



DANMARK



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 152580 B

PATENTDIREKTORATET
KØBENHAVN

(21) Patentansøgning nr.: 0668/81

(51) Int.Cl.⁴

C 07 F 11/00

(22) Indleveringsdag: 16 feb 1981

C 07 D 251/52

(24) Løbedag: 19 maj 1980

C 08 K 5/34

(41) Alm. tilgængelig: 16 feb 1981

(44) Fremlagt: 21 mar 1988

(86) International ansøgning nr.: PCT/US80/00601

(86) International indleveringsdag: 19 maj 1980

(85) Videreførelsesdag: 16 feb 1981

(30) Prioritet: 18 jun 1979 US 049256

(71) Ansøger: THE B.F. *GOODRICH COMPANY; Dept. 0015 - WHB-6; 500 South Main Street; Akron; Ohio 44318, US

(72) Opfinder: William Joseph *Kroenke; US

(74) Fuldmægtig: Ingeniørfirmaet Budde, Schou & Co.

(54) Ammelinium-beta-octamolybdat og dets anvendelse som røghæmmende additiv

(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammendrag:

668-81

Ammelinium- β -octamolybdat er et nyt aminmolybdat, der kan anvendes som røghæmmende additiv til vinylchlorid- og vinylidenchloridpolymersammensætninger.

DK 152580 B

0

Opfindelsen angår et hidtil ukendt aminmolybdat, nemlig et ammelinium- β -octamolybdat samt dets anvendelse som røghæmmende additiv til vinylchlorid- og vinylidenchloridpolymere.

5

Aminmolybdater kan fremstilles ved omsætning af en amin med en aminmolybdenforbindelse såsom molybdentrioxid (MoO_3), molybdensyre eller et molybdensalt i et surt vandigt medium, som er gjort surt ved tilsætning af en hensigtsmæssig syre såsom en organisk syre indeholdende 1-12 carbonatomer, f.eks. eddikesyre, propionsyre, benzosyre og lignende, eller en uorganisk syre, f.eks. saltsyre, salpetersyre eller svovlsyre. Den sure blanding koges under tilbagesvaling, fortrinsvis medens den omrøres kontinuerligt, indtil reaktionen er tilendebragt, hvilket sædvanligvis tager fra ca. et kvarter til 4 timer.

15

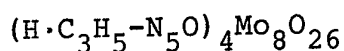
Aminmolybdater kan også fremstilles således som beskrevet i US-patentskrift nr. 4217292, som angår en fremgangsmåde til fremstilling af aminmolybdater, ved at man omsætter til fremstilling af aminmolybdater, ved at man omsætter i det væsentlige støkiometriske mængder molybdentrioxid med en amin i et vandigt medium, som i det væsentlige er frit for syre, og hvori et vandopløseligt ammonium- eller monovalent metal- eller divalent metal- eller trivalent sjældent jordmetalsalt af en uorganisk eller organisk syre er opløst.

25

Det dannede særlige aminmolybdat kan afhænge af, hvilken fremgangsmåde der er benyttet til at lave aminmolybdatet, og af den i reaktionsblandingen tilstedeværende mængde reaktanter såvel som af reaktionsbetingelserne.

30

Ammelinium- β -octamolybdatet ifølge opfindelsen er ejendommeligt ved, at det har formlen



35

og at det ved røntgendiffraktionsanalyse udviser hovedtoppe ved "d"-afstande på henholdsvis 9,90Å, 9,15Å, 5,96Å, 3,62Å,

0

3,47Å, 3,30Å og 3,16Å. Ligesom mange andre aminmolybdat-ter, fungerer ammelinium- β -octamolybdat som effektivt røghæmmende additiv til vinylchlorid- og vinylidenchloridpolymere.

