



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (II) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 136364

(51) Int. Cl.² C 08 L 9/08, C 08 L 25/10,
C 09 K 3/28

(21) Patenisøknad nr. 1264/71

(22) Inngitt 02.04.71

(23) Løpedag 02.04.71

(41) Alment tilgjengelig fra 05.10.71

(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 16.05.77

(30) Prioritet begjært 03.04.70, USA, nr. 26419

(54) Oppfinnelsens benevnelse Selvsluknende polymerprodukt i lateksform.

(71)(73) Søker/Patenthaver ARCO POLYMERS, INC.,
Koppers Building,
Pittsburgh, PA 15219,
USA.

(72) Oppfinner EDWARD HINSDALE GLEASON, Monroeville, PA,
LEONARD FRANCIS GUZIAK, Monroeville, PA,
USA.

(74) Fullmektig Siv.ing. Sigrun E. Græsbøll,
Bryn & Aarflot A/S, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner US patent nr. 2956037 (260-30.6), 3445404 (260-2.5),
3487032 (260-8)
Hans Vogel: "Flammfestmachen von Kunststoffen"
Heidelberg 1966, s. 52 og 108.

Et selvsluknende polymerprodukt i lateksform fremstilles ved tilsetning av 1-10 vektdeler av tris-(2,3-dibrompropyl)-fosfat i kombinasjon med en synergistisk mengde (0,5-2,0 vektdeler) av et salt, som utgjøres av monoammoniumfosfat, diammoniumfosfat eller triammoniumfosfat, til en monomerblanding, som inneholder 20-70 vektdeler av en arylvinylmonomer og 30-80 vektdeler av en konjugert diolefin, og emulsjonspolymerisering under sure betingelser. Om ønskes kan en del av ammoniumsaltet tilsettes til lateksen etter polymerisering såvel som før polymerisering.

Det er kjent å tilsette halogenerte fosfatestere til styrenpolymerer og kopolymerer av styren med substituerte styrener eller akrylater for å gi blandingen selvslukningsegenskaper.

136364

Således er det i amerikansk patentskrift 3.001 954 beskrevet tilsetningen av tris-(2,3-dibrompropyl)-fosfat til styrenmonomer eller til en blanding av styren og annen monomer, som f. eks. akrylester, for dannelselse av en selvsluknende, ekspanderbar polymer.

Det er også kjent at latekser som inneholder styren og butadien er anvendbare for liming av undersiden av tekstilmatter. For dette formål er det mulig å innføre en karboksylsyre-komonomer for å øke bindestyrken av lateksen til matte-materialet.

Lateks har selv, på grunn av den store mengde vann i materialet, ikke altfor lett for å brenne. Imidlertid har, når lateksen er anbragt f. eks. på et mattemateriale, og vannet er fordampet eller tørket, den oppnådde polymerfilm spesielt lett for å brenne på grunn av produktets lille tverrsnitt.

Etterspørslen etter selvsluknende eller brannhemmende matter, som for å imøtekomme de amerikanske statsbestemmelser for anvendelse i vanlige bygninger, har skapt et problem hvordan man effektivt skal gå frem med å fremstille materialer med et høyt forhold av overflate til volum ildsikre.

Det har vist seg at kopolymerer av arylvinylmonomerer og konjugerte diolefiner, enten alene eller i kombinasjon med mindre mengder etenisk umettede karboksylforbindelser eller amider av disse, kan gjøres brannhemmende ved tilsetning av 1 til 10 vektdeler, basert på monomerer, av tris-(2,3-dibrompropyl)-fosfat og en synergistisk mengde (0.5 til 8 vektdeler basert på monomerer) av et salt, som utgjøres av monoammoniumfosfat, diammoniumfosfat eller triammoniumfosfat. Tilsetningene kan tilsettes til monomerene før emulsjonspolymerisering for dannelselse av en lateks eller kan tilsettes til den allerede dannede lateks. Lateksene, som inneholder blandingen av brompropylfosfat og ammoniumfosfat, er anvendbare for liming av undersiden av tekstilmatter og gjør matten brannhemmende.

