



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 149114

**[C] (45) PATENT MEDDELT
15. FEB. 1984**

(51) Int. cl.³ D 06 M 15/66, B 68 G 1/00

(21) Patentsøknad nr. 771077

(22) Inngitt 28.03.77

(24) Løpedag 28.03.77

(41) Alment tilgjengelig fra 30.09.77

(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 07.11.83

(30) Prioritet begjært 29.03.76, USA, nr. 671278

(54) Oppfinnelsens benevnelse Polyesterfiber-fyllmateriale med redusert horisontal brennhastighet.

(71)(73) Søker/Patenthaver E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY,
1007 Market Street,
Wilmington, DE 19898,
USA.

(72) Oppfinner JOHN LAMONTE COOPER,
West Grove, PA,
JAMES ALVIS NEWNAM,
Hockessin, DE,
USA.

(74) Fullmektig Tandbergs Patentkontor A-S, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner USA (US) patent nr. 3658579 (428-292), 4001477
(428-224)

Oppfinnelsen angår et polyesterfiberfyllmateriale med redusert horisontal brennhastighet, omfattende et polyesterfiber-materiale som er forsynt med et herdet polysiloxanovertrekk og/eller er limt med et kunstharpiksbindemiddel.

Polyesterfiberfyllmaterialer brukes på mange områder til plagg og andre artikler, som soveposer, tepper og puter. En særlig brukbar og gunstig form for polyesterfiberfyllmateriale har et belegg av herdet polysiloxan, f.eks. som beskrevet i US patentskrifter nr. 3 271 189 og 3 454 422, fordi visse ønskelige egenskaper, som volumstabilitet og fjærfyllingsevne derved forbedres. De fleste typer polyesterfiberfyllmaterialer har hatt form av stapelfibre, men i det senere er der foreslått tau av kontinuerlige tråder, f.eks. som beskrevet av V. Altvatter i "Chemifasern/ Textil Ind. 23 (februar 1973), 117 - 118. Enkelte polyesterfiberfyllmaterialer brukes som polymerlimt platevatt som beskrevet av P.J. Kline i "Textile Chemist and Colorist", bind 8 (1976), sider 35 - 37. Harpiksbindemidlet sprøytes på blandingen, f.eks. i form av platevatt av stapelfibre og representerer en fordelaktig metode til å øke sammenhengen i platevatten. Denne harpiksbundne polyesterplatevatt, inneholdende relativt små mengder harpiks (generelt mindre enn 20 vekt%), står i motsetning til impregnert fiberplatevatt inneholdende meget mer harpiks, f.eks. for anvendelse som kunstharpiks.

T.J. Swihart og P.E. Campbell har angitt at siliconbeleggene øker antenneligheten for polyester-filamentprodukter i en artikkel med tittel "How Silicones Affect Fabric Flammability" (Hvorledes siliconer innvirker på tekstilers antennelighet) i "Textile Chemist and Colorist", bind 6 (1974) sider 109 - 112. Videre har J.P. Kline angitt at harpiksliming øker polyesterfyllstoffenes antennelighet.

For å forbedre flammebestandigheten for polyesterfiberfyllmaterialer foreslåes i US patentskrift nr. 3 870 590 å belegge eller lime en blanding av 65 - 95% polyester og 5 - 35% ikke-brennbar halogenholdig polymer med en spesiell ikke-brennbar halogenholdig copolymer som inneholder opp til 10% flammedempende halogenholdig synergist. Patentskriftet advarer mot bruk av store mengder halogenholdig polymer i fiberfyllmaterialer, fordi dette gir stort tap av fjæring og en tendens til sammenklemming ved bruk. Det

anføres at selv om kostbare flammesikre fibre derved kan fremstilles, og disse er blitt blandet med antenkelige fibre i forsøk på å fremstille mindre kostbare tekstilprodukter som ikke er antennebare, har gjenstander laget av slike blandinger av polyesterfibre fremdeles uheldige sider som gjør dem uegnede for mange formål hvis innholdet av ikke-brennbare fibre er stort nok til at produktet blir selvslukkende.

