplo la incorporación de grandes cantidades (entre el 15 y el 25 %) de un pigmento ignífugo conduce a otro empeoramiento de los parámetros textiles de la fibra de viscosa. Por lo tanto, las restricciones de los campos de aplicación ya mencionadas para las fibras de viscosa estándar son aún más válidas para fibras de viscosa ignifugadas.

45

[0016] Esto es aún más lamentable si se tiene en cuenta que las fibras ignifugadas podrían usarse de forma especialmente ventajosa en productos que también están expuestos a cargas mecánicas fuertes, por ejemplo en ropa de trabajo para actividades especialmente peligrosas, como en el cuerpo de bomberos, talleres de fundición, el ejército, la industria petrolera y química. Para los productos de este tipo se usan habitualmente ya fibras sintéticas de alta calidad como poliamidas (aromáticas), aramidas, poliimididas y similares. Estas fibras presentan, no obstante, un confort reducido al llevarlas, puesto que no son capaces de absorber humedad en un grado suficiente. Por lo tanto, sería deseable una mezcla de estas fibras con fibras de celulosa, que complementan el espectro de propiedades añadiendo un mayor confort al llevarlas, sin empeorar demasiado las propiedades restantes.

50

[0017] En resumen, el estado de la técnica por lo tanto solo da a conocer fibras ignifugadas, que o bien se han fabricado con sustancias químicas ecológicamente críticas, que no presentan una resistencia, módulos en mojado BISFA y propiedades de uso de textiles suficientes, que no pueden usarse para fines textiles por su forma de fabricación o que no pueden fabricarse a escala industrial. Más concretamente, algunas publicaciones no dan a conocer más que la intención de los autores de fabricar fibra de celulosa (también) ignifugadas.

55

Objetivo

[0018] En vista de este estado de la técnica, se presentaba el objetivo de poner a disposición una fibra de celulosa ignifugada que cumpla los requisitos actualmente válido de un proceso de fabricación económica y ecológicamente sostenible, así como los requisitos mecánicos más estrictos de los textiles, como se presentan por ejemplo en un lavado industrial de las prendas de ropa fabricadas a partir de las mismas.

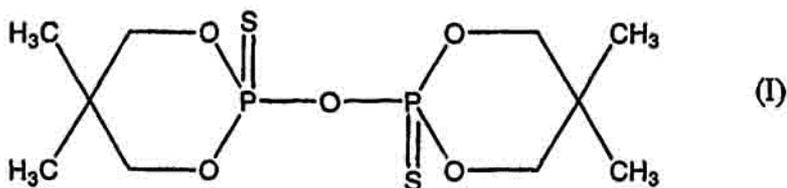
[0019] Los requisitos de una fibra ignifugada para aplicaciones textiles modernas pueden describirse de una forma cercana a la práctica mediante el producto del contenido de fósforo (corresponde a la capacidad ignífuga) y el módulo en mojado medido según la norma de la BISFA (correlacionado con el encogimiento de la superficie). El producto del contenido de fósforo y el módulo en mojado BISFA debe indicarse por lo tanto en lo sucesivo como "valor útil".

[0020] Además, existía el objetivo de poner a disposición un procedimiento de fabricación adecuado para estas fibras.

[0021] Sorprendentemente, este objetivo se pudo conseguir mediante una fibra de celulosa regenerada ignifugada para aplicaciones textiles, que contiene como sustancia ignífuga un compuesto de fósforo incorporado en la hilatura, en forma de partículas, preferiblemente un compuesto de organofósforo y que presenta un valor útil entre 10 y 35 y se ha fabricado según un procedimiento viscoso. Una fibra de este tipo pudo fabricarse por primera vez mediante un proceso viscoso modificado según la invención.

[0022] Esta sustancia ignífuga tiene preferiblemente una distribución de los tamaños de partículas con x_{50} inferior a 1,0 μm y x_{99} inferior a 5,0 μm .

