



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 134308

(51) Int. Cl.² D 06 M 13/32, D 06 M 13/50,
B 27 K 3/34

(21) Patensøknad nr. 1148/71
(22) Inngitt 26.03.71
(23) Løpedag 26.03.71

(41) Alment tilgjengelig fra 28.09.71
(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 08.06.76
(30) Prioritet begjært 27.03.70, USA, nr. 23479

(54) Oppfinnelsens benevnelse Fremgangsmåte for fremstilling av
brannsikrede cellulose-artikler.

(71)(73) Søker/Patenthaver FMC CORPORATION,
633 Third Avenue,
New York, N.Y.,
USA.

(72) Oppfinner CHARLES A. LYNCH JR., Severna Park, Md.,
EDWARD F. ORWOLL, Baltimore, Md.,
USA.

(74) Fullmektig Cand. mag. Johan H. Gørbitz,
Bryn & Aarflot A/S, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner Ingen.

Problemet med fremstilling av cellulosestrukturer som ikke er lett brennbare, har vært gjenstand for omfattende undersøkelser i mange år. Problemet er hvordan man skal få et brannhemmende materiale inn i cellulosen til en tilstrekkelig lav pris til å rettferdiggjøre den oppnådde fordel, uten at dette går ut over de ønskede egenskaper ved cellulosestrukturen, så som styrke og utseende. Når cellulosen utsettes for vær og vind, slik som med tre for bygningsformål og bomullstøy anvendt for telt og presenninger, må det flammehemmende middel dessuten kunne motstå innvirkning av været.

Både fosfatradikalet og halogenene klor og brom er velkjente for anvendelse i flammehemmende preparater og er i stor utstrekning anvendt for dette formål, både hver for seg og sammen.

Dessuten er anvendeligheten av tungmetallsalter av fosforsyre for flammehemmende formål velkjent. Problemet har alltid vært å kombinere disse og andre materialer med brannhemmende egenskaper til kombinasjoner som oppfyller kravene til lav pris, innbefattet både opprinnelig pris og pris forbundet med utnyttelsen, og gode sluttresultater.

Organiske estere av fosforsyre, f.eks. trikresylfosfat, er kjent for å tilføre flammehemmende egenskaper til preparater som de innføres i, og i enda sterkere grad når de organiske deler er halogenert med klor eller brom. Også metallsalter og andre salter av mono- og/eller di-hydrogenfosfatestere er anvendt på grunn av sine kombinerte flammehemmende og myknende egenskaper, se f.eks. U.S. patent 2.202.124 hvor det anvendes slike salter av dimetylfosforsyre som et kombinert flammehemmende middel og mykningsmiddel for nitrocellulose, eller U.S. patent 2.933.402 hvor det anvendes tungmetallsalter av bis(β -kloretyl)fosforsyre for lignende formål i celluloseacetat-filamenter. Lignende salter er også anvendt i smøremidler, se f.eks. U.S. patent 3.000.821.

Selv om det i litteraturen er angitt at metallsaltene av sure fosfatestere gir cellulosestrukturer flammehemmende egenskaper, har forsøk på å anvende dem gitt dårlige resultater. Prisen ved anvendelse i organiske oppløsningsmidler, og den generelle dårlige værbestandighet for saltene angitt i U.S. patenter 2.202.124 og 2.933.402 har antydnet at det er utilrådelig med ytterligere forsøk.

Vi har nu funnet at tungmetallsalter av sure fosfatestere kan anvendes økonomisk for å gi cellulosestrukturer så som tre og bomullstøy, vannbestandig, brannhemmende evne ved å fremstille nye preparater som er ammoniakk-komplekser av tungmetallsalter av sure fosfatestere i hvilke 1 til 2 hydrogenatomer er tilgjengelig for hvert fosforatom for å danne salter, og de organiske estergrupper har gjennomsnittlig minst 3 karbonatomer pr. estergruppe når et halogenatom er tilstede, og 4 når intet halogenatom er tilstede. Den øvre grense for karbonatomer i estergruppene er avhengig av estergruppens natur og graden og typen av halogenering. For alkylgrupper kan den øvre grense uttrykkes som C-atomer - Cl atomer - 2(Br) atomer = 6; for arylgrupper, C-atomer - Cl-atomer - 2(Br)-atomer = 10.