Oppgaven som ligger til grunn for oppfinnelsen, er å redusere den horisontale brennhastighet for et polyesterfiberfyllmateriale når det utsettes for en liten flamme (f.eks. fra et lys eller en brennende fyrstikk, slik som gjenstander som soveposer kan utsettes for), uten å miste de ønskede egenskaper som innføres med polysiloxanbelegget og/eller harpiksbindemidlet.

Denne oppgave løses i henhold til oppfinnelsen ved at det med herdet polysiloxan og/eller kunstharpiksbindemiddel forsynte polyesterfiberfyllmateriale tilveiebringes som en blanding av 80 - 98 vekt% av polyesterfibermaterialet og 2 - 20 vekt% av et organisk fibermateriale som bibeholder sin fysikalske integritet når det utsettes for flammen fra en brennende fyrstikk.

Det var overraskende å finne at det kunne oppnåes en betydelig reduksjon av den horisontale brennhastighet for polysiloxanbelagte og/eller harpikslimte polyesterfiberfyllmaterialer uten vesentlig tap av ønskede egenskaper ved å innføre relativt små mengder av visse andre fibermaterialer eller filamentmaterialer, fordi vanligvis har tilsetning av små mengder flammeresistente fibre til platevatt av polyesterstapel-fibre (som ikke er belagt med silicon eller limt med harpiks) øket massens horisontale brennhastighet.

Polyesteren kan være en hvilken som helst egnet polyester for fremstilling av tekstilfibre, men er fortrinnsvis en tereftalat-polyester som polyethylentereftalat eller poly(hexahydro-p-xylylen-tereftalat) eller en tereftalatcopolyester hvor minst 85 mol% av esterene er ethylentereftalat eller hexahydro-p-xylylen-tereftalatenheter. Polyesterfiberfyllmaterialet fremstilles på kjent måte og kan foreligge som stapelfibre, som for tiden er mest vanlig, eller som et tau av kontinuerlige tråder. Slike tau inneholder vanligvis et stort antall enkelttråder hvor enkeltfilamentene har en denier på 100.000 eller mer, idet man

forstår at foreliggende oppfinnelse bare angår polyesterfiberfyllmaterialer og ikke blandgarn.

Egnede polysiloxansammensetninger for bruk ved fremstilling av polyesterfiberfyllmaterialer belagt med herdet polysiloxan er f.eks. slike som er beskrevet i US patentskrifter nr. 3.454.422 og 3.271.189, som det er henvist til tidligere. Enkelte egnede harpiksbindemidler er nevnt av P.J. Kline i US patentskrifter nr. 3.402.070 og 3.660.222 og i eksemplene. Det finnes endel handelsprodukter som er spesielt egnede for formålet.

Mengden av herdet polysiloxan og/eller harpiksbindemiddel vil variere avhengig av bruksområdet. F.eks. kan mengden av herdet polysiloxan på polyesterfiberfyllmaterialet være mellom 0,01 og 5 vekt%, idet den fortrinnsvis er fra 0,1 til 1,5 vekt% regnet på basis av fiberfyllmaterialet.

Mengden av harpiksbindemiddel (etter herdning) kan variere opp til 20 vekt% og er generelt fra 5 til 20 vekt%, fortrinnsvis fra 10 til 15 vekt% basert på vekten av fiberfyllmaterialet. Polysiloxanet og harpiksen kan påføres ved sprøyting i form av en emulsjon, etterfulgt av herdning, og kan påføres blandingene, men det foretrekkes generelt å tilføre polysiloxanet til polyesteren før blanding med det annet materiale.

