

(11) *Número de Publicação:* **PT 896649 E**

(51) *Classificação Internacional:* (Ed. 6)

D21H023/76 A D21H021/34 B
D06M011/46 B D06M011/82 B

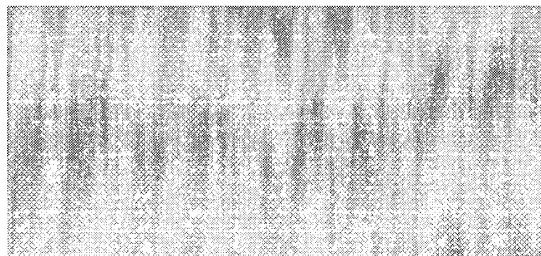
(12) FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO

(22) Data de depósito: 1997.04.16 (30) Prioridade: 1996.05.01 GB 9609083 1996.06.21 GB 9613073 (43) Data de publicação do pedido: 1999.02.17 (45) Data e BPI da concessão: 2001.07.18	(73) Titular(es): ITRI LIMITED KINGSTON LANE, UXBRIDGE MIDDLESEX UB8 3PJ GB (72) Inventor(es): STEPHEN JOHN BLUNDEN GB PAUL ANDREW CUSAK GB ANTHONY JAMES WALLACE GB (74) Mandatário(s): ANTÓNIO JOÃO COIMBRA DA CUNHA FERREIRA RUA DAS FLORES 74 4/AND. 1294 LISBOA PT
---	--

(54) Epígrafe: TRATAMENTO RETARDADOR DE FOGO

(57) Resumo:

TRATAMENTO RETARDADOR DE FOGO





DESCRIÇÃO

“Tratamento retardador de fogo”

O presente invento refere-se a um processo para tratar materiais celulósicos, tais como papel ou cartão, afim de melhorar as suas propriedades de resistência ao fogo.

Os tratamentos retardadores de fogo para materiais celulósicos são bem conhecidos e estão descritos, por exemplo, em “*Flame Retardant Polymeric Materials*”, editado por M. Lewin, S.M. Atlas e E.M. Pearce, Plenum Press, Nova Iorque 1975. Os principais produtos químicos descritos para utilização nestes tratamentos são o fosfato de diamónio e de monoamónio, o cloreto de zinco, o sulfato de amónio, bórax e ácido bórico e o cloreto de amónio. Adicionalmente, estanatos de metais alcalinos também foram mencionados em “*The Industrial Uses of Tin Chemicals*”, S.J. Blunden, P.A. Cusack e R. Hill, Royal Society of Chemistry, 1985, mas não foram particularmente eficazes.

Em DE-A-1769688 descreve-se um processo em três passos para tratar tecidos celulósicos com ácido bórico e um agente à prova de chama, juntamente com produtos que libertam HCl gasoso por aquecimento.

O presente invento baseia-se na verificação de que o uso combinado de estanatos ou estanitos de metal alcalino e ácido bórico forma uma combinação sinérgica retardadora de fogo quando impregnada em materiais celulósicos. Como tal, verificou-se que o uso de um estanato ou estanito de metal alcalino em combinação com ácido bórico proporciona um efeito retardador de fogo melhorado, que é consideravelmente superior ao que seria de esperar do uso do estanato ou estanito de metal alcalino ou do ácido bórico isoladamente.

Consequentemente, o presente invento proporciona um processo para o tratamento retardador de fogo de materiais celulósicos, que compreende os passos de:

- (a) (i) impregnar o material celulósico com uma solução alcalina de um estanato ou estanito de metal alcalino;
- (ii) impregnar ainda o material celulósico com uma solução aquosa de ácido bórico;
ou



(b) impregnar o material celulósico com uma suspensão coloidal aquosa estável de óxido de estanho hidratado, estabilizada com um sal de metal alcalino de ácido bórico, tendo um pH na gama de 4 a 8; e

(c) deixar o material impregnado secar.