[0023] Como compuesto de organofósforo se usa preferiblemente 2,2'-oxybis[5,5-dimetil-1,3,2-dioxafosforinan]2,2'-disulfuro (fórmula I). Esta sustancia puede obtenerse en cantidades suficientes, entre otros, con los nombres comerciales Exolit y Sandoflam y no se elimina de las fibras lavando ni durante el procedimiento de fabricación ni en la aplicación posterior:



[0024] La fibra según la invención contiene en una forma de realización preferible al menos el 2,8 %, preferiblemente entre el 3,2 % y el 6,0 %, de forma especialmente preferible entre el 3,5 % y el 6,0 % de fósforo, respectivamente referido a celulosa. Unos contenidos de fósforo inferiores al 2,8 % no conducen a un efecto ignífugo suficiente. Unos contenidos de fósforo superiores al 6 % empeoran las propiedades mecánicas de las fibras además de que ya no son económicos:

Es especialmente adecuada una fibra ignifugada según la invención que presenta en el estado mojado un módulo en mojado BISFA B_m superior o igual a $0,5 \cdot (\sqrt{T}) \cdot 10/T$ con una extensión del 5 %. T es el título de una fibra individual, expresado en dtex; el B_m se indica en cN/tex. La fibra según la invención se presenta preferiblemente como fibra corta, es decir, se corta en el transcurso del procedimiento de fabricación a una longitud uniforme. Las longitudes de corte habituales para fibras cortas para el campo textil están situadas entre aprox. 20 y 150 mm. Es una longitud uniforme de este tipo de todas las fibras la que permite un procesamiento sin problemas en las máquinas de alta productividad hoy día habituales en la cadena textil.

[0025] Objeto de la presente invención es el uso de la fibra según la invención para la fabricación de un hilo. Un hilo de este tipo se caracteriza en comparación con los hilos de fibras que estaban disponibles hasta ahora por una resistencia claramente más elevada. Para presentar las propiedades adecuadas para el fin de aplicación respectivamente previsto, un hilo según la invención de este tipo puede contener además de las fibras según la

invención también fibras de otro origen, por ejemplo lana, lana ignifugada, para-aramidas y meta-aramidas, polibenzimidazol (PBI), p-fenil-2,6-benzobisoxazol (PBO), poliimida (P84®), poliamidimida (Kermel®), modacrilo, poliamidas, poliamidas ignifugadas, fibras acrílicas ignifugadas, fibras de melamina, poliésteres, poliésteres ignifugados, polifenilensulfuro (PPS), politetrafluoretileno (PTFE), fibras de vidrio, algodón, seda, fibras de carbono, 5 fibras de poliacrilonitrilo oxidadas, térmicamente estabilizadas (PANOX®) y fibras eléctricamente conductoras, así como mezclas de estas fibras.

[0026] Otro objeto de la presente invención es el uso de la fibra según la invención para la fabricación de una estructura plana textil. Además de las fibras según la invención, esta estructura plana también puede contener otras 10 fibras, por ejemplo y en particular lana, lana ignifugada, para-aramidas y meta-aramidas, polibenzimidazol (PBI), p-fenil-2,6-benzobisoxazol (PBO), poliimida (P84®), poliamidimida (Kermel®), modacrilo, poliamidas, poliamidas ignifugadas, fibras acrílicas ignifugadas, fibras de melamina, poliésteres, poliésteres ignifugados, polifenilensulfuro (PPS), politetrafluoretileno (PTFE), fibras de vidrio, algodón, seda, fibras de carbono, fibras de poliacrilonitrilo oxidadas, térmicamente estabilizadas (PANOX®) y fibras eléctricamente conductoras, así como mezclas de estas 15 fibras.

[0027] La estructura plana es preferiblemente un tejido, un tricotado o un género de punto, aunque en principio también puede ser una tela no tejida. También para telas no tejidas de alta calidad es de importancia decisiva el uso de fibras con un módulo en mojado BISFA elevado y una gran resistencia. En el caso de un tejido o 20 un género de punto, la mezcla de las fibras según la invención con las otras fibras es posible mediante la mezcla antes de la fabricación del hilo, la llamada mezcla íntima, o es posible mediante el uso común de hilos respectivamente puros de los distintos tipos de fibra al tejer, tricotar o hacer punto.