Arylvinylmonomerene som er egnet for anvendelse i foreliggende oppfinnelse er styren, substituerte styrener, f. eks. metylstyren, dimetylstyren, etylstyren, klorstyren, 2,4-diklorstyren, 2,5-diklorstyren, og divinylbenzen, α -metylstyren, α -metyl-p-metylstyren, vinylnaftalen og lignende eller blandinger av disse forbindelser.

Eksempler på konjugerte diolefiner som kan anvendes er 1,3-butadien, 2,3-dimetylbutadien, 2-metylbutadien-1,3(isopren),

2-klorbutadien-1,3 (kloropren), piperylen og lignende. Anvendbare etenisk umettede karboksylsyreforbindelser omfatter monokarboksylsyrer som f. eks. akrylsyre, metakrylsyre, etakrylsyre og krotonsyre, og dikarboksylsyrer, som f. eks. itakonsyre, metylitakonsyre, maleinsyre, fumarsyre, mesakonsyre, citrakonsyre og lignende, samt blandinger av disse.

Etylenisk umettede primære amider som er anvendbare i foreliggende oppfinnelse, omfatter akrylamid, metakrylamid, etakrylamid, krotonamid, itakonamid, metyl-itakonamid, maleinsyremonoamid, diacetonakrylamid og lignende.

Disse bestanddeler emulsjonspolymeriseres for dannelsen av foreliggende polymerer.

Ved normal emulsjonspolymerisering kreves en mindre mengde av et uorganisk salt som elektrolyt. Normalt egnede uorganiske salter er klorider, sulfater, bisulfater eller fosfater av alkalimetaller eller jordalkalimetaller, som f. eks. kaliumklorid, trinatriumfosfat, tetranatriumfosfat, natriumheksametafosfat og natriumklorid. Det har nå vist seg at alt eller deler av ammoniumfosfatsaltet som skal tilsettes som synergist for brannhemning, kan anvendes til erstatning for alt eller deler av alkalimetallsaltet i polymeriseringsresepten. Mindre enn 0,50 vektdeler, basert på monomerer, av fosfatet gir ingen brannhemmende virkning, mens mere enn 8 vektdeler av fosfatet forårsaker ustabilitet i lateksen. Den best egnede mengde ammoniumfosfat for foreliggende oppfinnelse er 0,50 - 2,0 vektdeler, basert på monomer. En del av fosfatet kan anvendes i polymeriseringsresepten, og en resterende del kan tilsettes til lateksen etter at polymeriseringen er avsluttet.

Latekser som er særlig egnet for tilsetningen av tris-(2,3-dibrompropyl)-fosfat- og ammoniumfosfattilsetningene etter polymeriseringen er latekser som er fremstilt ifølge fremgangsmåtene som er beskrevet i de amerikanske patentskrifter nr. 3.487 032 og 3.484 395.

Anvendelsen av organiske overflateaktive midler er også viktig, og den mengde som anvendes kan variere fra 2 til 4 deler per 100 deler monomer. Disse organiske overflateaktive midler muliggjør dannelsen av en kolloidal oppløsning for polymerisering. Forskjellige overflateaktive midler kan anvendes, f. eks. alkylarylsulfonater, organo-fosfatestere, sulfaterte estere

136364

av fettsyrer, natriumdodecyldifenyl-eterdisulfonater, dialkyl-estere av ravsyre og andre vannoppløselige anioniske overflateaktive stoffer. Likeledes er nonioniske overflateaktive stoffer anvendbare, f. eks. alkylfenylpolyetoksyetanoler, organosilikoner, perfluorhydrokarboner og lignende. Likeledes er blandinger av forskjellige velkjente overflateaktive stoffer anvendbare.

Foruten de uorganiske salter og organiske overflateaktive stoffer kan også i polymeriseringen anvendes et kelateringsmiddel, f. eks. et tetranatriumsalt av etylendiamintetraacetat. Disse kelateringsmidler er kjent for anvendelse ved emulsjonspolymerisering og anvendes i alminnelighet i mengder av 0.01 - 1,0 deler per 100 deler monomer.