Para o tratamento de duas fases acima descrito, no primeiro passo de impregnação são usadas duas variedades básicas de tratamento líquido de acordo com o invento, nomeadamente (i) soluções aquosas de estanatos de metal alcalino como o estanato de sódio ou potássio ($\text{Na}_2\text{Sn}(\text{OH})_6$ ou $\text{K}_2\text{Sn}(\text{OH})_6$); e (ii) soluções aquosas de estanitos de metal alcalino como o estanito de sódio ou potássio ($\text{NaSn}(\text{OH})_3$ ou $\text{KSn}(\text{OH})_3$). Cada um dos líquidos deve ser alcalino, tendo um pH preferivelmente na gama de 12 a 14 e mais preferivelmente na gama de 13 a 13,5. Numa concretização preferida, o invento emprega uma solução de tratamento que tem uma concentração mais elevada que mais baixa de iões hidroxilo livres. Adicionalmente, o líquido de tratamento usado na primeira fase de impregnação contém adequadamente estanho (calculado como metal) numa quantidade de 0,01 M a 1,25 M, preferivelmente de 0,04 a 0,4 M.

Para o segundo passo de impregnação do processo em duas fases, o líquido de tratamento usado de acordo com o invento é uma solução aquosa de ácido bórico contendo boro (calculado como o elemento) numa quantidade de 0,1 M a 3,5 M, preferivelmente 1,5 M a 2,5 M. Geralmente é preciso que a solução de tratamento de ácido bórico seja usada a uma temperatura elevada, na gama de 30°C a 100°C, preferivelmente na gama de 50° a 85°C.

No processo de tratamento em uma fase do invento, a suspensão coloidal aquosa estável de óxido de estanho com água de cristalização, estabilizada com um sal de metal alcalino do ácido bórico juntamente com ácido bórico livre (numa forma ionizada ou parcialmente ionizada), com um pH na gama de 4 a 8, preferivelmente na gama de 5 a 7, pode ser preparada fazendo reagir uma solução aquosa de hidroxí-estanato de metal alcalino com ácido bórico, até que o pH da solução esteja na gama de 4 a 8.

Em particular, a suspensão coloidal aquosa pode ser preparada pelas vias seguintes:

(a) adição de ácido bórico a uma solução aquosa de estanato de metal alcalino, que idealmente é feita a temperatura elevada, tipicamente a 65-85°C, sob agitação contínua;



(b) adição do estanato de metal alcalino a uma solução aquosa de ácido bórico, que idealmente é feita a temperatura elevada, tipicamente a 65-85°C, sob agitação contínua, ou

(c) mistura do estanato de metal alcalino com o ácido bórico em água, a temperatura elevada, tipicamente de 65° a 85°C, sob agitação contínua, numa relação tal que a suspensão coloidal final fique na gama correcta de pH.

Em todos os casos, a espécie de estanho (IV) precipitará inicialmente como ácido α -estânico, mas depois de agitação prolongada dá-se a peptização de que resulta um colóide transparente.

A quantidade de ácido bórico usada depende da força inicial do estanato de metal alcalino. A concentração do estanato de metal alcalino estará geralmente na gama de 0,01 a 0,25 M, preferivelmente de 0,1 a 0,2 M e a concentração equivalente de ácido bórico estará geralmente na gama de 0,1 a 3,5 M, preferivelmente 1,0 a 3,0 M.

O material celulósico que é tratado de acordo com o presente invento pode estar na forma de folha, tal como papel, cartolina ou cartão ou na forma de pasta. No caso de material celulósico tal como papel, cartolina ou cartão, no processo em duas fases, a impregnação é efectuada muito comodamente mergulhando ou imergindo simplesmente o material nas soluções de tratamento, ou pulverizando o mesmo com as soluções de tratamento, durante um período de tempo suficiente para dar a captação necessária de cada líquido de tratamento. No processo em uma fase, a manta é posta em contacto com a suspensão coloidal como acima foi definida, por meio de qualquer técnica apropriada tal como imersão, mergulho ou pulverização. No caso da pasta, a pasta é tratada por meio da adição das soluções de tratamento em duas fases, ou por meio da adição da suspensão coloidal tal como acima foi definida para o processo em uma fase. O tratamento da pasta geralmente será realizado durante uma fase de fabrico rotineiro do papel. A manta tratada ou uma manta formada a partir da pasta é depois seca, de modo a formar-se assim um retardador de fogo no corpo do material celulósico.

Como acima se disse, o tratamento de material celulósico de acordo com o invento proporciona um produto que tem propriedades muito melhores de resistência ao fogo quando comparadas com as que são obtidas com qualquer dos líquidos de tratamento isolados.



O presente invento no seu âmbito, o material resistente ao fogo tal como descrito nas reivindicações 10 e 12.