[0028] La fibra según la invención puede fabricarse mediante un proceso viscoso modificado según la 25 invención, que también es objeto de la presente invención. Los procesos viscosos para fibras cortas y filamentos sinfín se conocen en principio desde hace muchos años y están descritos por ejemplo detalladamente en K. Götze, Chemiefasern nach dem Viskoseverfahren, 1967. No obstante, hay muchos parámetros que influyen considerablemente en las propiedades textiles de las fibras y de los filamentos obtenidos en los mismos. Además, se especifican límites para muchas magnitudes de influencia mediante la concepción de las instalaciones de producción 30 existentes, que por razones técnicas o económicas no deben rebasarse, de modo que en muchos casos no son posibles variaciones libremente elegidas de los parámetros, por lo que el experto no vería ningún motivo para hacerlo.

[0029] Se ha mostrado que para la fabricación de las fibras según la invención las condiciones ideales son 35 una concentración de celulosa entre el 4 y el 7 % al usarse una celulosa con un contenido de R18 entre el 93 y el 98 % y una relación de alcalinidad (=concentración de celulosa/concentración de hidróxido de sodio, respectivamente en g/l) de 0,7 a 1,5. No obstante, deben adaptarse correspondientemente los parámetros de hilatura debido a la adición del pigmento FR ignífugo.

40 **[0030]** Por lo tanto, también es objeto de la invención un procedimiento para la fabricación de una fibra de celulosa regenerada ignifugada para aplicaciones textiles mediante la hilatura de una viscosa con un contenido entre el 4 y el 7 % de celulosa, entre el 5 y el 10 % de NaOH, entre el 36 y el 42 % (referido a celulosa) de sulfuro de carbono, así como entre el 1 y el 5 % (referido a celulosa) de un agente modificador en un baño de coagulación, devanado de los hilos coagulados, usándose una viscosa, cuyo valor gamma de hilatura está situado entre 50 y 68, 45 preferiblemente entre 55 y 58, y cuya

[0031] viscosidad de hilatura está situada entre 50 a 120 segundos de caída de bola y estando situada la temperatura del baño de coagulación entre 34 y 48°C,

50 a. estando situada la relación de alcalinidad (=concentración de celulosa/contenido de álcalis) de la viscosa lista para hilar entre 0,7 y 1,5,

b. usándose las siguientes concentraciones de baño de coagulación:

55

- H₂SO₄ 68 - 90 g/l
- Na₂SO₄ 90 - 160 g/l
- ZnSO₄ 30 - 65 g/l

c. realizándose el devanado final del baño de coagulación con una velocidad entre 15 y 60 m/min y

d. incorporándose en hilatura como sustancia ignífuga un compuesto de organofósforo en forma de

pigmento en forma de una dispersión de pigmentos.

[0032] Recomendablemente se usa una viscosa a la que no se añade el agente modificador hasta poco antes de la hilatura de la viscosa.

5

[0033] Las medidas propuestas según la invención de respetar una madurez de hilatura determinada, para la que es característico el valor gamma de hilatura, de respetar una viscosidad determinada, para la que son característicos los valores de caída de bola y de respetar determinadas condiciones en el baño de coagulación, conducen juntas a las propiedades deseadas de las fibras. Por valor gamma de hilatura se entiende la parte de moléculas de sulfuro de carbono ligadas a 100 moléculas de celulosa. El valor gamma de hilatura se determina según el borrador de la hoja informativa de Zellcheming de R. Stahn [1958] o según la hoja informativa III/F2. Por caída de bola se entiende la viscosidad determinada según el método de la caída de bola; se indica en segundos de caída de bola. La determinación se indica en K. Götze, Chemiefasern [1951], página 175.

15 **[0034]** El compuesto de fósforo ignífugo, que se fabrica como pigmento, se añade según la invención en forma de una dispersión de pigmentos a la solución de hilatura. Se incorpora en la hilatura una cantidad tal de la sustancia ignífuga que la fibra acabada contenga al menos el 2,6 %, preferiblemente entre el 3,2 % y el 6,0 %, de forma especialmente preferible entre el 3,5 % y el 6 % de fósforo referido a celulosa.

20 **[0035]** Como ya se ha explicado anteriormente, un compuesto de organofósforo ignífugo especialmente idóneo para los fines de la presente invención es 2,2'-oxybis[5,5-dimetil-1,3,2-dioxafosforinan]2,2'-disulfuro.