5

Ammelinium- β -octamolybdat kan fremstilles ved at omsætte ammoniumdimolybdat med formlen $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ og ammelin med formlen $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_5\text{O}$ i et molært forhold på i det væsentlige 2/1 mellem molybden og ammelin i et surt vandigt medium. Hensigtsmæssige syrer indbefatter uorganiske syrer såsom saltsyre, salpetersyre, svovlsyre og lignende. Blandinger af syrer kan også anvendes. Den anvendte mængde syre kan varieres bredt fra 1/2 til 10 eller flere molækvivalenter syre pr. molækvivalent ammoniumdimolybdat. Imidlertid foretrækkes et molækvivalentforhold på ca. 1/1. Der indbefattes tilstrækkeligt vand i reaktionsblandingen til at sikre et reaktionsmedium, der har en konsistens, som gør det muligt let at omrøres.

15

Den foretrukne reaktionsmetode går ud på at sætte en vandig opløsning af ammoniumdimolybdat til en sur ammelin-vandopløsning efterfulgt af kogning under tilbagesvaling af reaktionsblandingen i et kvarter til 16 timer. Alternativt kan ammelinet, ammoniumdimolybdatet, syren og vandet tilføres praktisk talt samtidigt til reaktionsbeholderen og blandingen derefter koges under tilbagesvaling i løbet af reaktionsperioden. Blandingen omrøres fortrinsvis kontinuerligt, medens reaktionen sker.

25

Selv om reaktionen kan ske ved stuetemperatur (25°C) opvarmes reaktionsblandingen ønskeligt til mellem 75 og 110°C for at nedsætte det tidsrum, der skal til for at omsætningen er tilendebragt.

30

Efter fuldstændig omsætning kan det dannede, faste, krystallinske ammonium- β -octamolybdat skilles fra væskefasen ved filtrering, centrifugering eller andre hensigtsmæssige fraskillelsesforanstaltninger, vaskes med vand, alkohol eller en blanding af vand og alkohol og derpå tørres. Den omsatte blanding kan afkøles til stuetem-

35

0 peratur (ca. 25°C), før det faste ammelinium- β -octamolybdat skilles fra væskefasen, selv om blandings afkøling før det faste materiales fraskillelse fra væskefasen ikke er strengt nødvendig. Det udvundne ammelinium-
5 - β -octamolybdat kan lufttørres, fortrinsvis ved en temperatur fra 100°C til 200°C, eller det kan vakuumtørres, fortrinsvis ved temperaturer op til 150°C eller endog højere. Ammelinium- β -octamolybdatet kan let identificeres ved elementæranalyse, infrarød spektroskopi eller ved
10 røntgenstrålediffraktionsanalyse.

Ammelinium- β -octamolybdatet ifølge opfindelsen har en fordelagtig røghæmmende virkning, når det blandes med vinylchlorid- eller vinylidenchloridpolymere, og kan således anvendes som røghæmmende additiv til sådanne
15 polymere.

Følgende eksempel tjener til at illustrere ammelinium- β -octamolybdatets fremstilling mere detaljeret:

Eksempel 1

20 Ammelinium- β -octamolybdat fremstilles på følgende måde. 10,00 g ammelin, 15,50 g af en 37%'s saltsyreopløsning og 200 ml vand sættes til en 500 ml rundbundet kolbe udstyret med vandkølet tilbagesvaler. Blandingen opvarmes til kogning under tilbagesvaling, medens ammelinet
25 opløses. 26,74 g ammoniumdimolybdat opvarmes med 50 ml vand i et bæger, indtil ammoniumdimolybdatet er opløst i vandet, hvorefter den herved fremkomne opløsning sættes til 500 ml kolben indeholdende ammelinet opløst i den sure vandige opløsning. Den herved frembragte blanding koges under tilbagesvaling i 1 time, medens den omrøres kontinuerligt, hvorpå den afkøles til stuetemperatur og filtreres. Der udvindes et hvidt krystallinsk fast stof. Det udvundne faste stof vaskes med vand og vakuum
30 tørres i ca. 16 timer ved 120°C. Herved fås 30,33 g af det krystallinske faste stof. Elementæranalyse og analyse ved infrarød spektroskopi identificerer det faste

0

stof som værende ammelinium- β -octamolybdat, der har den empiriske formel $(\text{H}\cdot\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_5\text{O})_4\text{Mo}_8\text{O}_{26}$ og ved røntgendiffraktionsanalyse udviser hovedtoppe ved "d"-afstande på henholds-

5 vis 9,90Å, 9,15Å, 5,96Å, 3,62Å, 3,47Å, 3,30Å og 3,16Å.