Tris-(2,3-dibrompropyl)-fosfatet kan tilsettes til monomeren før suspendering i vann i mengder som varierer fra 1 til 10 deler per 100 deler monomer. Tilsetningen av bromforbindelsen før polymeriseringen sikrer en homogen innblanding av forbindelsen i lateksen. Mindre mengder av bromforbindelsen medfører ikke tilstrekkelig brannhemning, mens større mengder enn 10 deler av bromforbindelsen gjør at bromforbindelsen lett blir ikke-kombinerbar med lateksen, hvilket resulterer i fravær av koalescens innen filmen.

Polymeriseringskatalysatoren eller -initiatoren, som anvendes for fremstilling av foreliggende nye lateks, velges blant de mange som tjener som en termisk aktivert kilde for frie radikaler, f. eks. organiske peroksyder, perbenzoater og persulfater. Fortrinnsvis anvendes ammoniumpersulfat, ettersom den medfører effektive reaksjonshastigheter og inneholder et flyktig kation og tillater bibehold av elektrolytmengden ved lavt nivå. Den mengde av katalysator som anvendes er normalt 0,1 - 2,0 deler per 100 deler monomer, fortrinnsvis 0,25 - 0,50 deler.

Kjedeoverføringsmidler kan anvendes i foreliggende oppfinnelse for regulering av middel-molekylvekten for polymeren til et anvendbart område. De som fortrinnsvis anvendes er alkylmerkaptaner med lange kjeder, f. eks. *t*-dodecylmerkaptan eller tridecylmerkaptaner. Andre anvendbare kjedeoverføringsmidler kan anvendes, f. eks. lavalkylxantogener, α -brometylbenzen, α -klor-etylbenzen og karbontetrabromid. Mengden av kjedeoverføringsmiddel varierer i avhengighet av det spesielle middels aktivitet og kan lett bestemmes.

Polymeriseringen utføres i vannholdig sur emulsjon, hvorunder mengden av vann varieres i avhengighet av det tørrsubstansinnhold som ønskes i den endelige lateks. I alminnelighet foretrekkes et forhold av vann til monomer som er slik at en lateks med et totalinnhold av tørrsubstans, dvs. kopolymer, overflateaktive midler og elektrolyter, av 40-65% oppnåes. Det egnede tørrsubstansområde er 48- 55%.

Polymeriseringen utføres ved en temperatur som vanligvis anvendes ved polymerisering, f. eks. 50-100°C. fortrinnsvis ved en temperatur av 70-80°C.

Ved avslutningen av polymeriseringen reguleres lateksens pH til 8-10, fortrinnsvis ca. 9.0 med uorganiske eller organiske baser, f. eks. natriumhydroksyd, ammoniumhydroksyd, kaliumhydroksyd, morfolin, vannoppløselige aminer, hydroksylaminer og lignende. Hensiktsmessig anvendes ammoniumhydroksyd.

Fremgangsmåten for måling av brann- eller antendings-egenskapene for styren-butadienlateksfilmer eller -belegg er ikke utviklet i noen høy grad. Forskjellige korrelasjoner er forsøkt mellom brannhastighetene for filmremser anbragt i forskjellige vinkler- horisontalt, ved 45° heldning og vertikalt.

Nylig er en meddelelse om en foreslått antendbarhetsstandard blitt publisert av U.S. Department of Commerce, under tittelen: "Interim Federal Specification DDD-C-001173 (GSA-FSS) Carpet Nonwoven, Polypropylene, Outdoor-Indoor Type".

Denne metode dekker fremgangsmåten for måling av antendbarhet. Prøven skal utføres i et rom eller en boks av passende størrelse, som er åpen oventil for å tilveiebringe en passende ventilasjon, og som samtidig beskytter prøven og antenningsilden mot trekk. Boksen bør være 31 cm x 31 cm x 23 cm. Antenningsmediet skal være Methenamine Timed Burning Tablet (Eli Lilly No. 1588). Målingsanordningen skal være en skala gradert i 25 mm og 2,5 mm. To prøver, hver på en kvadrat med en side av 15 cm, skal skjæres fra det tekstilmateriale som skal prøves. Prøvingen skal utføres ved 30 % relativ fuktighet. Denne betingelse oppnåes ved anvendelse av en liten laboratorietørkeovn sammen med det standardiserte, kondisjonerte prøverom. Fra luftfuktighetsdiagrammet kan man fastslå at luft av 21°C og 65 % relativ fuktighet kommer til å ha en relativ fuktighet av 30 % når den opphetes til 34°C. Innstill ovnsreguleringen for bibehold