[0036] En particular, también la calidad de la dispersión de pigmentos influye sustancialmente en las propiedades de las fibras. Esta depende del tamaño de partículas medio y máximo de las pigmentos, de la concentración de la dispersión en el uso, es decir, al añadirla a la solución de hilatura de viscosa, así como del tipo y de las cantidades de los agentes dispersantes.

[0037] A diferencia del tamaño de partícula más grandes posible descrito en la patente EP1882760 de 10 μm se ha encontrado ahora que es necesario un tamaño de partícula medio (x_{50}) inferior a 1 μm y un tamaño de partícula máximo (x_{99}) inferior a 5 μm . La Figura 2 muestra una distribución de tamaños de una dispersión de pigmentos aún adecuada.

[0038] Preferiblemente; la dispersión de pigmentos debería contener entre el 10 y el 50 % de la sustancia ignífuga.

35

[0039] En la mayoría de los documentos respecto al estado de la técnica no se describe la influencia del agente dispersante todo lo detallado que se merecería. Muchas sustancias químicas que ofrecen una dispersión de sustancias ignífugas perfectamente estabilizada, influyen por lo contrario negativamente en el proceso de hilatura, puesto que a pesar de tener un efecto modificador en el hilo de viscosa, no influyen positivamente en la resistencia de la fibra a diferencia de los agentes modificadores usados. Han resultado ser unos dispersantes ideales para la dispersión de sustancias ignífugas para la fabricación de las fibras según la invención, que no influyen negativamente en la estabilidad de las fibras, en particular las que se han elegido del grupo que contiene policarboxilatos modificados, poliésteres hidrosolubles, fosfatos de éter alquílico, nonilfenoletoxilatos cerrados en los grupos terminales, ésteres alcoxicos de aceite de ricino y éteres poliglicólicos de alcohol carboximetilados. La dispersión de pigmentos debería contener preferiblemente entre el 1,5 y el 13 % de agente dispersante.

[0040] A continuación, la invención se explicará con ayuda de ejemplos. Han de entenderse como formas de realización posibles de la invención. De ningún modo, la invención queda restringida al alcance de estos ejemplos.

50 **Ejemplos:**

Ejemplo 1:

[0041] 6 partes en peso de 2,2'-oxybis[5,5-dimetil-1,3,2-dioxafosforinan]2,2'-disulfuro, 6 partes en peso de agua y 0,55 partes en peso de éster del ácido fosfórico de éter alquilpoliglicólico se homogeneizan mediante un disolvedor y se muelan en un molino de bolas con agitador (Drais, tipo Perl Mill PML-V/H) con cuerpos de molienda de óxido de circonio a una temperatura de 40-55°C, hasta que la dispersión acabada presente un $x_{99} < 1,50 \mu\text{m}$. Una celulosa de haya (R18 = 97,5 %) se alcaliniza removiendo con lejía mezclada, que contenía 240 g/l de NaOH a 35° y se separa por presión obteniéndose una tela no tejida de celulosa alcalina. La tela no tejida de celulosa

alcalina fue deshilachada, madurada y sulfidizada. El xantogenato fue disuelto con una sosa cáustica diluida para obtener una viscosa con el 5,6 % de celulosa, el 6,8 % de NaOH y el 39 % de CS₂ referidos a celulosa. La viscosa fue filtrada 4 veces y aireada. A la viscosa se añadieron 1 h antes de la hilatura el 3 % de amina etoxilada referido a celulosa, un agente modificador que provoca una estructura envolvente. La viscosa fue madurada posteriormente hasta un valor gamma de hilatura de 57. La viscosidad durante la hilatura era de 80 segundos de caída de bola. La dispersión de sustancias ignífugas acabada se añadió a esta viscosa lista para hilar. Las toberas usadas presentan un diámetro del agujero de tobera de 60 µm. El baño de coagulación contiene 72 g/l de ácido sulfúrico, 120 g/l de sulfato sódico y 60 g/l de sulfato de cinc.