Kompleksene oppløses i vann, og oppløsningene anvendes til å impregnere cellulosestrukturene. Strukturene tørres deretter ved temperaturer som er tilstrekkelig høye til å avdrive

ammoniakk, og for dette formål er lufttørring tilstrekkelig, men svak oppvarming foretrekkes for å fremskynde prosessen.

Ved utnyttelse av oppfinnelsen er utgangsmaterialet en sur fosfatester i hvilken 1 til 2 av de 3 aktive hydrogenatomer i fosforsyre er erstattet med resten av en alkohol eller fenol. Valg av organiske radikaler i den forestrende hydroksyforbindelse er begrenset av den nødvendighet at sluttpreparatet både må være bestandig mot utlutning av vann og virke som et flammehemmende middel.

Usubstituerte eller alkoksy-substituerte alkylradikaler som anvendes i esteren, må ha gjennomsnittlig minst 4 karbonatomer for å sikre tilstrekkelig motstandsevne mot utvasking, og kan ikke inneholde gjennomsnittlig mer enn 6 karbonatomer, ettersom de brannhemmende egenskaper som tilveiebringes av metallfosfat-delen av preparatet oppveies av karbon-hydrogeninnholdet i alkylgruppene over denne verdi. Hvis imidlertid alkylgruppene er halogen-substituerte med klor eller brom, er 3 karbonatomer den nedre grense, og flere karbonatomer kan tolereres som øvre grense. En formel som kan anvendes for å beregne det tillatte maksimum karbonatomer i alkylestergrupper er

$$\text{C-atomer} - \text{Cl-atomer} - 2(\text{Br})\text{-atomer} = 6.$$

Med arylforbindelser er formelen

$$\text{C-atomer} - \text{Cl-atomer} - 2(\text{Br})\text{-atomer} = 10.$$

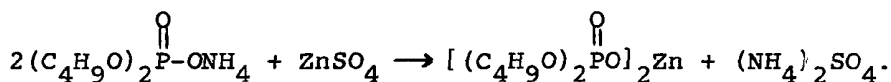
Hydrogenfosfatestrene kan fremstilles ved en rekke forskjellige, kjente metoder. Disse omfatter (1) hydrolyse av fullstendige fosfatestere eller av alkyl- eller aryl-fosforkloridater; (2) dehydratisering av blandinger av alkoholer og fosforsyre for å danne monoestere; (3) omsetning av polyfosforsyre med en alkohol eller en fenol for å danne hovedsakelig monoester; og (4) omsetning av en alkohol eller fenol med P_2O_5 for å danne en tilnærmet ekvimolar blanding av mono- og diester. Denne siste metode foretrekkes ettersom den er klart den mest økonomiske.

Halogenerte estere kan fremstilles fra halogenerte alkoholer eller fenoler, eller den sure ester kan halogeneres.

Delestrene omsettes deretter med en tungmetallforbindelse som vil danne et kompleks med ammoniakk. En rekke metaller vil gjøre dette, men selv om de er teoretisk egnet er de følgende ikke økonomisk egnet: kobolt, nikkel, tellur, ruthenium, sølv, kadmium, rhenium, osmium, iridium, palladium, gull og kvikksølv (selv om en meget liten mengde kvikksølv er egnet hvis tre skal beskyttes mot

sopper i tillegg til mot brann). Økonomisk egnede metaller omfatter jern, krom, mangan, kobber, zirkonium og sink. De to sistnevnte medfører minimal farve ved behandlingen og foretrekkes derfor, mens sink er det metall som av økonomiske grunner foretrekkes. Kobber, som er et effektivt anti-soppmiddel, er det foretrukne metall, til tross for sin farve, på grunn av denne dobbeltvirkning.

Saltene kan hensiktsmessig fremstilles ved omsetning av de sure estere med metalloksyder, -hydroksyder, -sulfider eller -karbonater av metallet, eller ved dobbelt dekomponering av salter, f.eks.