av den sistnevnte temperatur, plasser prøvene i ovnen og la dem komme til likevekt. Uten å forskyve overflatefiber-konturene skal prøvene deretter legges ut i prøverommet jevnt, horisontalt og under spenning. En brenntablett skal deretter plasseres fast i sentrum av prøven og antennes ved forsiktig berøring med en fyrstikk ved kanten av tabletten slik at den ikke kommer i kontakt med overflaten av matten. Antenningsilden og hver av de utsprede flammer skal få brenne til slutt. Den lengste diameter av den forkullede overflate måles på 2,5 mm nær. Hvis den forkullede overflate er større enn 5 cm i diameter, betraktes prøven som ikke-brannhemmende.

Oppfinnelsen skal illustreres ytterligere ved følgende eksempler, hvor alle deler som angis er vektdeler, basert på den totale monomerblanding.

Eksempel 1. Man fylte i hver av en serie flasker med lukkeinnretning 100 deler vann, 49 deler styren, som hensiktsmessig inneholdt den mengde tris-(2,3-dibrompropyl)fosfat som er vist i tabell I, 46,0 deler butadien, 3,0 deler akrylamid, 2,0 deler itakonsyre, 0,15 del av katalysatoren kaliumpersulfat, 3,0 deler overflateaktivt middel omfattende 1,0 del av et natriumsalt av dodecylbensensulfonat og 2,0 deler av en oktylfenoksy-polyetoksy-ethanol, som inneholdt ca. fem oksyetylen-enheter, og 0,20 del kaliumklorid som elektrolyt. Flaskene ble plassert i et vannbad, ble omrørt, opphetet til 65°C og ble holdt ved 65°C i 4 timer. Badtemperaturen ble deretter øket til 70°C og ble holdt ved den temperatur i ytterligere 8 timer inntil ca. 50 % tørrsubstans var tilstede i reaksjonsblandingen. Lateksene ble deretter kjølet, fjernet fra flaskene og plassert i en avtreksanordning hvor de ble nøytralisert med vannholdig ammoniak. Egenskapene for de oppnådde latekser er vist i tabell I. Alle latekser ble støpt til filmer av 0,38 - 0,51 mm tykkelse og ble prøvet med hensyn til brannhemning ved at man holdt filmen horisontalt, antente filmene og observerte om ilden sluknet av seg selv etter at den ble fjernet fra antenningskilden. Alle filmer brant lett uten noen selvslukning tiltrots for nærvær av bromert fosfat, som er et kjent brannhemningsmiddel for polymerprøver med et tykkere tverrsnitt.

136364

Tabell I.

Serie nr.	1	2	3	4	5	6
Brompropyl-fosfat (deler)	0	1	2	3	4	5
Omdannelseshastighet (%/t)	12	11	17	16	15	16
pH regulert (NH ₄ OH)	8,5	8,7	9,0	8,5	8,6	8,9
Viskositet (cP 30 r pm)	550	320	710	540	530	530
Overflatespenning (dyn/cm)	40	41	44	39	39	39

Det skal bemerkes at omdannelseshastigheten ikke senkes ved tilsetningen av brompropylfosfat, tiltrots for at alkylbromider er kjente kjedeavslutningsmidler.

Eksempel 2. Latekser ble fremstilt ved fremgangsmåten som er beskrevet i eksempel 1, med unntagelse av at 5,0 deler tris-(2,3-dibrompropyl)-fosfat ble tilsatt og at elektrolyten, kaliumklorid, ble erstattet av de mengder monoammoniumfosfat som er angitt i tabell II. Egenskapene for de oppnådde latekser er vist i tabell II.