La temperatura del baño de coagulación era de 38°C. La madeja de hilo plástica coagulada y parcialmente regenerada de color amarillo pálido pasó por un cristalero (G 1) a un segundo baño, cuya temperatura era de 95°C y fue estirado allí entre G 1 y un segundo cristalero (G 2) un 120%. El devanado final era de 42 m/min. El cable de hilatura fue cortado en fibras cortas de una longitud de 40 mm, que fueron completamente regeneradas en ácido sulfúrico diluido, lavadas a continuación con agua caliente hasta quedar libres de ácido, desulfuradas con sosa cáustica diluida, lavadas nuevamente, blanqueadas con solución diluida de hipoclorito sódico, lavadas nuevamente, avivadas, separadas a presión y secadas.

Ejemplo 2

[0042] 6 partes en peso de 2,2'-oxybis[5,5-dimetil-1,3,2-dioxafosforinan]2,2'-disulfuro, 6 partes en peso de agua y 0,63 partes en peso de éter poliglicólico de alcohol carboximetilado se procesan de forma análoga al ejemplo 1 para obtener una viscosa lista para hilar (composición: el 5,9 % de celulosa, el 6,7 % de NaOH, el 41 % de CS₂ referido a celulosa, el 3,5 % de amina etoxilada referida a celulosa) y se hiló en un baño de coagulación acuoso. Las toberas usadas tienen un diámetro del agujero de tobera de 50 µm. El baño de coagulación contiene 74 g/l de ácido sulfúrico, 132 g/l de sulfato sódico y 65 g/l de sulfato de cinc.

Ejemplo 3

[0043] 6 partes en peso de 2,2'-oxybis[5,5-dimetil-1,3,2-dioxafosforinan]2,2'-disulfuro, 6 partes en peso de agua y 1,1 partes en peso de ácido ftálico etoxilado se procesan de forma análoga al ejemplo 1 para obtener una viscosa lista para hilar (composición: el 5,8 % de celulosa, el 6,5 % de NaOH, el 40 % de CS₂ referido a celulosa, como agente modificador una mezcla del 2 % de DMA + 1 % de PEG 2000, respectivamente referidos a celulosa) y se hiló en un baño de coagulación acuoso. Las toberas usadas tienen un diámetro del agujero de tobera de 50 µm. El baño de coagulación contiene 73 g/l de ácido sulfúrico, 120 g/l de sulfato sódico y 58 g/l de sulfato de cinc.

Ejemplo 4 (ejemplo de comparación)

[0044] Se fabricó una fibra según la exposición del documento CN 101037812. Puesto que en esta publicación no se hacen indicaciones acerca del módulo en mojado, se eligieron las condiciones del ejemplo allí expuesto con la mayor resistencia en húmedo (ejemplo 2, 1,52 cN/tex) de la fibra obtenida y se ajustaron correspondientemente las siguientes condiciones del procedimiento: el 8,86 % de celulosa, el 6,24 % de NaOH, el 31 % de CS₂ referido a celulosa. No se añadió ningún agente modificador. La viscosa se hiló con una viscosidad de 42 segundos de caída de bola. No se pudieron comprender los elevados contenidos de fósforo indicados en esta publicación. Para llegar a resistencias aceptables, se realizaron en las condiciones indicadas varios ensayos de optimización con distintos contenidos de sustancias ignífugas. Las propiedades indicadas no se pudieron conseguir hasta reducir el contenido de fósforo al 2,1 % en peso referido a celulosa. Las toberas usadas presentan un diámetro del agujero de tobera de 60 µm. El baño de coagulación contiene 115 g/l de ácido sulfúrico, 330 g/l de sulfato sódico y 45 g/l de sulfato de cinc.

Ejemplo 5 (ejemplo de comparación):

[0045] Se fabricó una fibra según la exposición del documento CN 1904156, ajustándose las condiciones del procedimiento concretamente recomendadas allí:

El 8,9 % de celulosa, el 5,2 % de NaOH, el 33 % de CS₂ referido a celulosa. No se añadió ningún agente modificador. La viscosa se hiló con una viscosidad de 55 segundos de caída de bola.

Tampoco se pudieron comprender los elevados contenidos de fósforo indicados en esta publicación. Para llegar a

resistencias aceptables, se realizaron en las condiciones indicadas varios ensayos de optimización con distintos contenidos de sustancias ignífugas. También en este ejemplo, las propiedades indicadas no se pudieron conseguir hasta reducir el contenido de fósforo al 2,1 % en peso referido a celulosa.