Etter saltdannelsen, dannes komplekset ved å tilsette tilstrekkelig ammoniakk til å danne det vannoppløselige kompleks.

Impregnering av artikler som skal behandles, kan utføres på en rekke forskjellige måter, og det er mange variable faktorer. Noen av disse er:

(1) Konsentrasjon og mengde. Mengden av salt som skal avsettes i den behandlede artikkel, basert på tørr vekt av artikkelen, er meget variabel. For brannhemmende virkning fastsettes mengden på økonomisk grunnlag som varierer avhengig av den ønskede virkning. Artikler som har et forholdsvis høyt forhold mellom overflate og volum krever anvendelse av større mengder enn massive artikler. Impregnering for å oppnå konserverende egenskaper kan kreve en mindre konsentrasjon av salt enn for å oppnå flammehemmende egenskaper.

Etter at den ønskede mengde salt pr. vektenhet av artikkelen som skal behandles, er fastsatt, vil konsentrasjonen av impregneringsoppløsningen variere med artikkelens absorpsjonsevne, den ønskede behandlingsdybde og behandlingsmetode. Således kan trykk- eller vakuumpregnering kreve en lavere konsentrasjon enn dypping, og dypping kan på sin side kreve lavere konsentrasjon enn overflatesprøyting.

Ved vakuumbehandling av strimler av kledningsflate varierte absorpsjonsevnen fra 50 til 150% av kledningsflate-vekten. Impregneringsoppløsning-konsentrasjoner varierte fra 15,5 til 2%. Impregneringsmengder av tørt salt i tørr kledningsflate varierte fra 1 til 20%.

(2) Temperatur. Impregnering er hovedsakelig utført ved romtemperatur. Høyere temperaturer vil øke saltets oppløselighet og akselerere impregneringsprosessen. Temperaturen under impregnering og tørking bør imidlertid ikke overstige 70°C , ettersom den behandlede artikkels styrke og egenskaper kan skades over denne temperatur.

(3) Trykk. Vakuum og trykk kan anvendes for å fremme impregneringen. Likeledes kan den behandlede artikkel vakuum-tørres for å fjerne vann og frigjort ammoniakk.

(4) Tid. Det er ingen prosessgrunner for å angi noen spesiell tid, bortsett fra grunner forbundet med økonomisk produktivitet.

(5) Utstyr. Dyppekar, trykkimpregneringskar og tørrere anvendes for impregnering i industrien. Konstruksjonsdetaljer ved behandlingsutstyr utgjør ikke en del av foreliggende oppfinnelse.

Etter at den ønskede impregnering er oppnådd fjernes vann fra de impregnerte artikler ved lufttørring, f.eks. ved å blåse luftstrømmer, ved hjelp av varme, eller ved en kombinasjon av luftstrømmer og varme.

Det er viktig at vannet og det kompleksdannende middel fjernes, ettersom man ellers ikke vil oppnå vær-bestandighet.

I henhold til oppfinnelsen er det impregnert forskjellige treartikler så som kledningsplater, bordkledning, bjelker og andre bygningselementer, og dessuten teltduk og andre tekstilmaterialer med varierende konsentrasjoner av kompleks. Den flammehemmende evne forbedres selvsagt med økende mengder tilsetningsstoffer hvis alle ting ellers er like.

Både klor og særlig brom-substituering i estrene bidrar vesentlig til forbedring av flammehemmende evne, og når det av mekaniske grunner ønskes å anvende små mengder, oppnås de beste resultater med halogenerte estere. Nyttien av disse halogener for dette formål er selvsagt velkjent.

De følgende eksempler skal tjene til å illustrere oppfinnelsen ytterligere.