Tabell II

Serie nr.	1	2
Tilsatt NH ₄ H ₂ PO ₄ (deler)	0,50	0,55
Omdannelseshastighet (%/t)	11	10
Regulert pH (NH ₄ OH)	8,4	8,8
Viskositet (cP 30 rpm)	250	200
Overflatespenning (dyn/cm)	36	35
Filmens brannhemning (0,38-0,51 mm)	S.E. ^x	S.E. ^x

x S.E. betegner selvslukningen.

Tilsetningen av 1 del monoammoniumfosfat til lateksen etter avslutningen av polymeriseringen ga en lateks hvis film slujnet til og med raskere enn den i serie 2 uten etterfølgende tilsetning av ytterligere fosfat. Dette viser at tilsetning av ammoniumfosfatet til brompropylfosfatet ga en brannhemmende virkning hos de oppnådde filmer, enten tilsetningen foregikk under eller etter polymeriseringen.

Eksempel 3. En serie polymeriseringer ble gjennomført for bestemmelse av effekten av mengden av brompropylfosfat som

126364

8

kreves for oppnåelsen av brannhemmende egenskaper hos en styren-butadienlateks. I en polymeriseringsreaktor ble fylt en vandig oppløsning som inneholdt 43,16 deler vann, 0,30 del natriumsalt av dodecylbenzensulfonat, 0,06 del av en oktylfenoksy-polyetoksyetanol, som inneholdt ca. fem oksyetylen-enheter, 0,05 del av tetranatriumsaltet av etylendiamintetraacetat, 0,0275 del kaliumklorid, 0,50 del akrylamid og 1,5 deler itakonsyre. Oppløsningen ble omrørt og oppvarmet til 50°C og en katalysatoroppløsning av 0,30 del ammoniumpersulfat i 6,07 deler vann ble tilsatt, etterfulgt av olje-faseoppløsningen, som inneholdt 21,28 deler styren, 16,72 deler 1,3-butadien og de mengder tris-(2,3-dibrompropyl)-fosfat som er angitt i tabell III som brannhemmende middel. Reaksjonsblandingen ble omrørt, opphetet til 72°C og ble holdt ved ca. 72°C til det var dannet 20 % tørrsubstans i blandingen (ca. 1,75 t). Deretter ble tilsatt to strømmen, med jevn hastighet i løpet av en tidsperiode av 330 min., en første strøm som inneholdt en vandig oppløsning av 32,29 deler vann, 0,30 del natriumsalt av dodecylbenzen, 0,31 del akrylamid og 0,93 del itakonsyre, og en andre strøm som inneholdt en oljeaktig fase som inneholdt 34,72 deler styren og 27,28 deler 1,3-butadien. Etter avslutningen av tilsetningene ble temperaturen sakte øket til 80°C og ble holdt ved 80°C inntil ca. 50 % tørrsubstans var tilstede i reaksjonsblandingen. Den totale reaksjonstid var 11,75 t. Lateksen ble fjernet og plasert i en avtreksanordning hvor den ble nøytralisert med vannholdig ammoniakk. Deretter ble tilsatt 0,25 prosentdel natriumhexametafosfat, 0,5 del monoammoniumfosfat, 0,5 del polymerisk hindret fenolantioksydasjonsmiddel (Wingstay L) og 0,5 del aminoetylpropanol og flyktige bestanddeler ble fjernet til et monomerinnhold av 0,03 %, i løpet av hvilken tid Lateksens pH sank. Vannholdig ammoniakk ble tilsatt for oppnåelsen av en pH av 9,0 og blandingen ble filtrert for oppnåelse av lateksproduktet (50 % tørrsubstans).

Hver av lateks-seriene ble sprøytet på et 15 cm x 31 cm stykke av en guldfarget, nål-gjennomhullet utendørs-innendørs matte med en beleggvækt av 300 g/m² (tørrvekt). Matten ble plassert i en ovn med en temperatur av 132°C i 10 min., ble fjernet, skåret i to deler (15 cm x 15 cm) og ble plasert i et tørkeapparat. Delene ble prøvet med hensyn til brannhemmende egenskaper ifølge Interim Federal Specification DDD-C-001173 (GSA-FSS),

for Carpets, Nonwoven, Polypropylen, Outdoor-Indoor Type, som beskrevet. Resultatene er vist i tabell III.