Det organiske trådmateriale som blandes med det belagte og/eller limte polyesterfyllmateriale omfatter slike organiske filamenter som beholder sin fysiske integritet, dvs. som f.eks. ikke smelter, fordamper, krymper kraftig eller brenner eller forkulles når de utsettes for en liten flamme, f.eks. en brennende fyrstikk påsatt en løs masse av fibre i et askebeger. Som egnede materialer kan nevnes poly(p-fenylentereftalamid), som foretrekkes, flammedempende rayon, novolak-harpikser, poly(benzimidazol), bomull og poly(m-fenylenisofthalamid). Om ønsket kan to eller flere typer finnes i samme blanding, og en blanding av poly(p-fenylentereftalamid) og poly(m-fenylenisofthalamid) har gitt et særlig godt resultat. Noen av disse stoffer rapporteres å ha en høy motstandsevne mot antennelse, men dette er ikke det avgjørende kriterium. Ikke-antennelige halogenholdige polymerer som beskrevet i US patentskrift nr. 3.870.590 mister sin fysiske styrke ved smeltning eller krympning når de utsettes

for en liten flamme, og er derfor uegnede. På den annen side er bomulls fibre egnede til tross for det faktum at de brenner, fordi bomull danner en restaske som beholder sin fysiske styrke. I motsetning til dette vil ull krølle seg opp og ikke beholde den fysiske styrke. Det er mulig å prøve trådmaterialer empirisk, f.eks. ved å studere virkningen av en liten flamme på den fysiske integritet og styrke av en løs ball av fibrene, for der- ved å få et inntrykk av deres brukbarhet, og det er også mulig å prøve flammehastigheten for blandinger som beskrevet senere.

Matter, vatterte tekstiler, plagg og andre gjenstander kan lages på kjent måte, f.eks. som beskrevet i US patentskrift nr. 3.454.422.

Mengden av organisk trådmateriale i blandingen vil variere mellom 2 og 20 vekt%, og er fortrinnsvis 5 - 15 vekt%, eller helst 10 vekt%.

Fortrinnsvis vil de organiske filamenter ha samme form som polyesterfiberfyllmaterialet, dvs. polyesterstapelfibre vil fortrinnsvis blandes med organiske stapelfibre som beholder sin fysiske integritet når de utsettes for flammen fra en brennende fyrstikk, og kontinuerlige filamenttau av polyester blir fortrinnsvis blandet med kontinuerlige filamenter av det organiske trådmateriale.

Antenningssegenskapene for filamentblandinger bestemmes ved å lage en sammensatt struktur som etterligner et fyllmaterialeholdig produkt og utsette den for en liten flamme for måling av den horisontale brennhastighet. Vesentlig redusert brennhastighet betegner redusert brannfare for en person som bruker sovepose eller lignende gjenstand som kan utsettes for en mindre flamme og for en horisontalt fremadskridende flammefront. Det var ikke ventet at slike relativt små mengder av de organiske fibre som beholder sin fysiske styrke og integritet når de utsettes for en flamme, ville gi den meget eftersøkte reduserte brennhastighet i sammensetninger med belagt polyesterfiberfyllmateriale. Det vil forstås at arten av de øvrige bestanddeler i slike sammensetninger, særlig dekk-tekstiler, har stor betydning.

I de følgende eksempler er alle prosenter på vektbasis,

dersom intet annet er angitt. Den horisontale brennhastighet som beskrives, er målt i henhold til Canvas Products Association International CPAI-75, en brennhastighet-standard-prøve for soveposer.

Eksempel 1

Strukkede hule, krympede stapelfibre av polyetylen-terefthalat, med 4,75 denier pr. filament og forsynt med et belegg av herdet polysiloxan kombineres med andre fibre i mengder som angitt i tabell 1, i porsjoner på ca. 1 kg og blandes for hånd. De føres derefter gjennom en garnetteringsmaskin (1953 Proctor & Schwartz Garnett kardemaskin) for fremstilling av omhyggelig blandet platevatt som krysslegges til platevatt med areal 3 m^2 og vekt ca. 300 g/m^2 .