Preferivelmente o material celulósico é tratado de acordo com o presente invento para ter um teor final em estanho, após secagem, na gama de 0,4 a 12,0% em peso, mais preferivelmente de 1,0 a 5,0% em peso, em relação ao peso do material celulósico, e um teor final em boro, após secagem, na gama de 0,4 a 8,0% em peso, mais preferivelmente de 1,0 a 4,0%, em relação ao peso do material celulósico.

O presente invento vai ainda ser descrito em referência aos exemplos seguintes.

Exemplos 1 a 9

Amostras de um refugo com base em papel de forro, com um peso médio de 186 gramas por metro quadrado, foram imersas nas soluções de tratamento como abaixo se descreve:

- a) Uma solução aquosa, a 50°C, contendo 0,1 M, 0,2 M ou 0,3 M em estanato de sódio junto com uma molaridade equivalente de hidróxido de sódio, durante 15 segundos. A seguir à imersão, os papéis foram enxugados para eliminar a humidade superficial em excesso e depois secos.
- b) Uma solução aquosa a 80°C, contendo 1,5 M, 2,0 M ou 2,5 M em ácido bórico, durante 15 segundos. A seguir à imersão, os papéis foram enxugados para eliminar a humidade superficial e depois secos.
- c) Tratamento (a) seguido pelo tratamento (b).

As propriedades retardadoras do fogo foram estimadas usando calorimetria de cone com um fluxo incidente de calor de 70 kW/m². Cinco folhas de papel (10 cm x 10 cm) foram acamadas em conjunto para cada medição de ensaio. O comportamento do fogo foi avaliado usando os parâmetros seguintes:

- a) Tempo até à ignição (segundo)
- b) Taxa de pico de libertação de calor (kW/m²)
- c) Índice de comportamento do fogo (m².segundo/kW).



Os resultados da avaliação calorimétrica de cone são apresentados na seguinte Tabela 1, e são a média de três determinações individuais.

TABELA 1

Exemplo N°	Tratamento	Taxa de pico de libertação de calor (kW.m ²)	Tempo até à ignição	Índice de comportamento de fogo (m ² .s.kW ⁻¹)
Controlo 1	Não tratado	172	6	0.03
Controlo 2	Estanato de sódio (0,1M)	167	6	0.04
Controlo 3	Estanato de sódio (0,2M)	153	2	0.01
Controlo 4	Estanato de sódio (0,3M)	101	3	0.03
Controlo 5	Ácido bórico (1,5M)	126	8	0.06
Controlo 6	Ácido bórico (2,0M)	134	8	0.06
Controlo 7	Ácido bórico (2,5M)	88	8	0.09
Exemplo 1	Estanato de sódio (0,1M) + ácido bórico (1,5M)	67	32	0.48
Exemplo 2	Estanato de sódio (0,1M) + ácido bórico (2,0M)	58	48	0.83
Exemplo 3	Estanato de sódio (0,1M) + ácido bórico (2,5M)	50	62	1.24
Exemplo 4	Estanato de sódio (0,2M) + ácido bórico (1,5M)	52	42	0.81
Exemplo 5	Estanato de sódio (0,2M) + ácido bórico (2,0M)	47	54	1.15
Exemplo 6	Estanato de sódio (0,2M) + ácido bórico (2,5M)	43	63	1.47
Exemplo 7	Estanato de sódio (0,3M) + ácido bórico (1,5M)	43	50	1.16
Exemplo 8	Estanato de sódio (0,3M) + ácido bórico (2,0M)	39	57	1.46
Exemplo 9	Estanato de sódio (0,3M) + ácido bórico (2,5M)	37	64	1.73

Exemplo 10

Uma suspensão coloidal de óxido de estanho (IV) hidratado foi preparada adicionando 155 g de ácido bórico sob agitação a 1 litro de solução quente (75°C) contendo 40 g/l de hidróxi-estanoato de sódio. A suspensão foi usada para tratar um papel de forro à base de refugo branqueado (135 gsm) para conferir ao mesmo propriedades de retardamento do fogo.

O tratamento foi realizado mergulhando amostras do papel na suspensão coloidal que era mantida a uma temperatura de 65°C, durante 2 segundos. A seguir à imersão, o papel foi enxugado para eliminar o excesso de material na superfície e depois seco.