Las toberas usadas presentan un diámetro del agujero de tobera de 60 µm. El baño de coagulación contiene 115 g/l de ácido sulfúrico, 350 g/l de sulfato sódico y 11 g/l de sulfato de cinc. La temperatura del baño de coagulación era de 49°C.

Tabla 1: Datos de las fibras:

Fibra	Título [dtex]	Resistencia en estado condicionado [cN/tex]	Extensión fibra [%]	Módulo en mojado BISFA [cN/tex]	Contenido de fósforo [%]	Valor útil
Ejemplo 1	1,7	28,7	13,3	5,2	3,5	18,2
Ejemplo 2	1,7	28,8	14,1	5,3	3,5	18,6
Ejemplo 3	1,7	27,3	13,5	5,1	3,5	17,9
Ejemplo 4 (comparación)	2,2	18,3	20,2	2,0	2,1	4,2
Ejemplo 5 (comparación)	2,4	18,5	19,3	1,8	2,1	3,8

10

[0046] La comparación de las propiedades de fibras muestra claramente que las fibras de viscosa ignifugadas que se fabricaron según las condiciones de viscosa estándar según los ejemplo 4 o 5 presentaron valores útiles claramente peores que las que se fabricaron según la invención.

REIVINDICACIONES

1. Fibra de celulosa regenerada ignifugada para aplicaciones textiles, **caracterizada porque** contiene como sustancia ignífuga un compuesto de fósforo incorporado en hilatura, en forma de partícula y presenta un valor útil – definido como producto del contenido e fósforo y del módulo en mojado, midiéndose el módulo en mojado según la norma BISFA (BISFA, Testing methods viscose, modal, lyocell and acetate staple fibres and tows, edición de 2004).entre 10 y 35 y porque fue fabricada según un procedimiento viscoso.
2. Fibra ignifugada según la reivindicación 1, que contiene al menos el 2,8 %, preferiblemente entre el 3,2 % y el 6,0 %, de forma especialmente preferible entre el 3,5 % y el 6,0 % de fósforo referido a celulosa.
3. Fibra ignifugada según la reivindicación 1 ó 2, siendo el compuesto de fósforo 2,2'-oxybis[5,5-dimetil-1,3,2-dioxafosforinan]2,2'-disulfuro (I).
4. Fibra ignifugada según al menos las reivindicaciones 1 a 3, que presenta un módulo en mojado BISFA ($B_m \geq 0,5 \cdot (\sqrt{T}) \cdot 10/T$ con una extensión del 5 % en el estado mojado.
5. Fibra ignifugada según las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada porque** la sustancia ignífuga presenta una distribución de los tamaños de partículas con x_{50} inferior a 1,0 μm y x_{99} inferior a 5,0 μm .
6. Fibra ignifugada según las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada porque** la dispersión de sustancias ignífugas contiene un agente dispersante elegido entre el grupo que contiene policarboxilatos modificados, poliésteres hidrosolubles, fosfatos de éter alquílico, nonilfenoletoxilatos cerrados en los grupos terminales, ésteres alcoxílicos de aceite de ricino y éteres poliglicólicos de alcohol carboximetilados.
7. Uso de las fibras según las reivindicaciones 1 a 6 para la fabricación de un hilo.
8. Uso de las fibras según las reivindicaciones 1 a 6 para la fabricación de una estructura plana textil.
9. Procedimiento para la fabricación de una fibra de celulosa regenerada ignifugada para aplicaciones textiles mediante la hilatura de una viscosa con un contenido de entre el 4 y el 7 % de celulosa, entre el 5 y el 10 % de NaOH, entre el 36 y el 42 % (referido a celulosa) de sulfuro de carbono, así como entre el 1 y el 5 % (referido a celulosa) de un agente modificador en un baño de coagulación, devanado de los hilos coagulados, usándose una viscosa, cuyo valor gamma de hilatura está situado entre 50 y 68, y cuya viscosidad de hilatura está situada entre 50 a 120 segundos de caída de bola y estando situada la temperatura del baño de coagulación entre 34 y 48°C, **caracterizado porque**
- la relación de alcalinidad (=concentración de celulosa/contenido de álcalis) de la viscosa lista para hilar está situada entre 0,7 y 1,5,
 - se usan las siguientes concentraciones de baño de coagulación:
 - H_2SO_4 68 - 90 g/l
 - Na_2SO_4 90 - 160 g/l
 - ZnSO_4 30 - 65 g/l
 - el devanado final del baño de coagulación se realiza con una velocidad entre 15 y 60 m/min y
 - se incorpora en hilatura como sustancia ignífuga un compuesto de fósforo en forma de pigmento en forma de una dispersión de pigmentos.
10. Procedimiento según la reivindicación 9, incorporándose en hilatura una cantidad tal de la sustancia ignífuga que la fibra acabada contenga al menos el 2,8 %, preferiblemente entre el 3,2 % y el 6,0 %, de forma especialmente preferible entre el 3,5 % y el 6,0 % de fósforo referido a celulosa.
11. Procedimiento según la reivindicación 9, siendo el compuesto de organofósforo 2,2'-oxybis[5,5-dimetil-1,3,2-dioxafosforinan]2,2'-disulfuro (I).
12. Procedimiento según la reivindicación 9, conteniendo la dispersión de pigmentos entre el 10 y el 50 % de la sustancia ignífuga con un tamaño de partícula medio (x_{50}) inferior a 1 μm y un tamaño de partícula máximo (x_{99}) inferior a 5 μm y entre el 1,5 y el 20 % del dispersante.