Denne platevatt oppskjæres i stykker på $30,5 \times 71,2 \text{ cm}$, og det dannes strukturer hvor vatten er anbragt mellom to stykker flammefast nylontekstil ($30,5 \times 71,2 \text{ cm}$) av 70 denier filamentgarn. Disse sammensatte enheter syes sammen med en tråd av spunnet polyester 70/3 (3 tråder som hver har 70 denier, Coates & Clark "Flame Safe"), 4 sting/cm) med låsesting med 6 mm sømklaring på alle fire sider.

De sammensatte prøvestykker sammenpresses i et kammer til halvparten av den opprinnelige høyde i 24 timer. Fem prøvestykker presses i samme kammer samtidig. De sammenpressede prøvestykker legges ut for passiv gjenvinning av tykkelsen minst 1 time før de gjennomgår prøven med hensyn til horisontal brennhastighet.

Brennhastighetsforsøkene utføres i et prøvekammer i en lukket kappe utstyrt med en variabel vifte. Trykket i kappen er 1,65 vanntrykk under atmosfæretrykk. Under antennelse opprettholdes en luftstrøm på 43 m/minutt utenfor prøvekammeret. Etter forsøket påsettes en luftstrøm på 415 m/minutt for å rense kappen for forbrenningsprodukter.,

Det rektangulære prøvekammer er ca. $61 \times 71 \text{ cm}$. Det er 5,1 cm luftmellomrom ved topp og bunn av begge de to metallsider og baksiden. Forplaten er en kvadratisk plate av varmekraftfast glass ($51 \times 51 \text{ cm}$) med et 10 cm gap både nederst og øverst. Toppen er en metallplate.

For antenningsforsøket blir hvert av prøvevattstykkene brettet én gang til stykker 30 x 36 cm og anbragt på en rektangulær stålplate med lignende totaldimensjoner, idet et langsgående parti på 25,4 x 3,8 cm er skåret fra forsiden med lengde 30 cm. Sidekanten og de bakre kanter av prøvestykket sammenpresses til tykkelse 2,5 cm med en stålklemme. Platen med klemme og brettet prøvestykke settes på fire støtteben som muliggjør innsetning av en Bunsen-brenner under midten av det brettede prøvestykkets forkant. En strøm av n-butangass, ublandet med luft, innstilles slik at brenneren avgir en flamme som står 1,9 cm over stålplatens topp og treffer prøvestykket. Flammen opprettholdes i 30 sekunder.

Efter at prøvestykket er antent og har brent 3,8 cm langs sin lengste dimensjon, startes en stoppeklokke. Efter at prøvestykket har brent ytterligere 25,4 cm langs den lange dimensjon, stanses klokken, og den medgåtte tid i sekunder noteres for der ved å beregne den horisontale brennhastighet. Brudd av to bomulls-tråder med påhengte vekter plasert langs prøvestykket 3,8 og 29,2 cm fra forkanten og parallelt med denne angir når stoppeklokken skal settes igang og stanses. Hvis den første tråd ikke er røket efter at all flamme er forsvunnet, ansees prøvestykket som ikke antent, dvs. man får null brenntid og null brennavstand. Hvis den første tråd ryker, men den annen tråd ikke ryker når all flamme er slukket, ansees prøvestykket som selvslukkende, og den tid som går fra den første tråd er røket til siste flamme slukker, noteres og likeledes brennavstanden fra den første tråd mot den annen.

Efter at alle fem prøvestykker i et gitt sett er blitt prøvet, blir produktet av 60 ganger summen av de fem brennavstander dividert med summen av de fem brennsider. Resultatet er den midlere horisontale brennhastighet i cm/minutt for settet av prøvestykker.

Tabell 1 viser art og mengde av de organiske stapelfibre som er benyttet i disse polysiloxanbelagte polyesterblandinger, og de horisontale brennhastigheter for disse prøver, og man ser at brennhastighetene er høyst omkring halvparten av brennhastigheten for den polysiloxanbelagte polyesterkontrollprøve. Man ser at brennhastigheten reduseres ved å tilsette mer av den komponent som finnes i minst mengde. Arten av nylondekk-tekstilet

har imidlertid en begrensende virkning på videre reduksjon av brennhastigheten for blandingene forbi et visst punkt, og det blir da nødvendig å finne et mer flammebestandig dekk-tekstil.