As qualidades retardadoras do fogo foram estimadas usando calorimetria de cone com um fluxo incidente de calor de 70 kW/m². Cinco folhas de papel (10 cm x 10 cm) foram acamadas conjuntamente para cada medição de ensaio. O comportamento do fogo foi avaliado usando os parâmetros seguintes:

- (a) Tempo até à ignição (segundo)
- (b) Taxa de pico da libertação de calor (kW/m²)
- (c) Índice de comportamento do fogo (m².segundo/kW).

Os resultados da avaliação calorimétrica de cone são apresentados na Tabela seguinte e são a média de três determinações individuais.

Tratamento	Taxa de pico da libertação de calor (kW/m ²)	Tempo até à ignição (s)	Índice de comportamento do fogo (m ² .s.kW ⁻¹)
Não tratado	144	3	0,02
Tratado com colóide	36	38	1,06

Lisboa, 16. AGO. 2001

Por ITRI LIMITED
- O AGENTE OFICIAL -
O ADJUNTO



Eng.º ANTÓNIO JOÃO
DA CUNHA FERREIRA
Ag. Of. Pr. Ind.
Rua das Flores, 74-4.º
1200-195 LISBOA



REIVINDICAÇÕES

1. Processo para o tratamento retardador do fogo de materiais celulósicos que compreende os passos de:

(a) (i) impregnar o material celulósico com uma solução alcalina de um estanato ou estanito de metal alcalino;

(a) (ii) impregnar ainda o material celulósico com uma solução aquosa de ácido bórico; ou

(b) impregnar o material celulósico com uma suspensão coloidal aquosa estável de óxido de estanho hidratado, estabilizada com um sal de metal alcalino de ácido bórico e tendo um pH na gama de 4 a 8; e

(c) deixar o material impregnado secar.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, no qual o material celulósico é papel, cartolina, cartão ou pasta.

3. Processo de acordo com as reivindicações 1 ou 2, no qual a solução alcalina do estanato ou estanito de metal alcalino usada no passo (a) (i) tem um pH na gama de 12 a 14.

4. Processo de acordo com a reivindicação 3, no qual a solução alcalina de estanato ou estanito de metal alcalino tem um pH na gama de 13 a 13,5.

5. Processo de acordo com a reivindicação 1, no qual a suspensão coloidal tem um pH na gama de 5 a 7.

6. Processo de acordo com qualquer das reivindicações precedentes, no qual o material celulósico é impregnado de modo a ter um teor final em estanho, após secagem, de 0,4 a 12,0% em peso de estanho, em relação ao peso do material celulósico.

7. Processo de acordo com a reivindicação 6, no qual o material celulósico é impregnado de modo a ter um teor final em estanho, após secagem, de 1,0 a 5,0% em peso de estanho, em relação ao peso do material celulósico.

8. Processo de acordo com qualquer das reivindicações precedentes, no qual o material celulósico é impregnado de modo a ter um teor final em boro, após secagem, de 0,4% a 8,0% em peso de boro, em relação ao peso do material celulósico.

9. Processo de acordo com a reivindicação 8, no qual o material celulósico é impregnado de modo a ter um teor final em boro, após secagem, de 1,0% a 4,0% em peso de boro, em relação ao peso do material celulósico.

10. Material celulósico retardador do fogo que pode ser obtido por meio de um processo de acordo com qualquer das reivindicações precedentes.

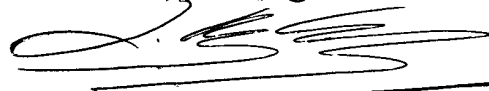
11. Material celulósico retardador do fogo de acordo com a reivindicação 10, que é papel, cartolina ou cartão.

12. Material celulósico retardador do fogo que compreende de 0,4 a 12,0% em peso de estanho em relação ao peso do material celulósico e de 0,4 a 8,0% em peso de boro em relação ao peso do material celulósico, mas que não contém qualquer composto que possa libertar HCl gasoso por aquecimento.

13. Material celulósico retardador do fogo de acordo com a reivindicação 12, que compreende de 1,0 a 5,0% em peso de estanho em relação ao peso do material celulósico e de 1,0 a 4,0% em peso de boro em relação ao peso do material celulósico.

Lisboa, 16. AGO. 2001

Por ITRI LIMITED
- O AGENTE OFICIAL -
O ADJUNTO



Eng.º ANTÓNIO JOÃO
DA CUNHA FERREIRA
Ag. Of. Pr. Ind.
Rua das Flores, 74 - 4.º
1200-195 LISBOA