Eksempel 1

En 3-liters kolbe ble utstyrt med termometer, kjøler, rører og P_2O_5 -tilsetningsanordning omfattende en 1-liters Erlenmeyer kolbe forbundet til kolbe-sidearmen ved hjelp av et rør med stort tverrsnitt utstyrt med en klemme for å regulere P_2O_5 -tilførselshastigheten. n-butanol (777 gram, 10,5 mol) ble

ført inn i kolben, som ble spylt med nitrogen og avkjølt i et isbad. P_2O_5 (497 gram, 3,5 mol) ble tilsatt i løpet av 105 minutter ved $35-50^{\circ}C$. Blandingen ble oppvarmet til $70^{\circ}C$, holdt ved $70^{\circ}C$ i 15 minutter og fikk deretter avkjøles til romtemperatur. Produktet var en svak gul, noe uklar oppløsning. Dets ekvivalentpunkt til fenolftalein-endepunktet var 143.

En ekvivalent (143 gram) av mono-/dibutylfosforsyre ble oppløst i 369 gram vann og 59 gram (1,0 mol) konsentrert NH_4OH for å gi 571 gram ammoniumsaltoppløsning. Kobber(II)sulfatoppløsning (400 gram 20% oppløsning, 0,5 mol) ble tilsatt i løpet av 40 minutter ved $28-31^{\circ}C$ for å gi en lyseblå oppslemning av kobber(II)-saltet. 2 mol konsentrert NH_4OH (117 gram) ble tilsatt, men oppløste ikke bunnfallet fullstendig. Av 1088 gram oppslemning ble 84 gram fjernet for oppløselighetsforsøk. Tilsetning av 28 gram konsentrert NH_4OH til resten av oppslemningen frembrakte fullstendig oppløsning og ga 1032 gram av en mørkeblå oppløsning. Oppløsningen inneholdt 2,17% fosfor, 2,84% kobber, 3,85% ammoniakk og 5,9% ammoniumsulfat. Ettersom ekvivalentvekten av syrekomponenten i blandingen var 143, er den gjennomsnittlige molekylvekt for kobber(II)-mono-/di-butylfosfatet (ammoniakkfritt) 347,5. Kobber(II)salt-konsentrasjonen, beregnet på dette grunnlag, var 15,5%.

Seder-kledningsplater ble skåret fra tykk-enden i strimler på 12,5 cm x 12,5 mm. Strimlene var bare lufttørre før impregnering. Prøver viste ca. 7% fuktighet som kunne fjernes ved $50^{\circ}C/25$ mm Hg.

Impregnering med kobbersaltoppløsningen ble utført ved neddyppning i oppløsningen, evakuering til 25 mmHg og frigjøring av vakuumet. Denne cyklus ble gjentatt 5 ganger. Fire slike strimmelimpregneringer ble utført med oppløsning med full styrke, og ytterligere impregneringer ble utført under anvendelse av oppløsning fortynnet til 50 og 25% styrke. Strimlene varierte i stor utstrekning med hensyn til absorpsjonsevne, varierende fra 50 til 100% opptagelse, basert på vekten. Impregneringsnivåer ble beregnet som:

$$\frac{\text{vekt i våt tilstand etter opptagelse} \times \text{oppløsningsstyrke}}{\text{opprinnelig strimmelvekt}}$$

På denne måte fikk man en gradert serie av impregneringsnivåer, varierende fra 1,9 til 13,1% som kobber(II)-mono-/di-butylfosfat (gjennomsnittlig molekylvekt 347,5). De våte strimler ble deretter tørret til konstant vekt ved $45-50^{\circ}C/25$ mm Hg. Kompleks-dannet

ammoniakk ble frigjort, og de lite oppløselige kobbersalter ble avsatt i trestrukturen.

Brenneprøvene ble utført i henhold til ASTM D635. I kort-het består denne prøve i merking av prøvestykket 2,5 cm og 10 cm fra enden, understøttelse av prøvestykket i horisontal stilling med tverraksen i skråstilling med en vinkel på 45° og antennelse av enden med en brenner. Hvis prøvestykket brenner til 10 cm merket, bedømmes det som "brennbart ved denne prøve", og en brenne-grad beregnes. Hvis prøvestykket brenner forbi 2,5 cm merket, men ikke når 10 cm merket, bedømmes det som "selvslukkende ved denne prøve". Hvis prøvestykket ikke brenner forbi 2,5 cm merket, bedømmes det som "ikke brennbart ved denne prøve". Tre "brennbare" prøvestykker i et sett på 10, uavhengig av egenskapene for de andre syv, betyr at materialet bedømmes som "brennbart".