Som for de ovennevnte polysiloxanbelagte polyesterblandinger har man funnet en lignende reduksjon av brennhastigheten for materialer som inneholder andre polysiloxanbelagte polyesterfibre, nemlig fibre av polyhexahydro-p-xylylenterefthalat og en copolyester, og ved å bruke et annet polysiloxanbelegg, og ved å benytte polybenzimidazol som den minste bestanddel. Selv om de fibre som er prøvet i eksempel 1, hadde en mengde herdet polysiloxanbelegg på 0,75 basert på fibervekten, er det blitt testet prøvestykker med andre mengder belegg, hvilket ga en lignende reduksjon av brennhastigheten.

TABELL 1

Prøve - stykke	Minste- komponent	Mengde %	Brennhastighet (cm/min)
Kontroll	-	0	11,4
1	"MPD-I"	10	6,1
2	Bomull	10	5,6
3	"PPD-T"	2	4,8
4	"Novolak	10	4,6
5	"PFR"-rayon	10	4,1
6	"PFR"-rayon	13	3,8
7	PPD-T	10	3,8
8	PPD-T	13	3,3
9	50/50 PPD-T/"PFR"-rayon	13	3,3
10	95/5 MPD-I/PPD-T	10	2,5

NB: MPD-I er poly(m-fenylenisofthalamid). PPD-T er poly(p-fenylentereftalamid).
 "Novolak"-fiberen forhandles under varemerket "Kynol". "PFR" er et flamme-
 dempende rayon.

Eksempel 2

Man gjentar fremgangsmåten fra eksempel 1 og kombinerer de samme mengder PPD-T fra tabell 2 med strukkede, hule, krympede stapelfibre av poly(ethylen-terefthalat), 4,75 denier pr. filament, (uten herdet polysiloxanbelegg), og danner prøvestykker av tverrlagt platevatt med samme dimensjoner som i eksempel 1. Disse prøvestykker sprøytes på begge sider med et acrylharpiks-bindemiddel markedsført under varemerket Rhoplex[®] TR-407 til et opptak av 20% harpiks basert på vekten av den tilsatte harpiks (etter herdning) i forhold til de blandede fibres vekt før sprøyting og herdes i en ovn ved ca. 175°C til konstant vekt. Den horisontale brennhastighet måles som i eksempel 1 og fremgår av tabell 2. Den er sammenlignet med brennhastigheten for en kontrollprøve uten PPD-T og viser en lignende betydelig reduksjon av brennhastigheten når små mengder PPD-T innarbeides i den harpikslimte platevatt.

TABELL 2

<u>PPD-T</u>	<u>Brennhastighet - cm/min</u>
0 Kontroll	10
2	7,3
5	5,9
10	4,8
15	4,6
20	4,1

Eksempel 3

Fremgangsmåten fra eksempel 2 gjentas, bortsett fra at vektmengden "TR-407" acrylharpiks angitt i tabell 3 sprøytes på polyester-stapelfibrene, og at mengden av PPD-T alltid er 10%

TABELL 3

<u>Harpiks %</u>	<u>Brennhastighet - cm/min</u>
0	4,1
5	3,8
10	4,1
20	4,8
40	4,1

Således viser det seg at harpiksbindemiddelmengden ikke i vesentlig grad påvirker den horisontale brennhastighet, forutsatt at PPD-T er tilstede for å redusere antenningeligheten.

149114

10

Eksempel 4

Fremgangsmåten fra eksempel 3 følges, bortsett fra at der brukes 10 % av andre markedsførte harpikser, som angitt i tabell 4. Enkelte resultater er gjennomsnittet av 3 prøver.