Ammelinium- β -octamolybdat har vist sig at udgøre et røghæmmende additiv for vinylchlorid- og vinylidenchloridpolymersammensætninger. Når det anvendes som røghæmmende additiv, har ammelinium- β -octamolybdatet ønskeligt en gennemsnitspartikelstørrelse fra 0,01 til 800 μm , men fortrinsvis fra 0,1 til 100 μm , og er til stede i en mængde fra 0,1 til 20 vægtdele pr. 100 vægtdele af vinylchlorid- eller vinylidenchloridpolymeren.

10

Vinylchlorid- og vinylidenchloridpolymere, der sammen med ammelinium- β -octamolybdatet kan anvendes som røghæmmet polymermateriale, indbefatter homopolymere, copolymere og blandinger af homopolymere og/copolymere. Vinylchlorid- og vinylidenchloridpolymerene kan indehol-

15 de op til ca. 50 vægtprocent af mindst én anden olefinisk umættet monomer. Hensigtsmæssige monomere indbefatter 1-olefiner indeholdende fra 2 til 12 carbonatomer såsom ethylen, propylen, 1-buten, isobutylene, 1-hexen, 4-methyl-1-penten og lignende, diener indeholdende fra

20 4 til 10 carbonatomer, herunder konjugerede diener såsom butadien, isopren, piperylen og lignende, ethylidennorbornen og dicyclopentadien, vinylestere og allylestere såsom vinylacetat, vinylchloracetat, vinylpropionat, vinyl-laurat, alkylacetat og lignende, vinylaromatiske forbindelser såsom styren, α -methylstyren, chlorstyren, vinyltoluen, vinylnaphthalen og lignende, vinyl- og allylethere og -ketoner såsom vinylmethylether, allylmethylether, vinylisobutylether, vinyl-n-butylether, vinylchlorethylether, methylvinylketon og lignende, vinylnitriler såsom

25 acrylonitril, methacrylonitril og lignende, cyanoalkylacrylater såsom α -cyanomethylacrylat, α -, β - og γ -cyano-

30

35

0

propylacrylater og lignende, olefinisk umættede carboxyl-
syrer og estere deraf, herunder α,β -olefinisk umættede
syrer og estere deraf såsom methylacrylat, ethylacrylat,
chlorpropylacrylat, butylacrylat, hexylacrylat, 2-ethyl-
5 hexylacrylat, dodecylacrylat, octadecylacrylat, cyclo-
hexylacrylat, phenylacrylat, glycidylacrylat, methoxy-
ethylacrylat, ethoxyethylacrylat, hexylthioethylacrylat,
methylethylmethacrylat, ethylethylmethacrylat, butylethylmethacrylat,
glycidylethylmethacrylat og lignende samt estere af maleinsyre
10 og fumarsyre og lignende, amider af α,β -olefinisk umættede
carboxylsyre såsom acrylamid og lignende, divinyl-
acrylater og andre polyfunktionelle monomere såsom divi-
nylbenzen, divinylether, diethylenglycoldiacrylat, ethylen-
glycoldimethacrylat, methylen-bisacrylamid, allylpenta-
15 erythritol og lignende og bis-(β -chlorethyl)vinylphosphonat
og lignende.

Vinylchlorid- og vinylidenchloridpolymeren kan
foruden ammelinium- β -octamolybdatadditivet indeholde
de sædvanlige komponenter, der er vel-
20 kendte inden for teknikken, såsom fyldstoffer, stabi-
lisatorer, lysspredningsmidler, smøremidler, forarbejd-
ningshjælpemidler, slagstyrkemodifikatorer, blødgørings-
midler, antioxidanter og lignende.