13. Procedimiento según la reivindicación 12 usándose un dispersante para una dispersión de sustancias ignífugas, elegido entre el grupo que contiene policarboxilatos modificados, poliésteres hidrosolubles, fosfatos de éter alquílico, nonilfenoletoxilatos cerrados en los grupos terminales, ésteres alcoxílicos de aceite de ricino y éteres 5 poliglicólicos de alcohol carboximetilados.

Fig. 1

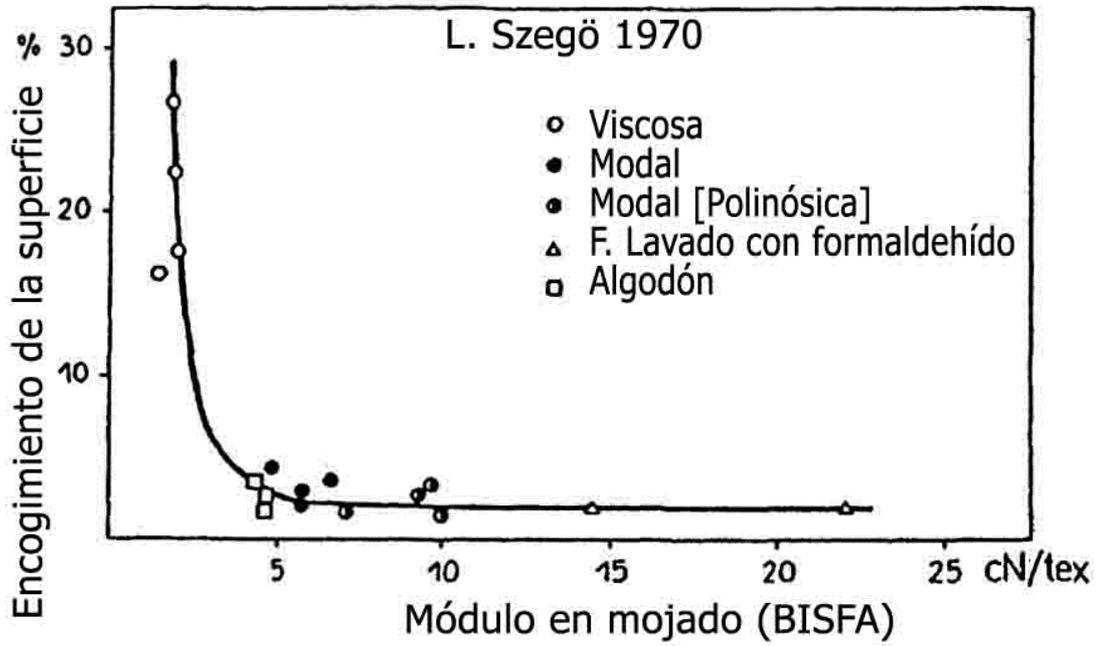


Fig. 2