TABELL 4

<u>Harpiks</u>		<u>Brennhastighet - cm/min</u>	
		<u>Kontroll</u>	<u>10 % PPD-T</u>
Rhoplex [®] TR-407	acryl-harpiks	10	4,8
Rhoplex [®] HA8	"	7,6	4,3
UCAR [®] 828	vinyl-acryl-harpiks	5,9	4,1
GEON [®] 590 x 4 pvc		4,1	Selvslukkende

Rhoplex[®] TR-407 og "HA8" er selvverrbindende acryl-harpiksemulsjoner (harpiksene skiller seg med hensyn til mykningspunkt, idet "HA8" har en lavere mykningstemperatur), UCAR[®] Latex 828 er en selvverrbindende harpiks, og GEON[®] Latex 590 x 4 er en vanddispersjon av en modifisert, estermynket vinylkloridpolymer. Uttrykket "selvslukkende" angir at alle prøver inneholdende 10% PPD-T og sprøytet med GEON[®] 590 x 4 PVC slukket av seg selv etter begynnende antenning (brant bare gjennomsnittlig 3 cm/min), mens de respektive kontrollprøver brant langsomt og ikke slukket av seg selv.

Det skal bemerkes at en betydelig forbedring ble oppnådd ved tilsetning av 10% PPD-T for alle bindemidler.

Eksempel 5

En markedsført vatt av acrylharpiks-limte, kontinuerlige, kompakte (ikke hule) og krympede 6 denier filamenter av poly(ethylentereftalat), forhandlet under merket "PolarGuard", ble blandet for hånd med 10 vekt% ukrympede kontinuerlige PPD-T-filamenter, og deretter oppkuttet, formet til sammensatt platevatt og prøvet som i eksempel 1. De ble sammenlignet med lignende vattprøver uten PPD-T og oppviste en vesentlig redusert brennhastighet, slik det fremgår av tabell 5.

TABELL 5

<u>Prøve</u>	<u>Brennhastighet - cm/min</u>
Kontroll 0 % PPD-T	9,9
10 % PPD-T	4,8

P a t e n t k r a v

1. Polyesterfiberfyllmateriale med redusert horisontal brennhastighet, omfattende et polyesterfibermateriale som er forsynt med et herdet polysiloxanovertrekk og/eller er limt med et kunstharpiksbindemiddel,
k a r a k t e r i s e r t v e d at det foreligger som en blanding av 80 - 98 vekt% av polyesterfibermaterialet og 2 - 20 vekt% av et organisk fibermateriale som bibeholder sin fysikalske integritet når det utsettes for flammen fra en brennende fyrstikk.
2. Fyllmateriale ifølge krav 1,
k a r a k t e r i s e r t v e d at det organiske fibermateriale er poly(p-fenylentereftalamid).
3. Fyllmateriale ifølge krav 1,
k a r a k t e r i s e r t v e d at det organiske fibermateriale er flammehemmende rayon.
4. Fyllmateriale ifølge krav 1,
k a r a k t e r i s e r t v e d at det organiske fibermateriale er et fenolisk fibermateriale av en novolakharpiks.
5. Fyllmateriale ifølge krav 1,
k a r a k t e r i s e r t v e d at det organiske fibermateriale er poly(m-fenylenisofthalamid).

6. . Fyllmateriale ifølge krav 1,
k a r a k t e r i s e r t v e d at det organiske fibermateri-
ale er polybenzimidazol.

7. Fyllmateriale ifølge krav 1 - 6,
k a r a k t e r i s e r t v e d at polyesterfibermaterialet
og nevnte organiske fibermateriale foreligger i form av en kabel
av kontinuerlige fibre.

8. Fyllmateriale ifølge krav 1 - 6,
k a r a k t e r i s e r t v e d at polyesterfibermaterialet
og nevnte organiske fibermateriale foreligger i form av stapel-
fibre.

9. Fyllmateriale ifølge krav 1 - 8,
k a r a k t e r i s e r t v e d at det organiske fiber-
materiale er bomull.