Når det gjelder de ubehandlede prøvestykker, brente tre av seks med en gjennomsnittlig hastighet på 7 cm/minutt. Alle de behandlede prøvestykker var "ikke-brennbare".

Tabell I

Brenneprøver på seder-kledningsplater impregnert
med kobber(II)-mono-/di-butylfosfat

A. Ikke behandlede prøvestykker

	<u>+Brennetid</u>	<u>Brent lengde</u>	<u>Gradering</u>
a)	63 sekunder	7,6 cm	brennbart
b)	85 sekunder		selvslukkende
c)	33 sekunder		selvslukkende
d)	72 sekunder	7,6 cm	brennbart
e)	60 sekunder		selvslukkende
f)	61 sekunder	7,6 cm	brennbart

Gjennomsnittlig brennehastighet 7 cm/min.

B. Behandlede prøvestykker

	<u>% Cu salt</u>	<u>+Brennetid</u>	<u>Brent lengde</u>	<u>Gradering</u>
D510-141-21	1,93	27 sekunder	0	Ikke-brennbart
-141-25	2,44	20 sekunder	0	Ikke-brennbart
-140-37	3,63	15 sekunder	0	Ikke-brennbart
-140-44	4,70	12 sekunder	0	Ikke-brennbart
-137-31	7,90	15 sekunder	0	Ikke-brennbart
-140-29	7,90	7 sekunder	0	Ikke-brennbart
-137-39	8,35	13 sekunder	0	Ikke-brennbart
-104-23	13,1	0 sekunder	0	Ikke-brennbart

+ "Brennetid" angitt for ikke-brennbare prøvestykker er den tid prøvestykket flammet etter at flammekilden var fjernet.

Eksempel 2

En ekvivalent av ammonium-mono/dibutylfosfatoppløsningen fra eksempel 1 ble utfelt ved tilsetning av 400 g 25% vandig sinkulfat. Det hvite bunnfall ble oppløst ved tilsetning av ammoniumhydroksyd, og impregnering og tørring ble utført som tidligere for å gi en serie strimler inneholdende fra 3,3 til 11,8% av sinksaltet. Alle strimlene var ikke-brennbare, med unntagelse av strimmelen med det laveste impregneringsnivå. Denne strimmel ble gradert som "selvslukkende".

Eksempel 3

Kobber- og sinksaltimpregneringer av seder-kledningsplater ble utført som tidligere beskrevet. 12 strimler impregnert med sinksaltet i området fra 1,4 til 7,25 vekt% ble fremstilt, sammen med 15 strimler impregnert med kobbersaltet i impregneringsnivåer varierende fra 2,5 til 12,1%. Hver av disse strimler ble underkastet en kraftig ekselerert værprøve omfattende 10 cykluser hver bestående av neddykning i vann ved 60°C i 8 timer fulgt av ovntørring ved 60°C i 16 timer. Hver strimmel ble deretter underkastet brenneprøven, ASTM D 635. Av de 12 strimler behandlet med sinksaltet var 10 "selvslukkende", og 2 var "brennbare". Impregneringsnivåene for de 2 "brennbare" prøver var 1,5 og 1,6%. Alle de 15 strimler behandlet med kobbersaltet var "selvslukkende".

Eksempel 4

Fremgangsmåten og apparatet beskrevet for butylderivatet ble anvendt for denne fremstilling. Propylenklorhydrin (850,5 gram, 9 mol) ble innført i kolben, og 426 gram (3 mol) P_2O_5 ble tilsatt ved 50-60°C i løpet av 4 timer. Blandingen ble holdt ved 50°C over natten. Ekvivalentvekten til fenolftalein-endepunktet var 160,1. Produktet var oppløselig i en lik vektmengde vann.