Den røgformindskende evne kan måles under anven-
25 delse af et NBS-røgekammer ifølge den i ASTM E662-79 "Test
For Specific Optical Density Of Smoke Generated By Solid
Materials" beskrevne fremgangsmåde. Den maksimale rør-
tæthed (D_m) er et dimensionsløst tal og har den fordel
at repræsentere en røgtæthed, som er uafhængig af kam-
30 merrumfang, prøvestørrelse og vejlængden i fotometret,
forudsat man benytter et konsekvent dimensionssystem.
Den procentvise røgformindskelse beregnes under anvendel-
se af følgende udtryk:

0

$$\frac{\text{Dm/g for kontrol} - \text{Dm/g for prøve}}{\text{Dm/g for kontrol}} \times 100$$

5 Udtrykket "Dm/g" betegner den maksimale røgtæthed pr. gram prøve. Dm og andre aspekter ved de fysiske og optiske egenskaber med hensyn til lystransmission gennem røg gennemgås mere fuldstændigt i ovenstående ASTM publikation.

10 Ammelinium- β -octamolybdats røghæmmende egenskaber illustreres ved hjælp af følgende eksempler.

Eksempel 2-3

Der fremstilles materialer ifølge nedenstående recept:

15	<u>Materiale</u>	<u>Vægtdele</u>
	Polyvinylchloridharpiks [*]	100,00
	Smøremiddel ^{**}	2,0
	Tinstabilisator ^{***}	2,0
	Ammelinium- β -octamolybdat	5,0
20	[*] Homopolymer af vinylchlorid med et logaritmisk viskositetstal på ca. 0,98 til 1,04 bestemt ifølge ASTM classifikation GP-5-15443.	
	^{**} Et kommercielt polyethylenpulversmøremiddel ("Microthene" 510).	
25	^{***} Tinthioglycolat.	

De ifølge ovenstående recept i sammensætningerne indgående bestanddele tørblendes og sammenbindes ved behandling på tovalseværk i ca. 5 minutter ved en valsetemperatur på ca. 160°C. De valsede sammensætninger presses i arkform, som måler 15 cm x 15 cm x 0,63 mm. Presningen foretages ved ca. 160°C i 5 minutter under anvendelse af en kraft på ca. 14.900 kg, der påføres med et 10 cm stempel. Prøven modtager en foropvarmning i 30 2 minutter, før den presses. Der anvendes samme recept med undtagelse af, at ammelin- β -octamolybdatet udelades, og der benyttes samme metoder til fremstilling af prøvelegemerne, når kontrolprøven laves.

0

De formede prøver opskæres i afsnit på 73 mm x 73 mm x 1,3 mm. Afprøvning gennemføres under anvendelse af antændelsesmetoden med NBS-røgkammerprøven (ASTM E662-79) således som ovenfor omtalt. Prøveresultaterne er anført

5 nedenfor i tabel I.

Tabel I

Eks. nr.	Dm/g ^x	Røgformindskelse %
Kontrol	74,54	-
10 2	25,66	65
3	25,54	66

^xDm/g maksimumrøgtæthed pr. gram prøve.

De ved tilsætningen af ammelinium- β -octamolybdat ifølge opfindelsen opnåede vinylchlorid- og vinylidenchloridpolymermaterialers forbedring med hensyn til nedsat røgdannelse kan udnyttes overalt, hvor røgfasthed er ønskelig, såsom i tæpper, beklædning af huse og plastkomponenter til brug i kabiner i fly og biler.

20

25

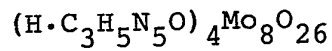
30

35

0

P a t e n t k r a v .

1. Ammelinium- β -octamolybdat, k e n d e t e g-
n e t ved at det har formlen



5

og ved hovedtoppe ved røntgendiffraktionsanalyse ved
"d"-afstandene 9,90Å, 9,15Å, 5,96Å, 3,62Å, 3,47Å, 3,30Å
og 3,16Å.

2. Anvendelse af ammelinium- β -octamolybdatet
10 ifølge krav 1 som røghæmmende additiv til vinylchlorid- og
vinylidenchloridpolymere.

15

20

25

30

35