Tabell III.

Serie nr.	1	2	3	4
Brompropylfosfat(deler)	0,5	1,25	2,50	5,0
Selvsluknende (cm forbrent) > 5		2,6 ^x	2,1	1,6

X Etterbehandling med 0,5 ytterligere del $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ga selvslukningsverdier > 5 for serie nr. 1 og 2,2 cm for serie nr. 2.

Disse resultater viser at brompropylfosfatet er et effektivt selvslukningsmiddel ved liming av undersiden av matter når det anvendes i konsentrasjoner så lave som 1,25 vektdeler per 100 deler monomer, når det etterfølges av 0,5 vektdel ammoniumfosfat. Brannhemningen økes ved tilsetningen av ytterligere monoammoniumfosfat etter avsluttet polymerisering. Mindre enn 1,25 deler bromester ga et produkt som brant altfor lett, så som i serie 1. Større mengder enn ca. 10 deler av bromesteren ga latekser som hadde en tendens til å savne koalescens innen filmen.

Eksempel 4. Man fremstilte en lateks under anvendelse av fremgangsmåten i eksempel 1, med unntagelse av at 5,0 deler tris(2,3-dibrompropyl)-fosfat ble tilsatt. Etter avslutningen av polymeriseringen og avkjøling av lateksen tilsattes 4-8 deler ammoniumfosfat til deler av lateksen. En prøvemeto- de ble anvendt ved hvilken bomullstøy ble mettet ved $0,047 \text{ g/cm}^2$ tørrsubstans, ble tørket og skåret opp for oppnåelse av prøvestykkrt med en bredde av 2,5 cm. Hvert stykke ble antent med en flamme mens de ble holdt vertikalt for å tillate at de brant fra toppen av prøvestykket. Prøven som var mettet med lateks som inneholdt 4 deler diammoniumfosfat brant fullstendig Imidlertid var prøvene, som var mettet med lateks som inneholdt 6 resp. 8 deler diammoniumfosfat selvsluknende. Alle tre prøver hadde akseptable brannhemmende egenskaper når de gjennomgikk prøven med brennende tablett (Federal Specification DDD-C-001173) (GSA-FSS).

Eksempel 5. Det ble fremstilt en lateks etter fremgangsmåten i eksempel 1 med unntagelse av at 5,0 deler tris-(2,3-dibrom-

propyl)fosfat ble tilsatt, akrylamidet ble sløyfet fra oppskriften og kaliumkloridet ble erstattet av monoammoniumfosfat. Filmer med en tykkelse av 0,38-0,51 mm som ble støpt av denne lateks var selvsluknende når de ble prøvet etter den horisontale forbrenningsprøven som er beskrevet i eksempel 1.

Eksempel 6

Det ble fremstilt latekser etter fremgangsmåten i eksempel 1 med unntagelse av at 5,0 deler tris-(2,3-dibrompropyl)-fosfat ble tilsatt, itakonsyren ble erstattet enten av akrylsyre eller metakrylsyre og kaliumkloridet ble erstattet av monoammoniumfosfat. Det viste seg igjen at disse filmer, som var støpt av disse latekser, var selvsluknende.

P a t e n t k r a v

Selvsluknende polymerprodukt i lateksform på basis av en kopolymer oppbygd av 20-70 vektdeler av en arylvinylmonomer, 30-80 vektdeler av et konjugert diolefin, eventuelt 0,5-10 vektdeler av en α,β -etylenisk umettet karboksylsyre og eventuelt 0,1-5 vektdeler av et etylenisk umettet primært amid, hvorved summen av monomervektdelene er 100, k a r a k t e r i s e r t ved at polymerproduktet pr. 100 vektdeler kopolymer inneholder 1-10, fortrinnsvis 1,25-5,0, vektdeler tris(2,3-dibrompropyl)-fosfat og 0,5-8, fortrinnsvis 0,5-2,0, vektdeler monoammoniumfosfat, diammoniumfosfat eller triammoniumfosfat.