Den frie syre (160 gram, 1,0 ekviv.) ble oppløst i 400 ml vann og behandlet med 59 gram (1,0 mol) konsentrert NH_4OH (29% NH_3) for å gi en oppløsning med en pH på 5. Til oppløsningen ble satt 323 gram (0,5 mol) 25% $ZnSO_4$ -oppløsning for å danne en lysebrun oppslemming av sinksaltet. Saltet ble gjort oppløselig ved tilsetning av 168 gram konsentrert NH_4OH . Den uklare oppløsning ble filtrert for å fjerne suspenderte faststoffer, deretter fortynnet for å danne en 10% oppløsning av sink-mono-/di-(klorpropyl)fosfat

(gjennomsnittlig molekylvekt 383,4). En del av oppløsningen ble fortynnet til 5% konsentrasjon, og en del ble fortynnet til en 2,5% konsentrasjon. Oppløsningene ble anvendt til å impregnere seder-strimler. 18 strimler, varierende i opptak fra 1,3 til 21,0% ble fremstilt og underkastet vær-prøven ifølge eksempel 3. Alle strimlene var "selvslukkende".

Eksempel 5

Eksempel 4 ble gjentatt under anvendelse av sink-bis(2,3-di-brompropyl)fosfat som metallorganisk fosfat. Alle de fremstilte strimler ble bedømt som "ikke-brennbare" ved prøven.

Eksempel 6

Blandet mono-/di-butylfosforsyre, fremstilt som i eksempel 1 (486 gram), ble behandlet med 284 gram gassformig klor ved 30-50°C under ultrafiolett aktivering. Vektøkningen var 135 gram, og produktets ekvivalentvekt var 143 etter at oppløste gasser var avdrevet under vakuum. Etter vasking med en lik vektmengde vann, og tørring, var ekvivalentvekten 154.

En gramekvivalent av denne syre (154 gram) ble oppløst i 400 gram vann og 59 gram 29% NH_4OH . Oppløsningen ble ytterligere fortynnet til 1856 gram med vann for å gi en 10% oppløsning av det blandede sinksalt.

Seder-kledningsplater ble impregnert med ammoniakalske oppløsninger som tidligere beskrevet for å gi en serie av strimler som varierte i tørr opptagelse fra 3 til 12 vekt%. Etter å ha vært underkastet den kraftige værprøve ifølge eksempel 3 resulterte standard brenneprøven i en gradering som "selvslukkende" for alle prøver. Maksimum brennelengde var 2,5 cm.

Eksempel 7

Blandet mono-difenylfosforsyre ble fremstilt ved å behandle 988 gram smeltet fenol gradvis med 497 gram P_2O_5 under N_2 ved 50-55°C. Oppvarming ble fortsatt inntil all P_2O_5 var tilnærmet oppløst. Produktet (nøytral ekvivalent 184,5) krystalliserte gradvis ved lagring.

Produktet ble oppløst i ammoniumhydroksydoopløsning, utfelt med ZnSO_4 og oppløst påny med ammoniakk som vanlig.

Impregnering og værprøvning ble utført som tidligere. Av 11 strimler som varierte i opptagelse fra 3 til 13%, ble alle gradert som "selvslukkende". Den maksimale brennelengde var 3,2 cm.

134308

10

P a t e n t k r a v

Fremgangsmåte for fremstilling av brannsikrede celluloseartikler, k a r a k t e r i s e r t ved at man lar en vandig oppløsning av et vannoppløselig ammoniakk-kompleks av et salt av et tungmetall, fortrinnsvis sink eller kobber, som kan danne kompleks med ammoniakk, med en delester av fosforsyre med fra 1 til 2 mol av en alkohol eller fenol hver inneholdende minst 4 karbonatomer når den er usubstituert eller alkoxysubstituert, minst 3 karbonatomer når den er halogensubstituert med klor eller brom, og ikke flere karbonatomer enn det fremgår av formlene

C-atomer - Cl-atomer - 2(Br)-atomer = 6 for alkyl,

og C-atomer - Cl-atomer - 2(Br)-atomer = 10 for aryl,

absorberes i celluloseartikkelen i tilstrekkelig mengde til å gi denne brannhemmende egenskaper, hvorefter hovedmengden av vannet og tilstrekkelig ammoniakk avdrives fra komplekset for at det vannoppløselige, metallorganiske fosfat som er motstandsdyktig mot utvasking av vann, skal utfelles i artikkelen.